

République Algérienne Démocratique et Populaire  
Ministère de l'Enseignement Supérieur  
Université de Guelma

Faculté des Mathématiques et de l'Informatique et des Sciences de la Matière  
Département des Sciences de la Matière

Mémoire de fin d'études  
Master



**Spécialité : Physique de la Matière Condensée**

*Présentée par :*

*Kharoubi Ouisssem*

---

---

**Etude de supraconductivité de l'alliage  $Mg_{1-x}Cd_xCNi_3$**

---

---

**Sous la Direction de :**

**Dr. Souadkia Mourad**

**Juin 2022**

*A mes très chers parents*

## *Remerciement*

Tout d'abord, Je remercie الله le tout puissant de nous avoir donné la force et le courage d'établir ce modeste travail.

A l'occasion de la présentation de mon mémoire, au sein du laboratoire LPG, je tiens surtout à exprimer mes sincères remerciements à mon encadreur **M. Souadkia**, docteur à l'université de Guelma, de m'avoir encadré, orienté et conseillé.

Je remercie vivement **K. Zanat** et **B. Bennecer**, professeurs à l'Université de Guelma, et membres du laboratoire « LPG » pour les nombreux conseils et aides pendant tout ce temps.

Je remercie mes amis Safa, Nour Elhouda, et Amina qui ont toujours été là pour moi.

Enfin, Le grand merci sera évidemment pour ma famille : ma mère, ma idole, qui m'a toujours soutenue tout au long de mes études , mon père pour sa gentillesse et son humour, ma petite sœur Chaïma et mon petit frère Mahdi.

Merci à moi-même d'avoir été forte devant tous ceux qui voulaient que je ne sois pas..

## ***Résumé***

Le but de ce travail est d'étudier les propriétés structurales, et supraconductivités d'alliage anti pérovskite  $Mg_{1-x}Cd_xCNi_3$  en fonction de la concentration ( $x$ ) de l'atome de Cd, ( $x = 0.25, 0.50$  et  $0.75$ ) dans la structure cubique simple. Nos calculs ont été effectués par la méthode de pseudo-potential et les ondes planes (PP-PW) implémentée dans le code Abinit qui se base sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) avec l'approximation du gradient généralisée (GGA) pour évaluer le potentiel d'échange et de corrélation, et l'approximation du cristal virtuel (VCA).

Les résultats obtenus à partir de l'étude des propriétés structurales montre que le paramètre de réseau  $a_0$  diminue avec la variation de la concentration de l'atome de Cd de 0 à 0.5 puis augmente de 0.5 à 1. Le module de compressibilité  $B$  adopte un comportement inverse.

Concernant l'étude de la supraconductivité, on a calculé la fonction d'Eliashberg  $\alpha^2F(\omega)$ , et nous avons porté notre attention sur la comparaison entre la DOS et la fonction de Eliashberg.

La constante de couplage électron-phonon  $\lambda$  et la température critique  $T_c$  sont calculés et évalués en fonction de la concentration ( $x$ ) de l'atome de Cd, On a conclu que l'augmentation de  $\lambda$  en fonction de la concentration mène à l'augmentation de  $T_c$ . On remarque aussi que, nos résultats sont en désaccord avec l'expérimentales et ceci à cause de fréquences de phonon négatives trouvés.

Les résultats obtenus sont comparés avec les données théoriques et expérimentales disponibles dans la littérature.

## *Abstract*

This work aims to study the structural and superconducting properties of the alloy depending on the concentration of the atom of Cadmium Cd, using first-principles calculations. Our calculations were performed by the pseudo-potentials method and the density functional theory (DFT) within the generalized gradient approximation (GGA) for the treatment of the exchange and correlation term, and the virtual crystal approximation (VCA).

The results obtained from the study of structural properties shows that the lattice parameter  $a_0$  decreases with increasing Cd atom concentration from 0 to 0.5 and increases from 0.5 to 1 . The calculated bulk modulus  $B$  shows an opposite relation between  $a_0$  and  $B$ .

Concerning the study of superconductivity, we have calculated the Eliashberg function  $\alpha^2F(\omega)$ , and we have focused our attention on the comparison between the phonon density DOS.

The electron-phonon coupling constant  $\lambda$  and the critical temperature  $T_c$  are calculated and evaluated in function of concentration (x) of the Cd atom, It was concluded that the increase of  $\lambda$  as a function of concentration leads to the increase of  $T_c$ . Our results are in disagreement with experimental ones, this is because the negative phonon frequency calculated.

All the obtained results are compared with the theoretical and observed data available in the literature.

## ملخص

الهدف من هذا العمل هو دراسة الخواص البنيوية والموصلية الفائقة للمزيج  $Mg_{1-x}Cd_xCNi_3$  بدلالة التركيز لذرات الكاديوم Cd في صيغته المستقرة على شكل مكعب بسيط. استعملنا طريقة شبه الكمونات في إطار نظرية الكثافة الدالية DFT المدمجة في برنامج الحساب Abinit، وطريقة تقريب البلورة الافتراضية VCA. ولقد استخدمنا أيضا تقريب التدرج المعمم GGA لمعالجة فرق كمون الترابط والتبادل.

أكدت النتائج التي تم الحصول عليها من دراسة الخصائص البنيوية أن معامل الشبكة  $a_0$  يزداد بزيادة التركيز من 0 الى 0.5 ثم يتناقص من 0.5 الى 1 مع وجود علاقة عكسية مع معامل الانضغاطية  $B$ .

فيما يتعلق بدراسة الموصلية الفائقة، قمنا بحساب دالة Eliashberg، وركزنا اهتمامنا على المقارنة دالة الكثافة للفونونات DOS ودالة Eliashberg.

يتم حساب وتقييم ثابت اقتران الإلكترون-فونون  $\lambda$  ودرجة الحرارة الحرجة كدالة للتركيز  $(x)$  لذرة الكاديوم. وقد استنتج أن زيادة  $\lambda$  كدالة للتركيز تؤدي إلى زيادة درجة الحرارة الحرجة. النتائج المحصل عليها غير مطابقة للنتائج العملية و ذلك بسبب قيم الاهتزازات السالبة المحصل عليها في نتائجنا.

قمنا بشرح النتائج المحصل عليها وقارناها مع بعض النتائج الأخرى النظرية والتطبيقية.

## Liste des tableaux

Tableaux	Titres	Pages
<b>5.1</b>	Paramètre du réseau $a_0$ (Å), module de compressibilité B(GPa) et sa dérivée B' des composés : $MgCNi_3$ , $CdCNi_3$ $Mg_{0.75}Cd_{0.25}CNi_3$ , $Mg_{0.5}Cd_{0.5}CNi_3$ , $Mg_{0.25}Cd_{0.75}CNi_3$ .	52
<b>5.2</b>	Température critique $T_c$ , constante de couplage électron-Phonon $\lambda$ , $\omega_{log}(k)$ et $\mu^*$ des composés $MgCNi_3$ , $CdCNi_3$ , $Mg_{0.75}Cd_{0.25}CNi_3$ , $Mg_{0.5}Cd_{0.5}CNi_3$ , $Mg_{0.25}Cd_{0.75}CNi_3$	58

## Liste des figures

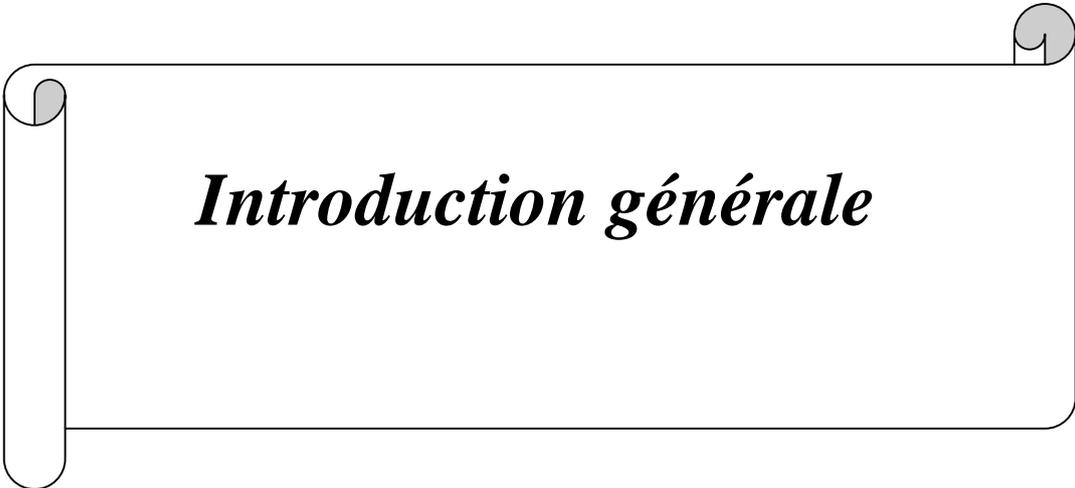
Figures	Titres	Pages
1-1	Espèces minérales pérovskite ( $\text{CaTiO}_3$ ) avec Lev Aleksevich Von Perovski.	6
1-2	Structure cristalline d'une pérovskite typique.	7
1-3	Structure cristalline d'une anti-pérovskite cubique et les constituants élémentaires des anti-pérovskites $\text{X}_3\text{BA}$ connus jusqu'à présent. Les éléments du site X sont affichés en marron. Les éléments de site B et A respectivement en vert et en bleu. Notez que certains éléments peuvent occuper deux positions distinctes dans la structure anti-pérovskite dans des composés défectueux.	8
1-4	Structure cristalline des anti-pérovskites $\text{ACNi}_3$ (A= Mg, Cd).	11
1-5	La première zone de Brillouin de réseau cubique simple ainsi que les points de haute symétrie.	12
3-1	Cycle des calculs SCF pour la résolution des équations de Kohn-Sham.	31
4-1	Illustration schématisant le pseudo-potential de tout-électrons (lignes continues), pseudo-potential (lignes discontinues) et leurs fonctions d'ondes correspondantes.	37
5-1	La variation de l'énergie totale du composé $\text{MgCNi}_3$ en fonction du volume.	48
5-2	La variation de l'énergie totale du composé $\text{Mg}_{0.75}\text{Cd}_{0.25}\text{CNi}_3$ en fonction du volume.	49
5-3	La variation de l'énergie totale du composé, $\text{Mg}_{0.5}\text{Cd}_{0.5}\text{CNi}_3$ en fonction du volume.	49
5-4	La variation de l'énergie totale du composé, $\text{Mg}_{0.25}\text{Cd}_{0.75}\text{CNi}_3$ en fonction du volume.	50

<b>5-5</b>	La variation de l'énergie totale du composé $CdCNi_3$ en fonction du volume	51
<b>5-6</b>	Densité d'états des phonons et la fonction d'Eliashberg en fonction des fréquences du composé $MgCNi_3$ .	54
<b>5-7</b>	Densité d'états des phonons et la fonction d'Eliashberg en fonction des fréquences du composé $Mg_{0.75}Cd_{0.25}CNi_3$	54
<b>5-8</b>	Densité d'états des phonons et la fonction d'Eliashberg en fonction des fréquences du composé $Mg_{0.5}Cd_{0.5}CNi_3$ .	55
<b>5-9</b>	Densité d'états des phonons et la fonction d'Eliashberg en fonction des fréquences du composé, $Mg_{0.25}Cd_{0.75}CNi_3$ .	55
<b>5-10</b>	Densité d'états des phonons et la fonction d'Eliashberg en fonction des fréquences du composé $CdCNi_3$ .	56

# TABLE DES MATIERES

<b>1</b>	<b>INTRODUCTION GENERALE .....</b>	<b>1</b>
1	CHAPITRE 1 : Présentation des matériaux	
1.1	INTRODUCTION .....	5
1.2	STRUCTURE PEROVSKITE .....	5
1.3	LA STRUCTURE ANTI PEROVSKITE .....	8
1.4	PRESENTATION DE L'ALLIAGE : $Mg_{1-x}Cd_xCNi_3$ .....	8
1.4.1	<i>Le Magnésium</i> .....	9
1.4.2	<i>Le Carbone</i> .....	9
1.4.3	<i>Le Nickel</i> .....	9
1.4.4	<i>Le Cadmium</i> .....	9
1.5	LA STRUCTURE CRISTALLOGRAPHIQUE.....	10
1.6	LA ZONE DE BRILLOUIN.....	111
<b>2</b>	<b>CHAPITRE 2 : La supraconductivité.....</b>	<b>13</b>
2.1	INTRODUCTION .....	14
2.2	DEFINITION .....	14
2.3	PROPRIETES MAGNETIQUES .....	14
2.4	LES TYPES DE SUPRACONDUCTEURS.....	15
2.4.1	<i>Type I</i> .....	15
2.4.2	<i>Type II</i> .....	15
2.5	LES THEORIES DE LA SUPRACONDUCTIVITE .....	16
2.5.1	<i>Théorie de Ginzburg-Landau</i> .....	16
2.5.2	<i>Théorie BCS</i> .....	17
2.6	COUPLAGE ELECTRON-PHONON .....	18
2.7	CALCUL AB INITIO ET SUPRACONDUCTIVITE .....	20
<b>3</b>	<b>ChAPITRE 3 : Théorie de la fonctionnelle de la densité.....</b>	<b>21</b>
3.1	INTRODUCTION .....	23
3.2	EQUATION DE SCHRÖDINGER .....	23
3.3	L'APPROXIMATION DE BORN-OPPENHEIMER.....	24
3.4	APPROCHE HARTREE.....	25
3.5	L'APPROXIMATION DE HARTREE-FOCK .....	26
3.6	THEORIE DE LA FONCTIONNELLE DE LA DENSITE (DFT) .....	27
3.6.1	<i>Les théorèmes de Hohenberg et Kohn</i> .....	27
3.6.2	<i>Les formalismes de Kohn- Sham</i> .....	28
3.6.3	<i>L'approximation de la densité locale (LDA)</i> .....	29
3.6.4	<i>L'approximation du gradient généralisé (GGA)</i> .....	30
3.6.5	<i>La résolution des équations de Kohn-Sham</i> .....	30
<b>4</b>	<b>CHAPITRE 4 : L'approche pseudo potontiel et ondes planes .....</b>	<b>31</b>
4.1	INTRODUCTION .....	34
4.2	BASE D'ONDES PLANES .....	34
4.2.1	<i>Théorème de Bloch</i> .....	34
4.2.2	<i>Intégration de la zone de Brillouin et points k</i> .....	35
4.3	L'APPROCHE PSEUDO-POTENTIEL.....	36
4.3.1	<i>Pseudopotentiel a norme conservée</i> .....	388
4.3.1.1	<i>Pseudo potentiel a norme conservée de Vanderbilt</i> .....	39
<b>5</b>	<b>CHAPITRE 5 : Résultats et discussion.....</b>	<b>41</b>
5.1	DETAILS DE CALCUL .....	45
5.2	APPROXIMATION DU CRISTAL VIRTUEL (VCA).....	45

5.3	TEST DE CONVERGENCE EN FONCTION DU NOMBRE DE POINTS SPECIAUX .....	45
5.4	PROPRIETES STRUCTURALES .....	46
5.5	SUPRACONDUCTIVITE ( $T_c$ , $\lambda$ ) .....	53
	Conclusion .....	59



***Introduction générale***

# 1 Introduction générale

La physique des matériaux joue un rôle de plus en plus important dans les applications technologiques, et ce rôle ne fera que progresser dans beaucoup de domaines. La conception et la fabrication de nouveaux matériaux, aux propriétés souvent étonnantes (alliages spéciaux, supraconducteurs, etc.) constitue un domaine très actif de la recherche et de la technologie moderne [1,2]. L'outil de base est la modélisation et la simulation numérique qui sert à guider cette étude de matériaux.

L'objectif de ce travail est l'étude des propriétés structurales et supraconductivité d'alliage  $Mg_{1-x}Cd_xCNi_3$ . L'approche la plus simple est l'approximation du cristal virtuel VCA dans lequel l'alliage réel est représenté par un solide cristallin d'atomes virtuels qui sont donnés par un moyen d'atomes réels [3].

$Mg_{1-x}Cd_xCNi_3$  est de structure anti pérovskite, où l'atome de Ni occupe la position de l'anion de la structure pérovskite, alors que l'atome (C) occupe les positions octaédriques  $XA_6$  et les atomes Mg (Cd) occupent les sommets du cube [4].

Depuis la découverte, en 2001, de la supraconductivité à une température  $T_c \approx 8k$  dans le composé  $MgCNi_3$  [5], l'étude de ces matériaux est devenue un axe de recherche attirant et croissant. Cet intérêt a notamment conduit à la synthèse d'autres composés tels que  $AlCNi_3$ ,  $CdCNi_3$ ,  $InCNi_3$  et  $ZnCNi_3$  [5]. Les pérovskites ont fait l'objet de nombreux travaux, de point de vue théorique, S. Bagci [6] a étudié les propriétés structurales, vibrationnelles et supraconductivité du composé  $CdCNi_3$ , ils ont calculé  $T_c \approx 3.03k$  comparable avec l'expérimental de valeur  $T_c \approx 3.0k$  [7]. Les propriétés supraconductrices de  $MgCNi_3$ , ont été étudiés par A.Y Ignatov et al. [8], ils ont trouvé que  $T_c$  varie de  $7 - 10k$  avec la variation de pseudo potentiel coulombien  $\mu^*$ .

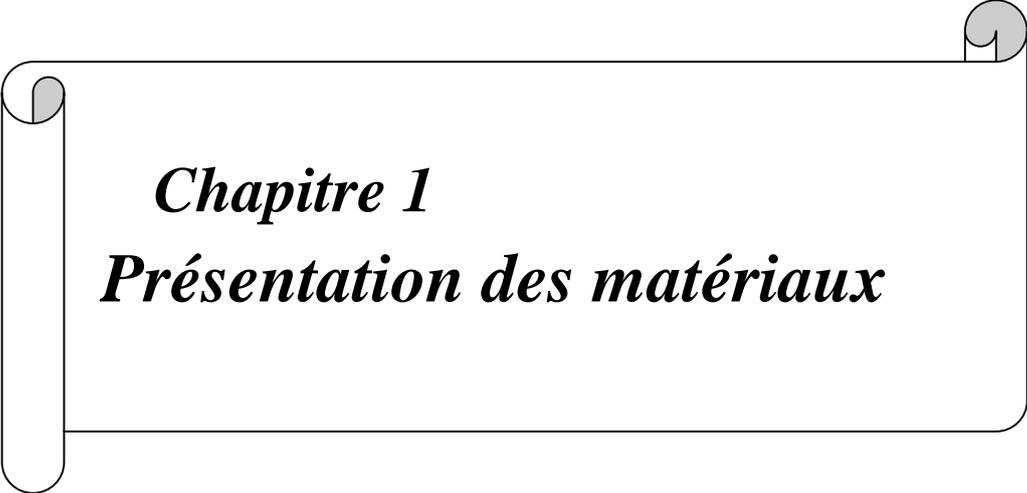
Notre étude est focalisée sur l'effet de la concentration  $x$  de l'atome de Cd sur les propriétés structurales et supraconductrices. Ce travail a été effectué par la méthode de pseudo potentiel [9] et la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [10] implémentées dans le code Abinit [11] et, la méthode de l'approximation du cristal virtuel (VCA).

Ce mémoire est divisé en cinq chapitres. Le chapitre un est consacré à la représentation des matériaux étudiés, le deuxième chapitre décrit les propriétés supraconductivités. Le troisième chapitre est consacré à la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Le quatrième chapitre est la description de la méthode de pseudo potentiel et les ondes planes.

Le dernier chapitre présente les résultats de nos calculs. Finalement, l'ensemble des résultats acquis est résumé dans la conclusion générale.

## Bibliographie

- [1] H. Baaziz. (2006). Etude des propriétés électroniques et structurales des alliages semi-conducteurs Pen ternaire  $Ga_xT_{1-x}P_ySb_zAs_{1-y-z}$ . Thèse de doctorat. Université de Batna.
- [2] P. Arnaud, (2001). « Chimie physique », Edition Dunod, 632.
- [3] J. Mycielsky and A. M. W. Itowski., (1986). Phys. State. Sol. (b) 134 134.
- [4] M. Borowski, (2010). Perovskite: structure, properties, and uses, Nova science publisher.
- [5] He, T., Huang, Q., Ramirez, A. P., Wang, Y, Regan, K. A., Rogado, N., ... & Cava, R. J. (2001). Superconductivity in the non-oxide perovskite MgCNi<sub>3</sub>. Nature, 411(6833), 54-56.
- [6] S. Bagci, S. Duman, H. M. Tutuc and G. P. Srivastava, (2008). Phys, Rev. B78, 17 k 504.
- [7] M. Uehara et al. J. Phys, Soc. Jpn, 76, 034514 (2007).
- [8] Ignatov. A. Y., Savrasov, S. Y., & Tyson, T. A. (2003). Superconductivity near the vibrational-mode instability in MgCNi<sub>3</sub>. Physical Review B, 68(22), 220504.
- [9] Fermi, E. Sopra lo Spostamento per Pressione delle Righe Elevate delle Serie Spettrali. Nuovo Cim 11, 157 (1934).
- [10] Kohn, W., & Sham, L. J. (1965). Self-consistent equations including exchange and correlation effects. Physical review, 140(4A), A1133.
- [11] <https://www.abinit.org/>



***Chapitre 1***  
***Présentation des matériaux***

## **1.1 Introduction**

La pérovskite est l'une des structures les plus fréquemment rencontrées en physique du solide, elle contient la plupart des ions métalliques du tableau périodique avec un nombre important d'anions différents. Ces dernières années, elle a prouvé une importance considérable dans les progrès technologiques, particulièrement par ses propriétés électriques comme la supraconductivité, la pyroélectricité et piézoélectricité, et les propriétés ferroélectriques et diélectriques. Ces propriétés changent d'une pérovskite à une autre selon la structure cristalline et la composition chimique [1].

La pérovskite **cubique**, appelée la pérovskite idéale. Cette classe de matériaux à un grand potentiel pour une variété d'applications de dispositifs en raison de leurs structures cristallines simples et de leurs propriétés uniques et parfois inhabituelles.

## **1.2 Structure pérovskite**

Le terme pérovskite désigne un type structural dérivé de celui de  $\text{CaTiO}_3$  qui a été découvert par le minéralogiste allemand Gustav Rose en 1839 et nommé ainsi à l'honneur du minéralogiste russe Lev Alexeievitch Perovski, la figure (1.1) illustre parfaitement la pérovskite  $\text{CaTiO}_3$  à l'état naturel [2].

Environ 90% des éléments naturels métalliques du tableau périodique sont connus pour être stables dans une structure oxyde de type pérovskite  $\text{ABO}_3$ . Les arrangements atomiques dans cette structure ont été trouvés pour la première fois pour la pérovskite  $\text{CaTiO}_3$ .



Figure 1-1 : Espèces minérales pérovskite ( $\text{CaTiO}_3$ ) avec Lev Aleksevich von peroviski.

La structure pérovskite a la formule générale  $ABO_3$  où A et B sont des cations de taille différente et O est l'anion. Le cation du site A est légèrement plus grand que le cation B.

L'atome B a un numéro de coordination 6 fois et l'atome A un nombre de coordination 12 fois, comme illustré sur la Figure (1.2).

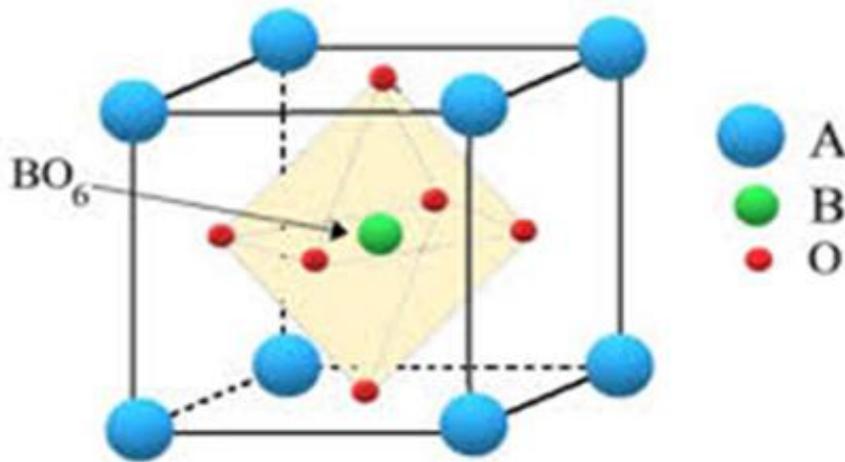


Figure 1-2 : Structure cristalline de type pérovskite.

En général, les cations A bivalents sont coordonnés 12 fois par les anions oxygène et se trouvent dans les coins du cube à la position des coins  $(0, 0, 0)$ . Les cations B tétravalents se trouvent dans l'octaédrique d'oxygène, occupe la position centrale du corps  $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ . Les atomes d'oxygène sont au centre de la face du réseau cubique à la position  $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$ . La structure est généralement visualisée comme un réseau tridimensionnel d'octaèdres  $BO_6$  à coins réguliers [3].



### **1.4.1 Le Magnésium**

Est l'élément chimique de symbole Mg. De numéro atomique 12. Du groupe II-A de tableau de Mendeleïev. Le magnésium est un métal alcalino-terreux, d'aspect argenté ou blanc, il se cristallise dans une structure hexagonale compacte. Sa configuration électronique est :  $[Ne]3s^2$ , il existe dans la nature uniquement sous forme de combinaison avec d'autres éléments, l'élément pur est produit artificiellement [5].

### **1.4.2 Le Carbone**

Est l'élément chimique de symbole C de numéro atomique 6 de groupe IV du tableau de Mendeleïev. Sa configuration électronique est :  $[He][2s^2][2p^2]$ . C'est l'élément de base de toutes les formes de vie connues, non métal. Il présente deux formes cristallines : le graphite, C'est la forme stable à température et pression ambiante de structure cristalline hexagonale et monoplane (Graphene), et de couleur grise. Le diamant, de structure tétraédrique de type diamant est transparent. C'est la forme stable à haute température et haute pression, métastable à température et Pression ambiante [5,6].

### **1.4.3 Le Nickel**

Est l'élément chimique de symbole Ni de numéro atomique 28 de groupe X de tableau de Mendeleïev, c'est un métal de transition de couleur bleu argenté brillant présent en faibles quantités dans la croûte terrestre, de configuration électronique  $[Ar]3d^84s^2$ .

La maille de Nickel est cubique à faces centrées, l'atome de Nickel est paramagnétique et l'état ordinaire est : solide ferromagnétique, il est relativement dur, malléable et ductile pour cela il est utilisé pour fabriquer des nombreux alliages de métaux solides et durables (fer, cuivre et aluminium) [5]

### **1.4.4 Le Cadmium**

Le cadmium est l'élément chimique de symbole Cd de numéro atomique 48 de groupe XII, un métal de couleur blanc bleuâtre il appartient à la famille des métaux de transition, sa configuration électronique est :  $[Kr]4d^{10}5s^2$ , il est relativement rare, mou est très malléable, Son réseau cristallin est hexagonal compact [5].

## 1.5 La structure cristallographique

Les composés  $ACNi_3$  avec  $A = (Mg, Cd)$  sont des anti-pérovskites cristallisent dans une structure cubique simple. Les atomes A occupent les sommets de la maille cubique. Le carbone se trouve au centre de la maille et les atomes de nickel sont situés aux centres des faces de la maille. Ainsi, dans la maille unitaire, l'atome C est entouré par six atomes de Ni pour former une cage octaédrique engendrant un réseau tridimensionnel d'octaèdres Ni<sub>6</sub>.

Les positions atomiques de Wyckoff sont :

$$A : 1a \ (0 \ 0 \ 0)$$

$$C : 1b \ \left( \frac{1}{2} \ \frac{1}{2} \ \frac{1}{2} \right)$$

$$Ni : 3c \ \left( \frac{1}{2} \ \frac{1}{2} \ 0 \right)$$

Le groupe d'espace dans la notation de Hermann-Mauguin est :  $Pm\bar{3}m$ , (N°221).

Le motif cristallographique de l'anti pérovskite  $X_3AB$  contient 5 atomes [7].

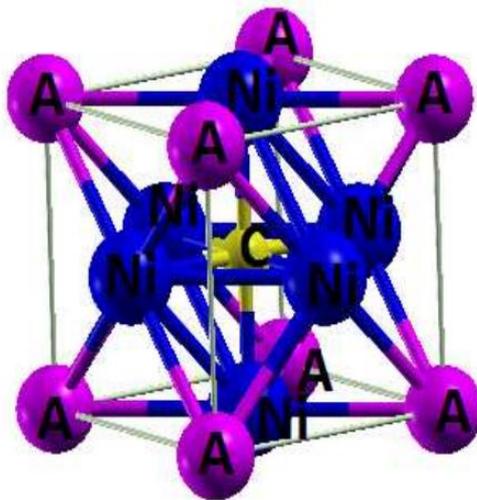


Figure 1-4 : Structure cristalline des anti-pérovskites  $ACNi_3$  ( $A = Mg, Cd$ ).

## 1.6 La zone de Brillouin

La première zone de Brillouin, par définition est la maille primitive de Wigner Seitz du réseau réciproque [8] La particularité de cette maille primitive est le fait qu'elle soit délimitée par l'intersection des plans perpendiculaires aux vecteurs  $G$ . Tous les états propres possibles sont caractérisés par un vecteur d'onde  $k$  dans cette maille. Ainsi, afin d'obtenir les propriétés telles que l'énergie totale. La densité de charge, etc., il est impératif d'intégrer sur les points  $k$  dans la zone de Brillouin [9].

Le réseau réciproque associé à la structure de type pérovskite idéale est cubique simple sa maille élémentaire qui correspond à la première zone de Brillouin est représentée sur la figure (5.1).

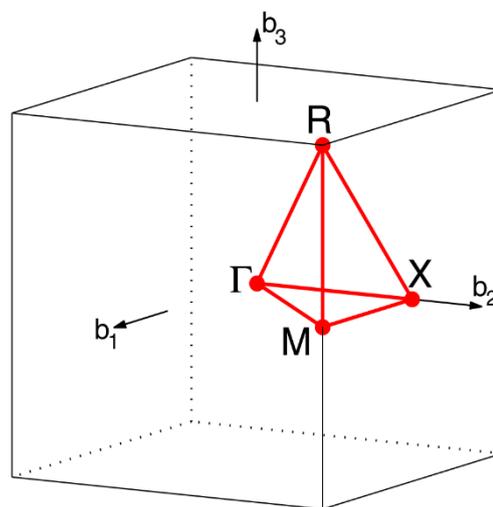


Figure 1.5 : La première zone de Brillouin de réseau cubique simple ainsi que les points de haute symétrie [10].

Les points de haute symétrie sont :

$\Gamma$  : est le centre de la première zone de Brillouin avec les coordonnées  $(0, 0, 0)$ .

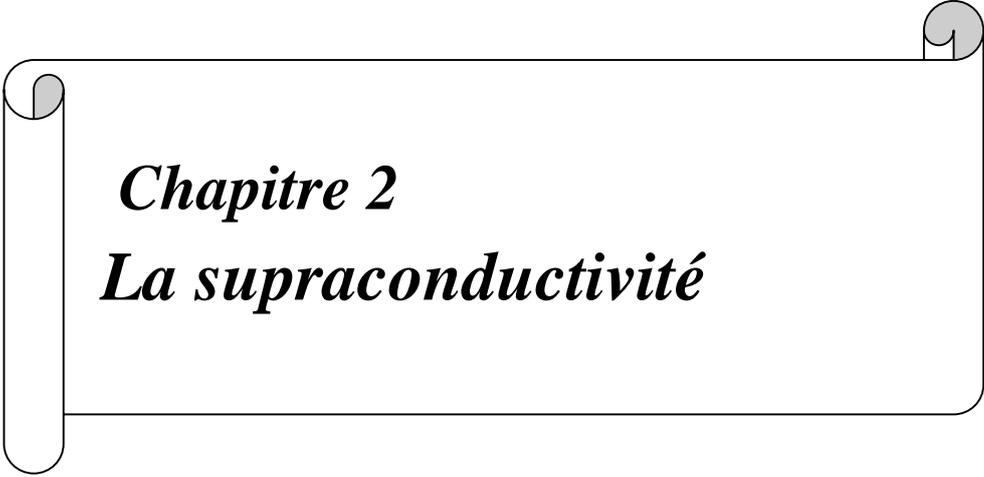
$X$  : de coordonnées  $(0, 1/2, 0)$ .

$M$  : de coordonnées  $(1/2, 1/2, 0)$ .

$R$  : de coordonnées  $(1/2, 1/2, 1/2)$ .

## **Bibliographie**

- [1] Maameri, A. (2011). La structure électronique des pérovskites défectives en atome d'oxygène de type  $M\text{NbO}_{3-x}$  ( $M = \text{Ba}, \text{Sr}$ ) : Calcul de premiers-principes (Doctoral dissertation, Université d'Oran1-Ahmed Ben Bella).
- [2] Said.S. Boukhatachi.F, (2020). Préparation et caractérisations de matériau-oxydes type pérovskites a base de Nickel et Alcalino-terreux, Université Saad Dahlab1 Blida.
- [3] Švarcová, S., Wiik, K., Tolchard, J., Bouwmeester, H. J., & Grande, T. (2008). Structural instability of cubic perovskite  $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ . *Solid State Ionics*, 178(35-36), 1787-1791.
- [4] ZALANI, L. (2016). Etude des propriétés structurales et élastiques du composé anti pérovskite  $\text{GeNCa}_3$  sous pression, mémoire de master. Université 8 Mai1945, Guelma.
- [5] <https://wikipedia.org/wiki/>
- [6] Oghidni, S. (2020). Etude de premier principe des propriétés thermodynamiques d'alliage ternaire  $\text{Sn}_{1-x}\text{Ge}_x\text{C}$ , mémoire de master. Université 8 Mai 1945.
- [7] KADIRI, A. (2021). Etude ab-initio de l'effet de défaut lacunaire et substitutionnel sur la structure électronique de l'anti-pérovskite  $\text{Ca}_3\text{BiP}$ . Thèse de doctorat.
- [8] N.W. Ashcroft N.D. Mermin, (1976). Physique du solide, Édition originale : *Solid State Physics*, Saunders College Publishing.
- [9] B. Moufida, (2016). Etude de propriétés structurale, électronique, électrodynamiques des alliages  $\text{Ag}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Cl}$ ,  $\text{Ag}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Br}$  et  $\text{Ag}_{1-x}\text{Cu}_x\text{I}$ , thèse de doctorat. Université Badji Mokhtar.



*Chapitre 2*  
*La supraconductivité*

## **2.1 Introduction**

En 1911, la supraconductivité a été d'abord observé dans le mercure par le physicien hollandais Heike Kamerlingh Onnes d'université Leiden dont la résistance tombe à zéro en dessous d'une température critique  $T_c \approx 4.25k$  [1]. La supraconductivité n'est pas particulière à quelques métaux. Plus de vingt éléments métalliques peuvent devenir supraconducteurs. Même certains semi-conducteurs peuvent être rendu supraconducteurs dans des conditions adaptées [2].

## **2.2 Définition**

La supraconductivité est la propriété possédée par certains matériaux (de taille macroscopique) qui peuvent conduire le courant électrique sans résistance. De plus, un supraconducteur est parfaitement diamagnétique, puisqu'il exclut tout champs magnétique appliqué pour que à l'intérieur  $B = 0$  (L'effet Meissner) [3]. La supraconductivité est définie par trois paramètres essentiels :

1- La température critique : la supraconductivité n'existe qu'au-dessous d'une certaine température critique  $T_c$ .

2- Le champ magnétique : la supraconductivité n'existe qu'au-dessous d'un certain Champ magnétique critique  $H_c$ .

3- Le courant électrique : la supraconductivité n'existe que si le courant électrique qui parcourt un fil supraconducteur est inférieur à un certain courant critique  $J_c$ . Si le courant dépasse la valeur du « courant critique », l'état supraconducteur est détruit (effet Silsbee) [4].

L'intensité du courant critique est liée à la question de savoir si le champ magnétique produit par le courant dépasse le champ critique à la surface du supraconducteur.

## **2.3 Propriétés magnétiques**

Meissner et Ochsenfeld [5] ont montré qu'un champ magnétique (à condition de ne pas être trop fort) ne peut pas pénétrer à l'intérieur d'un supraconducteur. Donc, un supraconducteur est un matériau parfaitement diamagnétique. Lorsque on applique un champ magnétique  $H$ , un

courant de surface apparaît à la surface du supraconducteur d'intensité nécessaire pour annuler le champ magnétique à l'intérieur de spécimen.

## 2.4 Les types de supraconducteurs

### 2.4.1 Type I

La catégorie des supraconducteurs de type I également appelée « Soft superconductors » est généralement constituée des métaux et de métalloïdes. Ce type des supraconducteurs requière une très basse température pour ralentir les vibrations moléculaires ainsi pour obtenir de la supraconductivité, Ce type est caractérisé par une transition de phase Brutale vers l'état de supraconductivité et un diamagnétisme parfait. En dessous d'un champ critique  $H_c(T)$ , il n'y a pas de pénétration de flux, lorsque le champ appliqué dépasse  $H_c(T)$ , le spécimen dans son entier retourne à l'état normal. Et le champ pénètre parfaitement [2]. Notons qu'il y a des éléments peut être misent en état supraconducteur par l'application des hautes pressions (High pressure technique) ; le supraconducteur avec la température critique la plus élevé « le sulfure à 17 K » est besoin de pression de 930000 Atm pour devenir supraconducteur et 1,6 millions Atm pour atteindre sa température critique.

### 2.4.2 Type II

La catégorie des supraconducteurs de type II « Hard superconductors » est généralement des métaux où des alliages, leur température critique est plus élevée que celle des supraconducteurs de type I, la plus haute température observée s'élève à 138 K. La transition de l'état normal a Supraconducteur est moins brutale, et les supraconducteurs de type II ne sont pas Parfaitement diamagnétiques. Cela est expliqué par l'existence de deux valeurs de champs critique dans ce type des supraconducteurs.

En dessous d'un champ critique plus faible  $H_{c1}(T)$ , le matériau de type II, est supraconducteur, et il n'y a aucune pénétration de flux, lorsque le champ appliqué dépasse un champ critique supérieur  $H_{c2}(T) > H_{c1}(T)$ , le matériau retourne de son état supraconducteur à l'état normal, dans ce cas-là le champ le pénètre parfaitement, Lorsque l'intensité du champ appliqué est située entre  $H_{c2}(T)$  et  $H_{c1}(T)$  le matériau ne repousse plus entièrement le champ

magnétique par l'effet Meissner ; la pénétration du flux est partielle sous forme de lignes de vortex « colonnes », et l'échantillon développe une structure microscopique relativement complexe dans les régions normales et supraconductrices, appelée état mixte [2].

Les champs critiques typiques dans les supraconducteurs de type I sont d'environ  $10^2 G$  bien au-dessous de la température critique. Cependant, dans ce qu'on appelle les supraconducteurs de type II « durs », le champ critique supérieur peut atteindre  $10^5 G$ , ce qui rend les matériaux de type II d'une importance pratique considérable dans la conception d'aimants à champ fort [2].

## **2.5 Les théories de la supraconductivité**

### **2.5.1 Théorie de Ginzburg-Landau**

Ginzburg et Landau [1] ont affirmé que l'état supraconducteur pouvait être caractérisé par un paramètre d'ordre complexe dont le module mesure le degré d'ordre supraconducteur à la position  $r$  au-dessous de la température critique.

Une fois la température du matériau est inférieure à sa température critique ( $T_c$ ), le matériau passe d'un état désordonné à haute température à un état ordonné. Ce qui implique que le paramètre d'ordre est nul au-dessus de  $T_c$  et non nul en dessous de  $T_c$ , ce passage Marque ainsi une brisure de symétrie. La supraconductivité est donc une transition de phase de second ordre.

La théorie dite de Ginzburg-Landau, datant de 1950 est également une théorie phénoménologique. Qui s'appuie sur le postulat de Landau de l'expression de l'énergie libre du système supraconducteur.

La supraconductivité est donc une transition de phase de second ordre. Cette théorie permet de classer les supraconducteurs selon un paramètre  $K$  tel que :

$$K = \frac{\lambda}{\xi} \quad (2.1)$$

$\xi$ : est la longueur de cohérence donnée par :

$$\xi(T) = \xi(0) \sqrt{\frac{T_c}{T_c - T}} \quad (2.2)$$

Et :

$\lambda$  : est profondeur de pénétration donnée par :

$$\lambda(T) = \lambda(0) \sqrt{\frac{T_c}{T_c - T}} \quad (2.3)$$

On distingue deux valeurs de  $K$  :

$K < 1/\sqrt{2}$  : alors le supraconducteur est un supraconducteur de type I

$K > 1/\sqrt{2}$  : alors le supraconducteur est un supraconducteur type II

Par cette théorie, il est possible de retrouver le classement des supraconducteurs, grâce à l'énergie magnétique, et l'énergie électronique, on retrouve ainsi l'énergie de surface et selon son signe on détermine le type du supraconducteur si cette énergie est positive, le supraconducteur est de type I, sinon il est de type II [6].

### 2.5.2 Théorie BCS

C'est une théorie microscopique BCS a été émise en 1957 [7] par John Bardeen, Leon N. Cooper et John Schrieffer (tous trois prix Nobel de physique en 1972) pour expliquer la supraconductivité. Cette théorie explique qu'à très basse température, les électrons s'apparient, en quelque sorte se mettent en couple, (quasi particules). On dit qu'ils forment des paires de Cooper. Cet état ordonné résulte de l'existence d'une attraction entre électrons par l'intermédiaire des vibrations du réseau atomique : un électron de conduction se déplaçant dans le métal provoque sur son passage une déformation locale et momentanée du réseau par l'attraction qu'il exerce sur les ions positifs. Ces ions se déplacent créent un excédent de charge positive. Un deuxième électron sera soumis à cet excédent de charge positive qui a fait écran à la charge négative du premier électron. Comme les électrons circulent beaucoup plus vite que les ions (qui sont nettement plus lourds), le deuxième électron subit l'effet prolongé de la charge positive quand le premier électron est loin de lui. L'interaction entre les deux électrons a donc une grande portée.

Les paires d'électrons ainsi formées se déplacent sans dissipation d'énergie dans le réseau Cristallin. Les électrons sont des fermions, c'est-à-dire des particules qui ne peuvent se trouver au même endroit dans le même état physique. Mais la véritable explication théorique de la Supraconductivité ne permettait pas d'obtenir des températures critiques supérieures à une trentaine de Kelvins (au-delà, l'agitation thermique casse les paires) [8]

## 2.6 Couplage électron-phonon

Au début des années 1950, plusieurs échantillons d'un même élément correspondant à différents isotopes ont été étudiés. Ceci a montré que  $T_c$  et  $H_c$  variaient comme  $1/\sqrt{M}$ , où  $M$  est la masse atomique. Ceci est considéré comme une preuve expérimentale que le réseau cristallin joue un rôle important dans la supraconductivité [8].

Si un électron est placé au centre d'une maille élémentaire d'un cristal cubique. Les ions du réseau vont être attirés vers le centre du cube formé par les ions voisins sous l'influence de l'interaction Coulombienne. L'électron, du fait qu'il est mobile, il reste très peu de temps dans cette position. Par contre, les ions, étant donné leur grande inertie, ils prennent beaucoup plus de temps pour revenir à leur position d'équilibre. Ce qui résulte un excès de charge ionique à la position qu'occupait l'électron. Cette charge positive attire un autre électron vers la position où le premier électron se trouvait. Il y a donc une attraction de deux électrons l'un vers l'autre par l'intermédiaire des déformations du réseau induit par les électrons.

Ce qui est moins évident au centre, c'est que cette interaction peut créer un état lié entre les deux électrons. Nous savons qu'en trois dimensions, une interaction attractive suffisante pour lier deux électrons est nécessaire. C'est l'existence de la surface de Fermi (via le principe de Pauli) qui transforme le problème tridimensionnel en un problème bidimensionnel (sur la surface de Fermi) : alors, des interactions électron-électron extrêmement petites sont suffisantes pour créer un état lié.

Pour les deux électrons, leur fonction d'onde, solution de l'équation de Schrödinger :

$$[H_0(r_1) + H_0(r_2) + U(r_1, r_2)]\psi(r_1, r_2) = E\psi(r_1, r_2) \quad (2.4)$$

Où les états propres de  $H_0$  sont :

$$H_0(r_1)\psi_k(r_1) = |\xi(\hbar\mathbf{k})|\psi_k(r_1) \quad (2.5)$$

Avec

$$\psi_k(r_1) = V^{-1/2}\exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) \quad (2.6)$$

L'état fondamental correspond à un état ne portant pas de courant : l'impulsion du centre de masse de la paire doit être nulle et les deux électrons doivent avoir des vecteurs d'onde égaux et opposés. Pour une force attractive, isotrope, l'état fondamental doit être spatialement

symétrique : la fonction d'onde de spin est donc antisymétrique (  $S = 0, \ell = 0$  ). En développant  $\psi(r_1, r_2)$  en fonction des états propres de  $H_0(r_1) + H_0(r_2)$  ayant ces symétries.

$$\psi(r_1, r_2) = V^{-1} \sum_{\mathbf{k}} b_{\mathbf{k}} \cos(\mathbf{k} \cdot (r_1 - r_2)) |S = 0\rangle \quad (2.7)$$

Où  $|S = 0\rangle = |\downarrow - \uparrow\rangle - |\uparrow - \downarrow\rangle$  est l'état singlet des deux spins. Après substitution dans (2.4), on obtient le système d'équations :

$$2|\xi(\mathbf{k})|b_{\mathbf{k}} + \sum_{\mathbf{k}'} U_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} b_{\mathbf{k}'} = E b_{\mathbf{k}} \quad (2.8)$$

Etudiant l'interaction électron-phonon pour les amplitudes  $b_{\mathbf{k}}$  formant la paire de Cooper amène d'approximer le potentiel d'interaction électron-phonon par une constante :

$$U_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} = -U \text{ Si } |\mathbf{k}| > k_{min} = k_f - \omega_D/v_F \quad (2.9)$$

$$\text{Si } |\mathbf{k}'| < k_{min} = k_f - \omega_D/v_F \quad (2.10)$$

Et zéro dans les autres cas, (  $\omega_D$  est la fréquence de Debye du cristal). En défini l'énergie de liaison comme  $E = -2\Delta$ , l'équation (2.8) donne les amplitudes  $b_{\mathbf{k}}$  :

$$b_{\mathbf{k}} = \frac{1}{2} \frac{UA}{|\xi(\mathbf{k})| + \Delta} \quad (2.11)$$

$$A = \sum_{k_{min} < \mathbf{k} < k_{max}} b_{\mathbf{k}} \quad (2.12)$$

L'équation aux valeurs propres permet de déterminer  $A$ : en sommant les amplitudes  $b_{\mathbf{k}}$ , on élimine  $A$  pour obtenir :

$$1 = \frac{U}{2} \sum_{k_{min} < \mathbf{k} < k_{max}} \frac{1}{|\xi(\mathbf{k})| + \Delta} \approx \frac{n(\epsilon_F)}{2} \ln\left(\frac{\hbar\omega_D}{\Delta}\right) \quad (2.13)$$

$n(\epsilon_F)$  Est la densité d'états au niveau de Fermi. Remplaçant la somme sur les  $\mathbf{k}$  par une intégrale sur une tranche  $\pm \hbar\omega_D$  au voisinage du niveau de Fermi, et utilisant la linéarisation du spectre des quasi-particules qui remplace un problème tridimensionnel en un problème

bidimensionnel (simplification) puisque les vecteurs d'onde restent à la surface de la sphère de Fermi. Ceci stabilise les états liés qui dépendent de façon logarithmique du potentiel  $U$ .

L'énergie de liaison de la paire est alors,

$$E = 2\Delta = 2\hbar\omega_D \exp \frac{-2}{n(\epsilon_F)U} \quad (2.14)$$

En pratique, la température critique est de 10 à 100 fois inférieure à l'énergie de Debye. La température élargit la surface de Fermi, ce qui réduit l'énergie de liaison des paires de Cooper qui disparaissent à  $T_c$ . En ce sens, nous pouvons clairement voir que les paires de Cooper n'existent pas au-dessus de  $T_c$ , mais apparaissent collectivement en dessous de  $T_c$ , et leur nombre augmente avec la température décroissante.

## 2.7 Calcul ab initio et supraconductivité

Le calcul des propriétés supraconductivités est obtenu à partir de la matrice des éléments de couplage électron-phonon [9] :

$$g_{q,v}(k, m, n) = \sqrt{\frac{\hbar}{2\omega_{q,v}}} \langle \psi_{k+q,m} | \delta V_{eff}(q) | \psi_{k,n} \rangle \quad (2.15)$$

Afin de traiter l'interaction électron-phonon, on construit la fonction d'ELiashberg à partir de la matrice  $g_q(k)$ .

$$\alpha^2 F(\omega) = \frac{1}{N(E_F)} \sum_{m,n} \sum_{q,v} \delta(\omega - \omega_{q,v}) \sum_k |g_{q,v}(k, m, n)|^2 \delta(\epsilon_{k,n} - E_F) \delta(\epsilon_{k+q,m} - E_F - \hbar\omega_{q,v}) \quad (2.16)$$

$n(E_F)$  Est la densité électronique au niveau de Fermi.  $\delta$  Est la double fonction, résulte de la conservation de l'énergie.

On aboutit la constante de couplage électron-phonon à partir de la fonction d'ELiashberg :

$$\lambda = 2 \int \frac{\alpha^2 F(\omega)}{\omega} d\omega \quad (2.17)$$

Et comme dernière étape, on détermine la température critique  $T_c$  par la formule de McMillan [10] :

$$T_c = \frac{\hbar\omega_{log}}{1.2K_B} \exp \left[ \frac{-1.04(1+\lambda)}{\lambda - u^*(1+0.62\lambda)} \right] \quad (2.18)$$

Et :

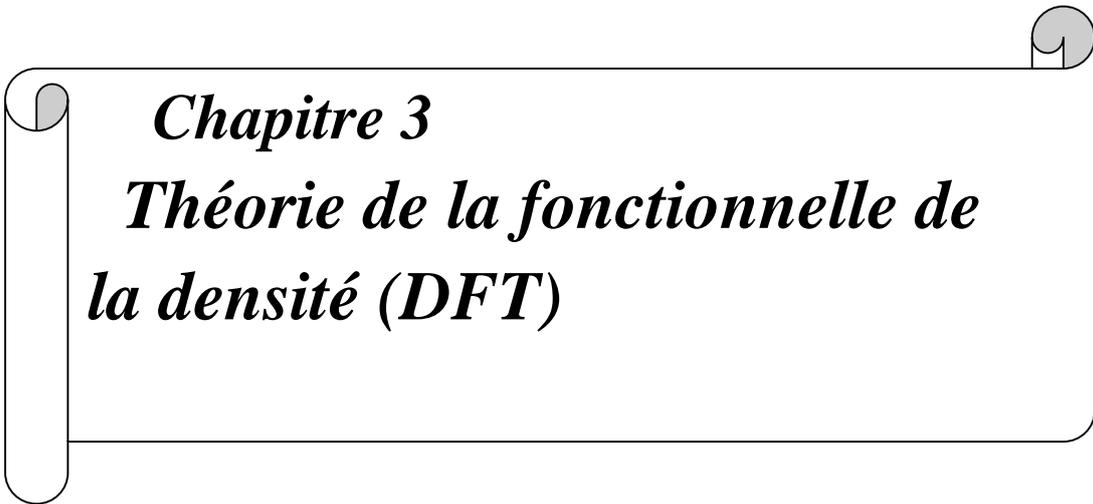
$$\omega_{ln} = \exp \left( \frac{1}{\lambda} \sum_{qj} \lambda_{qj} \ln \omega_{qj} \right) \quad (2.19)$$

Avec :

$u^*$  Représente le paramètre de répulsion coulombienne.

## **Bibliographie**

- [1] Laurent-P., L., Magnétisme et supraconductivité, CNRS éditions, 480.
- [2] Niel W. Ashcroft and N. David Mermin. (1976). Solid State Physics. Saunders College Publishing.
- [3] <https://www.techno-Effet.Meissner/>
- [4] Fisher, H. (2014). First-principles investigation of electron-phonon interactions in novel superconductors, these de doctorat. Oxford University, UK).
- [5] Meissner, W., & Ochsenfeld, R. (1933). A new effect when superconductivity occurs. natural sciences, 21(44), 787-788.
- [6] BELMARES, B. (2018). Supraconductivité et couplage électron-phonon des composés LaX (X= S, Se et Te) sous pression.
- [7] Bardeen, J., Cooper, L. N., & Schrieffer, J. R. (1957). Theory of superconductivity. Physical review, 108(5), 1175.
- [8] F. Giustino. (2007). Electron-phonon interactions forme First Principles. Département of Materials, Université of Oxford, 1-68.
- [9] Philip B. Allen, Božidar Mitrović, *Theory of Superconducting T<sub>c</sub>*, Elsevier (1983) isbn: 9780126077377
- [10] McMillan, W. L. (1968). Transition temperature of strong-coupled superconductors. Physical Review, 167(2), 331.



*Chapitre 3*  
*Théorie de la fonctionnelle de*  
*la densité (DFT)*

### 3.1 Introduction

Il existe différentes méthodes qui permettent d'étudier les propriétés physiques des matériaux, les méthodes empiriques, les méthodes semi-empirique, et les méthodes de premier principe. Ces méthodes sont connues au nom des calculs ab initio, la majorité de ces ab initio est basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité qui a trouvé ses origines dans le modèle développé par Llewellyn Thomas et Enrico Fermi à la fin des années 1920 [1, 2].

### 3.2 Equation de Schrödinger

On cherche à modéliser un ensemble de noyaux et d'électrons en interaction. On sait que tout état stationnaire d'un système quantique est décrit par une fonction d'onde  $\psi$ , qui est fonction propre de l'équation de Schrödinger indépendante du temps [3] :

$$H\psi(\vec{r}_i, \vec{R}_k) = E\psi(\vec{r}_i, \vec{R}_k) \quad (3.1)$$

Où :

$E$  est l'énergie totale du système et  $\psi(\vec{r}_i, \vec{R}_k)$  est la fonction d'onde, et  $H$  l'hamiltonien de système  $\{n \text{ noyaux} + N \text{ électrons}\}$ ,  $r_i$  représente les coordonnées des électrons et  $R_k$  sont les coordonnées des noyaux.  $H$  est l'opérateur hamiltonien comprend toutes les formes d'énergie :

$$H = T_e + T_N + T_{ee} + T_{NN} + T_{eN} \quad (3.2)$$

Avec :

$T_e$  Terme d'énergie cinétique des électrons.

$$T_e = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i^n \Delta_i \quad (3.3)$$

$T_N$  Terme d'énergie cinétique des noyaux.

$$T_n = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_k^N \Delta_k \quad (3.4)$$

$T_{ee}$  Terme d'interaction électrons-électrons.

$$T_{ee} = \frac{1}{2} \sum_i^n \cdot \sum_{i \neq j}^n \frac{e^2}{4\epsilon_0 r_{ij}} \quad (3.5)$$

$T_{NN}$  Terme d'interaction noyaux-noyaux.

$$T_{NN} = \frac{1}{2} \sum_K^N \cdot \sum_l^N \frac{e^2 Z_k Z_l}{4 \epsilon_0 R_{kl}} \quad (3.6)$$

$T_{eN}$  Terme d'interaction électrons-noyaux.

$$T_{eN} = \frac{1}{2} \sum_i^n \cdot \sum_k^N \frac{e^2 Z_k}{4 \epsilon_0 R_{ik}} \quad (3.7)$$

Dans la suite, on utilisera les unités atomiques  $m_e = e = \hbar = 1$

Evidemment, l'équation de Schrödinger ne peut pas être soluble analytiquement. Cela revient non seulement à des difficultés techniques de calcul, mais également à une impossibilité de faire, car la mécanique quantique ne dispose aucune méthode afin de résoudre des problèmes impliquant un grand nombre de particules, (pour un solide le nombre de particule est de l'ordre de  $10^{24}$ ) Pour trouver une solution de l'équation de Schrödinger on doit faire des approximations.

### 3.3 L'approximation de Born-Oppenheimer

L'approximation de Born-Oppenheimer est la première approximation utilisée pour simplifier la résolution de l'équation de Schrödinger des systèmes complexes [4] elle consiste que la dynamique des électrons et des noyaux peut être découplée en négligeant l'énergie cinétique  $T_n$  des noyaux et l'énergie potentielle noyaux-noyaux  $V_{nn}$  devient comme une constante, Cette approximation se justifie par le rapport de masse entre les noyaux et les électrons. L'équation à résoudre s'écrit alors :

$$H = H_e + V_{nn} \quad (3.8)$$

Tel que :

$$H_e = T_e + V_{ee} + V_{ne} \quad (3.9)$$

Et avec :

$$H_e = -\frac{1}{2} \sum_i^n \Delta_i - \sum_i^n \cdot \sum_k^N \frac{Z_k}{r_{ik}} + \frac{1}{2} \sum_i^n \cdot \sum_{i \neq j}^n \frac{1}{r_{ij}} \quad (3.10)$$

Donc :

$$H_e = -\frac{1}{2} \sum_i^n \Delta_i - \sum_i^n \cdot \sum_k^N \frac{Z_k}{r_{ik}} + \frac{1}{2} \sum_i^n \cdot \sum_{i \neq j}^n \frac{1}{r_{ij}} - \left[ \frac{1}{2M} \sum_k^N \Delta_i = cst \right] \quad (3.11)$$

$H_e$  Est l'hamiltonien électronique, notre problème est réduit à la recherche des valeurs et des fonctions propres électroniques uniquement, c'est-à-dire résoudre l'équation :

$$H_e \psi = E \psi \quad (3.12)$$

Les fonctions propres ainsi obtenues conduisent directement à celles du système :

$$\psi_{sys}(r, R) = \chi(R) \varphi(r, R) \quad (3.13)$$

Où  $\chi(R)$  est la fonction d'onde des noyaux et  $\varphi(r, R)$  est la fonction d'onde des électrons avec les noyaux fixes dans la position  $R$ . La position des noyaux devient un paramètre et l'équation de Schrödinger est résolue pour un ensemble de positions fixes des noyaux. L'énergie du système est :

$$E_{sys} = E_e + V_{NN} \quad (3.14)$$

L'équation  $H_e \psi = E \psi$  obtenue représente un problème à N corps dont la résolution rigoureuse ne peut pas être obtenue analytiquement sauf dans les cas très simples comme celui de l'atome d'hydrogène, pour le faire dans le cas le plus général, il faut introduire une autre approximation dite de Hartree [5] et de Hartree-Fock [6].

### 3.4 Approche Hartree

L'approximation introduite par Hartree [5] en 1928, consiste à substituer le système à  $N_e$  électrons en interaction par un système à  $N_e$  électrons indépendants, où chaque électron évolue dans le potentiel effectif  $V_{Hartree}$  généré par les noyaux et les autres électrons (champ moyen)

$$V_{Haertre} = \sum_J \int dr' \psi_j(r) \psi_j^* \frac{1}{|r'-r|} \quad (3.15)$$

La fonction d'onde électronique du système est alors le produit direct des fonctions d'onde mono-électroniques et l'énergie de ce système égale à la somme des énergies de tous les électrons [5].

$$\psi_e(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = \psi_1(\vec{r}_1) \psi_2(\vec{r}_2), \dots \psi_N(\vec{r}_N) \quad (3.16)$$

$$E = E_e = E_1 + E_2 + E_3 + \dots E_N \quad (3.17)$$

Mais, la méthode de Hartree ne fournit pas en général de bons résultats car elle ne tient pas compte du principe de Pauli. Ce défaut est corrigé dans la méthode de Hartree-Fock.

### 3.5 L'approximation de Hartree-Fock

La fonction d'onde totale dans l'approximation de Hartree, doit être antisymétrique par rapport à l'échange de deux particules quelconques. Pour corriger ce défaut, Fock [6], a proposé d'appliquer le principe d'exclusion de Pauli, donc la fonction d'onde électronique s'écrit sous la forme d'un déterminant de Slater [7].

$$\psi_e = \psi_e(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{pmatrix} \psi_1(\vec{r}_1) & \psi_1(\vec{r}_2) & \dots & \psi_1(\vec{r}_N) \\ \psi_2(\vec{r}_1) & \psi_2(\vec{r}_2) & \dots & \psi_2(\vec{r}_N) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \psi_N(\vec{r}_1) & \dots & \dots & \psi_N(\vec{r}_N) \end{pmatrix} \quad (3.18)$$

Où  $\frac{1}{\sqrt{N!}}$  est la constante de normalisation. Le système d'équations (3.18) se résout de manière auto cohérente dans la mesure où le potentiel dépend des fonctions d'onde. Cette approximation conduit à des bons résultats notamment en physique moléculaire, mais dans le cas des systèmes étendus comme le solide reste difficile. Les équations de Hartree-Fock s'écrivent [6] :

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 \psi_i(r) + U_i(r)\psi_i(r) + V_i(r)\psi_i(r) - \sum_j \int dr' \frac{e^2}{|r-r'|} \psi_i(r')\psi_j(r')\psi_j(r)\delta_{ij} = \varepsilon_i\psi_i(r) \quad (3.19)$$

Le dernier terme au membre de gauche de (3.19) est le terme de Fock ou terme d'échange.

### 3.6 Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

La DFT est une méthode de décrire l'état fondamental de la matière, non plus par la fonction d'onde de N électrons, mais en considérant la densité électronique de ces électrons. Cela réduit considérablement le temps de calcul et permet d'étudier de grands systèmes.

#### 3.6.1 Les théorèmes de Hohenberg et Kohn

La DFT s'articule autour des deux théorèmes démontrés par Hohenberg et Kohn [8] et qui s'énoncent comme suit :

❖ **Théorème 1** :

L'énergie de l'état fondamental d'un système à plusieurs électrons dans un potentiel externe  $V_{ext}(r)$  est une fonctionnelle unique de la densité électronique  $\rho(r)$ . Donc, l'énergie fondamentale d'un système peut s'écrire :

$$E[\rho(r)] = F_{HK}[\rho(r)] + \int V_{ext}(r)\rho(r)dr \quad (3.20)$$

Où  $\rho(r)$  est la densité électronique et  $F_{HK}[\rho(r)]$  est une fonctionnelle universelle de la densité électronique dite fonctionnelle de Hohenberg-Kohn, et ne dépend pas du potentiel externe qui agit sur le système. Cette fonctionnelle n'est pas connue de manière exacte. Le terme  $\int V_{ext}(r)\rho(r)dr$  représente l'interaction électrons-noyaux.

❖ **Théorème 2** :

La fonctionnelle  $E[\rho(r)]$  atteint son minimum selon les variations de  $\rho(r)$  quand la densité atteint la valeur de l'état fondamental :

$$E_0 = \min E[\rho(r)] \quad (3.21)$$

La valeur minimale de  $E[\rho(r)]$  est l'énergie de l'état fondamental. La densité qui conduit à cette énergie est la densité exacte de l'état fondamental. Pour l'instant, nous avons juste qu'une fonctionnelle  $E[\rho(r)]$  existe, mais nous n'avons aucun renseignement concernant sa forme exacte. Les théorèmes de Hohenberg Kohn ont donc juste permis de voir le problème sous un autre angle, mais ne donnent pas de méthode explicite de résolution. L'approche de Kohn-Sham [9] va reprendre ces idées et reformuler la théorie sous une forme permettant d'envisager certaines approximations.

### **3.6.2 Les formalismes de Kohn- Sham**

L'approche proposée par Kohn et Sham [9] est constituée de deux approximations permettant de transformer les théorèmes de Hohenberg-Kohn en une théorie exploitable d'un point de vue pratique Première approximation : transformation du système réel interactif en un système fictif non interactif dans ce cas la densité est obtenue en minimisant la fonctionnelle :

$$E_{veff}[\rho] = T_0[\rho] + \int dr V_{eff}(r)\rho(r) \quad (3.22)$$

Où :  $T_0[\rho]$  l'énergie cinétique des électrons sans interaction  $V_{eff}(r)$  : le potentiel effectif de Kohn-Sham comme ce sont des électrons indépendants, nous pouvons simplement résoudre l'équation de Schrödinger a une particule [9] :

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{eff}(r) \right] \psi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \psi_i(\mathbf{r}) \quad (3.23)$$

La densité  $\rho$  minimise la fonctionnelle (3.22) ce qui implique :

$$\frac{\delta T_0[\rho]}{\delta(r)} + V_{eff}(r) - \mu_{eff}(r) = 0 \quad (3.24)$$

Nous récrivons maintenant la fonctionnelle d'énergie des électrons en interaction comme :

$$E_v[\rho] = T_0[\rho] + \int dr V(r)\rho(r) + \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0} \int dr dr' \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} + E_{xc} \quad (3.25)$$

$$= T_0[\rho] + \int dr [V(r) + \frac{1}{2} V_H[\rho(r)]]\rho(r) + E_{xc}(\rho) \quad (3.26)$$

La fonctionnelle  $E_{xc}[\rho]$  est appelée énergie d'échange et de corrélation. Ce terme contient toutes les différences entre le système fictif non interactif et le système réel interactif

[ . e :  $[E_{xc}(\rho)] = T[\rho(r)] - T_s[\rho(r)] + V_{ee}[\rho(r)] - V_H[\rho(r)]$  La densité  $\rho$  minimise aussi la fonctionnelle (3.26) ce qui implique :

$$\frac{\delta T_0[\rho]}{\delta(r)} + V(r) + V_H[\rho(r)] + \frac{\delta E_{xc}}{\delta\rho(r)} - \mu = 0 \quad (3.27)$$

En éliminant le terme  $\frac{\delta T_0[\rho]}{\delta(r)}$  entre les équations (3.26) et (3.24), nous trouvons :

$$V_{eff}(r) = V(r) + V_H[\rho(r)] + V_{xc}[\rho(r)] \quad (3.28)$$

Tel que :  $V_{xc}[\rho(r)] = \frac{\delta E_{xc}(\rho)}{\delta\rho(r)}$  Les équations (3.23) et (3.28) sont les équations de Kohn-Sham. Elles doivent être résolues de façon auto-cohérente car le potentiel  $V_{eff}$  qui permet de calculer la densité dépend lui-même de la densité. Avec ces équations, le problème consistant à déterminer la densité (et l'énergie) dans l'état fondamental pour un système de N particules est remplacé par un ensemble équivalent d'équations auto-cohérentes à une particule. De plus, pour que la DFT devient utilisable, on a besoin de passer par des équations pour connaître  $E_{xc}[\rho(r)]$ .

### 3.6.3 L'approximation de la densité locale (LDA)

L'approximation de la densité local (LDA) [10] est l'approximation la plus simple pour exprimer l'énergie d'échange et de corrélation :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \rho(r)\epsilon_{xc} \rho d^3r \quad (3.29)$$

Où  $E_{xc}^{LDA}$  est l'énergie d'échange et de corrélation d'une particule d'un gaz d'électrons homogène.  $\rho(r)$  est la densité.

Avec :

$$E_{xc}[\rho(r)] = E_x[\rho(r)] + E_c[\rho(r)] \quad (3.30)$$

Tel que :  $E_x[\rho(r)]$  représente l'énergie d'échange et  $E_c[\rho(r)]$  l'énergie de corrélation. Et le potentiel d'échange et de corrélation s'écrit :

$$V_{xc}^{LDA}(r) = \frac{\delta E[\rho]_{xc}^{LDA}}{\delta \rho(r)} = \varepsilon_{xc}(\rho) + \rho(r) \frac{\delta \varepsilon_{xc}}{\delta \rho} \quad (3.31)$$

$$V_{xc}^{LDA}(r) = \frac{\delta E[\rho]_{xc}^{LDA}}{\delta \rho(r)} = \varepsilon_{xc}(\rho) + \rho(r) \frac{\delta \varepsilon_{xc}}{\delta \rho} \quad (3.32)$$

### **3.6.4 L'approximation du gradient généralisé (GGA)**

Pour aller au-delà de la LDA, on peut considérer un terme d'échange et de corrélation prenant en compte le gradient de la densité en  $r$ . C'est ce qu'on appelle l'approximation du gradient généralisé (GGA) [11] la fonctionnelle d'échange et de corrélation s'exprime alors à partir d'une fonction de la densité d'électron en  $(r)$ , et du gradient [12]

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(r)] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r}), \nabla \rho(\vec{r})] d^3\vec{r} \quad (3.33)$$

$\nabla \rho(\vec{r})$  : exprime le gradient de la densité électronique.

### **3.6.5 La résolution des équations de Kohn-Sham**

La résolution des équations de Kohn-Sham doit être résolue d'une façon itérative dans un processus de cycle auto-cohérent. Les orbitales de Kohn-Sham peuvent être écrites sous la forme :

$$\psi_\lambda = \sum C_{\lambda a} \psi_a(r) \quad (3.34)$$

$\psi_\lambda(r)$  : les fonctions de bases

$C_{\lambda x}$  : les coefficients de développement

On commence par construire une densité de charge de départ, trouver le potentiel, résoudre les équations de Kohn-Sham, mixer la charge obtenue et la charge de départ pour construire une nouvelle charge de départ. Le calcul se répète jusqu'à la vérification d'un certain critère de convergence. Le cycle est illustré dans la figure (3.1).

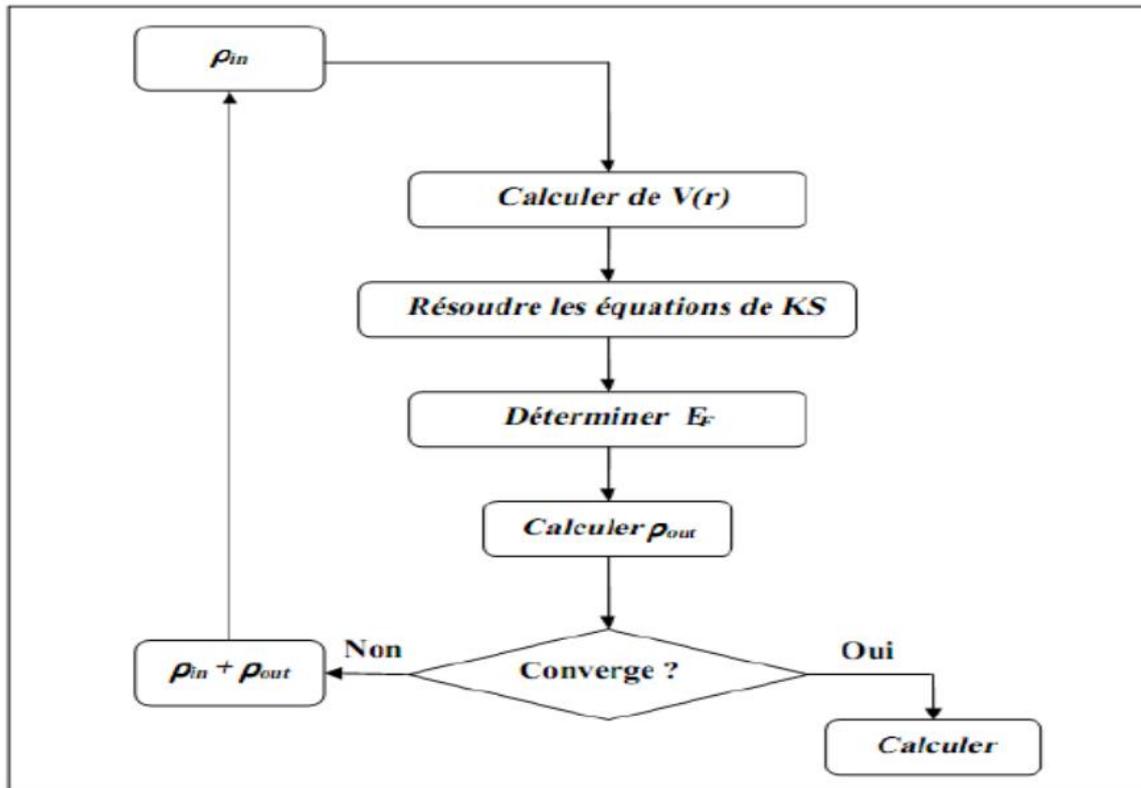
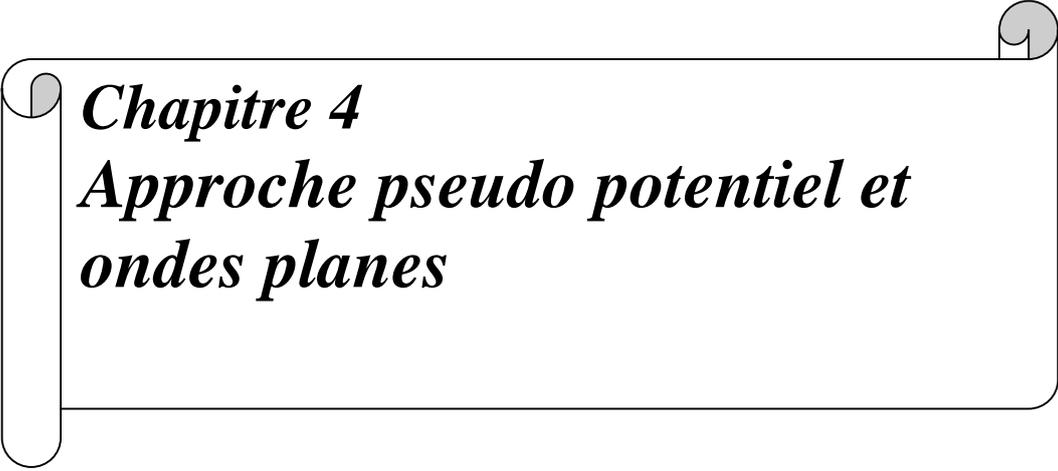


Figure 3-1: Cycle des calculs SCF pour la résolution des équations de Kohn-Sham.

## **Bibliographie**

- [1] Thomas, L. H. (1927, January). The calculation of atomic fields. In *Mathematical proceedings of the Cambridge philosophical society* (Vol. 23, No. 5, pp. 542-548). Cambridge University Press.
- [2] Fermi, E. (1927). Statistical method to determine some properties of atoms. *Rend. Accad. Naz. Lincei*, 6(602-607), 5.
- [3] Richard, N. (2001). Actinides et terres rares sous pression : approche pseudopotentiel  
Thèse de doctoral, Université de Marne-la-Vallée.
- [4] Born, M., & Oppenheimer, J. R. (1927). On the quantum theory of molecules. Collection of articles for a multimedia electronic educational and methodological complex in the discipline "physics of the atom and atomic phenomena". Ed. Shundalov MB; BSU, Faculty of Physics. 389.
- [5] Hartree, D. R. (1928, January). The wave mechanics of an atom with a non-Coulomb central field. Part I. Theory and methods. In *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society* (Vol. 24, No. 1, pp. 89-110). Cambridge university press.
- [6] Fock, V. (1930). Self-consistent field with exchange for sodium. *magazine for physics*, 62(11), 795-805.
- [7] Slater, J. C. (1951). A simplification of the Hartree-Fock method. *Physical review*, 81(3), 385.
- [8] Hohenberg, P., & Kohn, W. J. P. R. (1964). Density functional theory (DFT). *Phys. Rev*, 136, B864.
- [9] Kohn, W., & Sham, L. J. (1965). Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Physical review*, 140(4A), A1133.
- [10] Ceperley, D. M., & Alder, B. J. (1980). Ground state of the electron gas by a stochastic method. *Physical review letters*, 45(7), 566.
- [11] Perdew, J. P., Burke, K., & Ernzerhof, M. (1996). Generalized gradient approximation made simple. *Physical review letters*, 77(18), 3865.



***Chapitre 4***  
***Approche pseudo potentiel et***  
***ondes planes***

## 4.1 Introduction

L'accroissement de la puissance informatique et le développement d'algorithmes de plus en plus performants ont contribué à l'évolution des techniques de modélisation et l'étude des propriétés des matériaux par la mise en œuvre de différentes approximations de la DFT dans son application numérique, ils se séparent en deux branches : les méthodes dites : tous électrons et les méthodes pseudo potentiels. Ces dernières méthodes intégrées dans des codes telles que CASTEP [1], SIESTA [2], ABINIT [3], VASP [4].

Dans ce chapitre, nous présentons la méthode utilisée dans ce mémoire pour résoudre les équations de Kohn-Sham, celle-ci est basée sur l'approche pseudo potentiel et les ondes planes comme base d'expansion pour la fonction d'onde, implémentés dans le code Abinit

## 4.2 Base d'ondes planes

### 4.2.1 Théorème de Bloch

Le théorème de Bloch [5] stipule que dans le cadre du cristal parfait infini c'est-à-dire, à 0K, les atomes sont arrangés de façon parfaitement périodique. Que les solutions de l'équation de Schrödinger pour un potentiel périodique puissent être mises sous la forme d'un produit d'une onde plane par une fonction  $f_i(\vec{r})$  qui a la périodicité du réseau cristallin :

$$\psi_i(\vec{r}) = f_i(\vec{r}) e^{(i\vec{k}\vec{r})} \quad (4.1)$$

$r$  : Est le vecteur du réseau direct

$k$  : Est un vecteur d'onde de l'espace réciproque

$i$  : Indice de bande

Notant que le potentiel périodique est :

$$V(\vec{r}) = V(\vec{r} + \vec{R}) \quad (4.2)$$

Et  $f_i(\vec{r})$  la fonction d'onde dans un solide périodique peut être écrite, en fonction des vecteurs de l'espace réciproque comme suit :

$$f_i(\vec{r}) = \sum_G C_G(\vec{k}) e^{i\vec{G}\vec{r}} \quad (4.3)$$

En combinant les équations (4.1) et (4.3) on peut obtenir la fonction d'onde mono particule écrite comme une somme d'ondes planes :

$$\psi_i(\vec{r}) = \sum_G C_G(\vec{k}) \exp(i(\vec{k} + \vec{G})\vec{r}) \quad (4.4)$$

D'après Le théorème de Bloch, c'est à dire au lieu de résoudre sur l'espace entier (cristal de dimensions presque infinies), il peut être résolu dans une maille élémentaire du cristal infini (en fait il s'agit de la première zone de Brillouin). Car On sait que, théoriquement, la description de la fonction d'onde mono-particule nécessite un nombre infini d'ondes planes. Néanmoins, en pratique, ce nombre est limité par une énergie de coupure notée  $E_{cut}$ . Cette énergie permet de limiter la base aux ondes planes c'est à dire on se limitant aux ondes planes ayant une énergie cinétique inférieurs à  $E_{cut}$  dont le vecteur  $\vec{k} + \vec{G}$  vérifie :

$$\frac{\hbar^2}{2m} |\vec{G} + \vec{k}|^2 \leq E_{cut} \quad (4.5)$$

Ou  $\vec{G} \cdot \vec{R} = 2\pi m$  m est entier

Plus  $E_{cut}$  est élevé, plus la base d'ondes est étendue mais plus le temps de calcul est important cependant, La qualité du calcul dépend énormément de cette énergie de coupure, pour cela on doit trouver un compromis entre la valeur de  $E_{cut}$  utilisée et le temps de calcul pour lequel l'énergie totale converge en effectuant des études de convergence de l'énergie totale en fonction de  $E_{cut}$ .

#### **4.2.2 Intégration de la zone de Brillouin et points k**

La détermination des divers propriétés physiques tel que l'énergie totale requière un calcul intégral sur la zone de Brillouin (BZ). Pour une intégration précise, il faut échantillonner la ZB le plus finement possible ce qui consiste un maillage le plus dense possible, ceci, allonge considérablement les temps de calcul.

L'une des méthodes pratiques les plus répondantes est la méthode proposée par Monkhorst et Pack [6] qui permet d'obtenir une grille uniforme de points k de dimension choisie. Prenant avantage du caractère périodique du cristal, ainsi la réduction de la sommation

sur les points  $k$  à l'intérieur de la première zone de Brillouin. Et Puisque c'est un espace continu, il y a une infinité de points  $k$  à sommer. Encore une fois, on doit limiter le nombre de points  $k$  pour un calcul numérique. Utilisant les symétries du système [6].

Ces points appartiennent au réseau réciproque dont la taille est inversement proportionnelle au réseau direct. Donc, plus ce dernier est grand moins le réseau réciproque l'est, le nombre de points  $k$  nécessaire pour un bon échantillonnage est donc plus faible. Par contre, dans le cas où le réseau direct est de petite dimension, le réseau réciproque sera grand et le nombre de points  $k$  devra donc être plus important pour intégrer la ZB correctement. De plus, le nombre de points  $k$  dans une direction de l'espace doit également être proportionnel à celui des autres directions. Par exemple, si dans une direction la maille est deux fois plus grande que dans une autre il faudra deux fois moins de points  $k$ . Tout ceci pour garder une répartition spatiale des points  $k$  la plus uniforme possible [7].

### **4.3 L'approche pseudo-potentiel**

Bien que le théorème de Bloch permette l'utilisation des ondes planes pour mener à bien la résolution des équations de Kohn-Sham, la description fine des orbitales de cœur nécessite la prise en compte d'un nombre important d'onde planes [8]. Et selon la mécanique quantique, on sait que toutes les fonctions d'onde décrivant les états électroniques doivent être orthogonales entre elles. En effet, pour rester orthogonales aux orbitales de cœur, les états des électrons de valence oscillent très rapidement dans la région proche du noyau, ce qui rend difficile de les suivre. Et leurs on confère de plus une structure nodale qui est peu favorable au point de vue numérique. Pour toutes ces raisons, une résolution basée directement sur tous les états de la fonction d'onde n'est donc pas envisageable numériquement [8].

Une façon pour surmonter cette difficulté consiste à utiliser la méthode des pseudo potentiels. Cette approche est basée sur le fait qu'une grande majorité des propriétés physico-chimique des matériaux dépend que du comportement des électrons de valence (en petit nombre) tandis que les électrons du cœur (en grand nombre) sont eux fortement liés au noyaux atomique et par conséquent peu sensible à l'environnement chimique, de plus, la distribution de ces électrons est reconnue comme quasiment inchangé lors de la repositionnement dans un milieu chimique différent de celui-ci de l'atome isolé. C'est sur cette particularité se fonde l'approximation des cœurs gelés ( frozen-core approximation ) [9] qui consiste ainsi à

remplacer le potentiel dû au noyau et aux électrons de cœur ( les cœurs ioniques ) par un potentiel effectif qui, en pratique, génère des pseudo-fonctions d'ondes de valence  $\psi^{ps}(r)$  plus douce ( du fait qu'elles oscillent lentement dans la région du cœur ), adoucie ( c'est-à-dire sans nœud ) et qui sont identiques aux vrais fonctions d'ondes  $\psi(r)$  à l'extérieur d'une sphère de rayon de coupure  $r_c$  autour de l'atome et à l'intérieur de cette sphère.

Pour générer un pseudo potentiel correcte, deux caractéristiques sont importantes : sa douceur et sa transférabilité. Plus la valeur du paramètre  $E_{cut}$  choisi est petit plus le potentiel est considéré comme doux. La transférabilité du potentiel est signifiée par sa capacité à prédire ou reproduire correctement un grand nombre de propriétés du matériau considéré dans des environnements différents ou il a été généré, elle dépend du premier ordre de  $r_c$ , plus ce rayon sera élevé, plus les pseudo-fonctions d'ondes et le pseudo potentiel seront lisses. En pratique ces contraintes sont contradictoires. Il faut donc trouver un équilibre approprié [10].

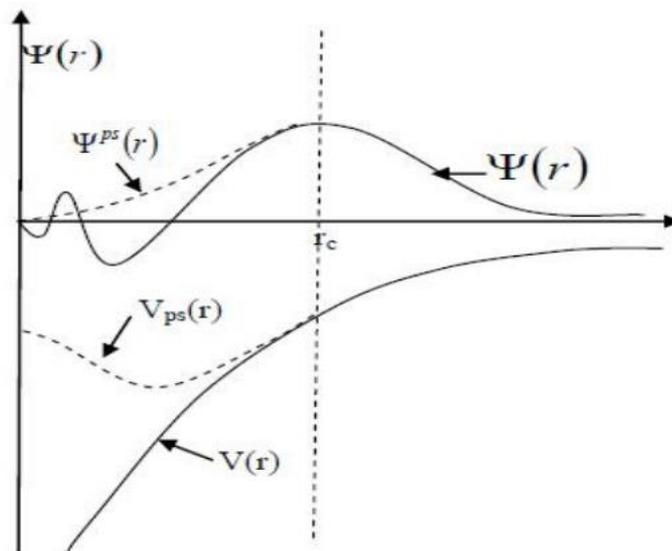


Figure 4-1 : Illustration schématisée le pseudo potentiel de tout- électrons (lignes continues), pseudo-potential (lignes discontinues) et leurs fonctions d'ondes correspondantes.

### **4.3.1 Pseudo potentiel a norme conservée**

Un pseudo potentiel de grande efficacité, de point de vue de précision, et de temps de calculs, est un pseudo potentiel :

Le plus transférable possible : généré pour une configuration atomique donnée, et peut être utilisé pour d'autres configurations de manière précise, et le plus doux possible : nécessite évidemment un nombre réduit d'ondes planes afin de décrire en général les différentes propriétés étudiées tel que l'énergie totale précisément à l'extérieur de la région de cœur et en particulier les pseudo fonctions d'onde qui doivent être identiques aux fonctions d'onde réelles. De plus, La densité de charge construite en utilisant ces pseudo-fonctions doit reproduire la densité de charge de valence construite en utilisant la fonction d'onde réelle avec une grande exactitude.

C'est cette idée qui a conduit à l'introduction du principe de pseudo potentiel à norme conservée qui représente la percée la plus significative dans le traitement des électrons de cœur. L'approche fut développée en 1982 par Hamann, Schlüter et Bachelet B-H-S et conduit à une révolution dans ce champ lorsqu'ils proposent une méthode pour extraire des pseudo potentiels à partir des principes fondamentaux du calcul des atomes. La méthode de B-H-S [11] exige que, pour une configuration de référence spécifique, la méthode du pseudo potentiel fournisse des résultats cohérents avec des calculs impliquant tous les électrons :

1- Pour une configuration atomique donnée, les énergies propres de valence de la pseudo-fonction d'onde et de la fonction d'onde tout-électron sont égales.

2- Les fonctions d'onde tous-électrons  $\psi(r)$  et les fonctions d'onde obtenues avec le pseudo potentiel  $\psi^{ps}(r)$  doivent être identiques au-delà d'un rayon de coupure  $r_c$ .

3- A l'intérieur de  $r_c$  la pseudo-fonction et la fonction d'onde de valence sont différentes mais leurs normes sont conditionnées pour être identiques. Ce qui impose la même quantité de charge dans la sphère de rayon  $r_c$  pour les deux fonctions. Cette propriété garantit via le théorème de Gauss que le potentiel électrostatique au-delà de  $r_c$  est le même pour les deux distributions de charge. C'est la condition de conservation de la norme. Cette condition a pour conséquence importante d'assurer la conservation des propriétés de diffusion des sites atomiques au-delà de  $r_c$  [10]. Les relations de B-H-S ont été modifiées pour améliorer les pseudo potentiels [12,13].

#### **4.3.1.1 Pseudo potentiel à norme conservée de Vanderbilt**

L'introduction de pseudo potentiels à normes conservées [13] qui, en combinaison avec la théorie fonctionnelle de la densité a ouvert la voie aux calculs ab-initio de nombreuses propriétés de solides, deux axes principaux ont conduit à leur amélioration. L'un d'eux est l'efficacité, et l'autre est l'exactitude qui peuvent être abordées dans d'autres moyens. La représentation plus complexe de la méthode de pseudo potentiel ultra soft USPP et le projecteur à ondes augmentées PAW dans les calculs de structure électronique que la représentation simple d'onde plane des pseudos potentiels à norme conservé (NCPP). Et de plus, la DFPT devenus plus complexe que celle requis par les NCPP, C'est pour ces raisons, la recherche d'améliorations de ces NCPP et leur domaine d'efficacité de calculs a gagné le plus grand part d'attention et plusieurs études ont été effectuées comme l'étude de Rappe et al [14] qui ont cherché à optimiser la convergence des pseudopotentiels semi-locaux.

Les NCPP originaux étaient semi-locaux, c'est-à-dire que chaque composante  $l$  de quantité de mouvement (moment cinétiques)  $A$  d'une fonction d'onde autour d'un atome a été influencée par un autre potentiel radial local. Un grand pas en avant dans l'efficacité des calculs a été la transformation de ces NCPPs en un potentiel radial local et un ensemble de projecteurs séparables non-locaux, un pour chacun des moments cinétiques.

La précision des calculs a aussi gagné l'intérêt des chercheurs, la discussion qui s'ensuit se limite à la capacité des NCPP à reproduire des résultats tous électrons « propriétés de diffusion des PP » sur une gamme d'énergie souhaité. Un certain nombre de problèmes différents influencent cette précision. L'un est le fait que la configuration de l'état fondamental d'un atome, qui est généralement la meilleure référence dans l'expérience, ne pouvait pas être utilisé pour générer des NCPP pour tous les moments cinétiques souhaités. Un moyen de régler le potentiel local a été nécessaire, ceci est fera par Blohl qui a encore trouvé une méthode d'amélioration des potentiels entièrement non-locaux qui implique l'introduction des projecteurs séparables supplémentaires plutôt que des ajustements du potentiel local.

Introduisant une généralisation de l'énergie cinétique résiduelle pour un moment cinétique  $l$  et une notation abrégée d'opérateur

$$E_{l,ij}^r(q_c) = \int_{q_c}^{\infty} \varphi_{li}(q) \varphi_{li}(q) q^4 dq = \langle \varphi_{li} | \hat{E}^r(q_c) | \varphi_{li} \rangle \quad (4.6)$$

Où la transformée de Fourier d'une pseudo fonction d'onde ou de sa composante  $\varphi_{li}(r)$ . Avec  $j_l$  sont les fonctions sphériques de Bessel

$$\varphi_{li}(q) = 4\pi \int_0^\infty j_l(qr) \varphi_{li}(r) r^2 dr \quad (4.7)$$

L'approche est organisée comme une hiérarchie de fonctions de base radiales qui seront notées  $\xi_i$  et distinguées par divers exposants. L'ensemble initial est simplement un ensemble de N fonctions de Bessel sphériques

$$\xi_i^B = j_l(q_i r), r \leq r_c; \xi_i^B = 0, r > r_c, \quad (4.8)$$

Et le choix des vecteurs d'onde  $q_i$  sera discuté ci-dessous. L'ensemble de base suivant est la version ortho normalisée de  $\xi_i^B$ .

$$\xi_i^O = \sum_{j=1}^N (S^{-1/2})_{ij} \xi_j^B; S_{ij} = \langle \xi_i^B | \xi_j^B \rangle. \quad (4.9)$$

Ensuite, nous considérons les contraintes à satisfaire par la pseudo fonction d'onde, la continuité de la valeur, la dérivée seconde étaient requises à  $r_c$ . Cela a imposé une continuité de valeur pour le pseudo potentiel semi-local obtenu en inversant l'équation de Schrödinger, mais permettant des discontinuités de pente. Celles-ci nous ont posé quelques soucis, en particulier pour des applications comme le calcul des constantes élastiques via DFPT, où deux dérivées du pseudo potentiel doivent être calculées.

En désignant simplement la fonction d'onde pseudo finale par  $\varphi$  et la fonction d'onde tous électrons de référence par  $\psi$ , nous avons

$$\varphi = \sum_{i=1}^N z_i \xi_i^O, r \leq r_c; \varphi = \psi, r > r_c, \quad (4.10)$$

Généraliser le nombre de contraintes de continuité en  $r_c$  de 3 à M, c'est-à-dire.

$$\frac{d^n \varphi}{dr^n} = \frac{d^n \psi}{dr^n} = d_{n+1}, n = 0, M - 1, \quad (4.11)$$

Les coefficients  $z_i$  satisfassent l'ensemble de  $M$  équations linéaires. Et ceci donnant l'ensemble de fonctions de base nulles.

$$\xi_i^N = \sum_{j=1}^N V_{j,M+i} \xi_i^O, i = 1, N - M. \quad (4.12)$$

Définit une composante de la pseudo-fonction d'onde finale souhaitée qui satisfait toutes les conditions d'adaptation à  $r_c$ ,

$$\varphi_0 = \sum_{i=1}^N z_{0i} \xi_i^O, r \leq r_c; \varphi = \psi, r > r_c. \quad (4.13)$$

Les membres de l'ensemble de base  $\xi_i^N$  sont orthonormés, orthogonaux à  $\varphi_0$ , et ont une valeur nulle et des dérivées  $M-1$  en  $r_c$ . L'énergie résiduelle à minimiser peut maintenant être exprimée comme

$$E^r = \langle \varphi_0 | \hat{E}^r | \varphi_0 \rangle + 2 \sum_{i=1}^{N-M} \langle \xi_i^N | \hat{E}^r | \varphi_0 \rangle y_i + \sum_{i,j=1}^{N-M} \langle \xi_i^N | \hat{E}^r | \xi_j^N \rangle y_i y_j \quad (4.14)$$

Soumis à la contrainte de conservation de la norme.

$$\sum_{i=1}^{N-M} y_i^2 = \langle \psi | \psi \rangle_{r_c} \sum_{i=1}^N y_{0i}^2 \equiv D_{norm}, 12 \quad (4.15)$$

Où

$D_{norm}$  est le « déficit de norme » de  $\varphi_0$  par rapport à la norme  $\psi$  sur  $[0, r_c]$ .

Nous passons donc à notre ensemble final de fonctions de base "résiduelles",  $\xi_i^R$   
 $e_i$  sent Les valeurs propres correspondantes.

La pseudo fonction -onde finale est maintenant

$$\varphi = \varphi_0 + \sum_{i=1}^{N-M} x_i \xi_i^R, \quad (4.16)$$

ET l'énergie résiduelle est

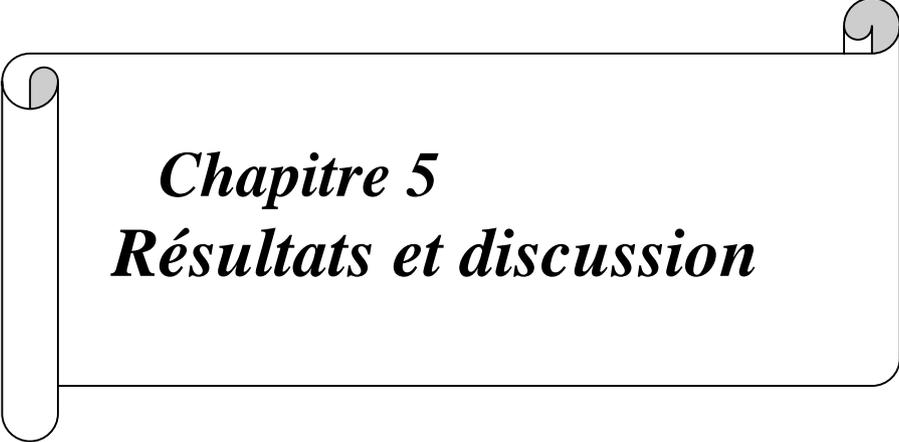
$$E^r = E_{00}^r \sum_{i=1}^{N-M} (2f_i x_i + e_i x_i^2), \quad (4.17)$$

Où les termes de "force"  $f_i$  sont calculés à partir du  $E_{i0}^r$  dans l'Eq. (4.14) en utilisant les vecteurs propres  $E_{ij}^r$ . La contrainte de norme est calculée à partir de l'Eq. (4.15) avec  $y_i$  remplacé par  $x_i$

La procédure d'optimisation décrite ci-dessus est basée sur un choix particulier du vecteur d'onde de coupure  $q_c$ , implicite dans l'Eq (4.14). Après avoir obtenu les coefficients  $x_i$ , cependant, on peut retransformer en  $y_i$  coefficients de l'ensemble de base  $\xi_i^N$  et utilisez Eq. (4.14) pour évaluer la fonction  $E^r(q)$  pour une plage de  $q_s$ . Cela fournit une mesure de l'erreur de troncature par électron qui est assez bien corrélé avec le comportement de convergence réel de l'énergie totale dans les calculs d'ondes planes. Notant que Le choix optimal de  $q_c$  est guidé par l'expérience et est typiquement inversement proportionnel à  $r_c$ .

## **Bibliographie**

- [1] <http://www.castep.org>
- [2] <http://www.icmab.es/siesta/>
- [3] <http://www.abinit.org>
- [4] <http://cms.mpi.univie.ac.at/vasp/>
- [5] Bloch, F. (1930). On the law of electrical resistance at low temperatures. *Magazine for physics*, 59(3), 208-214.
- [6] Monkhorst, H. J., & Pack, J. D. (1976). Special points for Brillouin-zone integrations. *Physical review B*, 13(12), 5188.
- [7] BELMARES, B. (2018). Supraconductivité et couplage électron-phonon des composés LaX (X= S, Se et Te) sous pression, mémoire de master. Université 8 Mai 1945, Guelma.
- [8]. Souadkia, M. (2008). Etude des propriétés vibrationnelles des composés SiGe, SiSn et GeSn, mémoire de magister. Université 8 Mai 1945, Guelma.
- [9] <http://www.physique-quantique.wikibis.com/pseudo-potentiel.php>.
- [10] Richard, N. (2001). Actinides et terres rares sous pression : approche pseudopotentiel , thèse de doctorat. Université de Marne-la-Vallée.
- [11] Bachelet, G. B., Hamann, D. R., & Schlüter, M. (1982). Pseudopotentials that work : From H to Pu. *Physical Review B*, 26(8), 4199.
- [12] Troullier, N., & Martins, J. L. (1991). Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations. *Physical review B*, 43(3), 1993.
- [13] D. R. Hamann, *phys. Rev. B*88, 85117 (2013).
- [14] Rappe, A. M., Rabe, K. M., Kaxiras, E., & Joannopoulos, J. D. (1990). Optimized pseudopotentials. *Physical Review B*, 41(2), 1227.



*Chapitre 5*  
*Résultats et discussion*

## 5.1 Détails de calcul

Dans ce chapitre, nous présentons et discutons les résultats obtenus tels que les propriétés structurales, et la supraconductivité d'alliage  $Mg_{1-x}Cd_xCNi_3$  en fonction de la concentration ( $x$ ) de l'atome de  $Cd$ , ( $x = 0, 0.25, 0.50, 0.75$  et  $1$ ) dans la structure anti pérovskite cubique simple (groupe d'espace  $pm\bar{3}m$ , #221), dans cette structure, l'atome  $Mg$  ( $Cd$ ) occupe les sommets  $(0.0.0)$ , l'atome de  $C$  occupe la position  $(1/2, 1/2, 1/2)$  et les trois atomes de  $Ni$  occupent les milieux des faces du cube  $(1/2, 1/2, 0)$ ,  $(1/2, 0, 1/2)$ ,  $(0, 1/2, 1/2)$  cubique simple.

Nos calculs ont été effectués en utilisant la méthode de pseudo potentiel à norme conservée et les ondes planes ( $PP-PW$ ), dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [1], l'approximation du gradient généralisé (GGA) et l'approximation du cristal virtuel (VCA) implémentées dans le code Abinit [2], L'énergie d'échange et de corrélation est décrite par la formule de Perdew–Burke–Ernzerhrf (PBE) [3]. Nous avons utilisé le pseudo potentiel à norme conservée de Vanderbilt [4].

## 5.2 Approximation du cristal virtuel (VCA)

L'approximation du cristal virtuel (VCA) est une approche simple est efficace pour le traitement des alliages [5]. Elle énonce que l'alliage est approximativement représenté par un réseau périodique monoatomique (virtuel) avec un potentiel moyen. Dans ce travail la structure de  $Mg_{1-x}Cd_xCNi_3$  est composé d'un atome virtuel de  $Mg$  avec une fraction molaire  $(1 - x)$  et d'un atome de  $Cd$  avec une fraction molaire ( $x$ ), d'un atome de  $C$  et trois atomes de  $Ni$ . Le pseudo potentiel virtuel de l'atome virtuel  $Mg_{1-x}Cd_x$  est donnée en combinant les pseudo potentiel  $V^{ps}$  de  $Mg$  et de  $Cd$  de manière suivante :

$$V_{Mg_{1-x}Cd_x}^{ps}(x) = (1 - x)V_{Mg}^{ps} + (x)V_{Cd}^{ps} \quad (5.1)$$

## 5.3 Test de convergence en fonction du nombre de points spéciaux

Dans la méthode (PP-PW), utilisant Les pseudo potentiels implémentés dans le code Abinit, qui sont des pseudos potentiels à norme conservée de Vanderbilt [4], il y'a deux paramètres essentiels qui doivent être choisi convenablement afin de décrire parfaitement le système étudié : l'énergie de coupure (Cut-off). Et le nombre de points spéciaux NKPT utilisé pour l'intégration dans la zone de Brillouin. Donc, il est obligatoire de tester la convergence de ces paramètres. On a établi des choix différents de ces paramètres dans nos calculs des propriétés structurales et supraconductivités.

## **5.4 Propriétés structurales**

Dans le but de la détermination des Propriété structurales des matériaux, qui constitue l'étape première et fondamentale dans tout calcul. Testant la convergence de  $E_{cutt}$  et NKPT. D'abord, nous avons commencé par fixer la grille de la zone de Brillouin avec laquelle nous avons procédé à un calcul d'énergie de coupure  $E_{cutt}$ , les valeurs de l'énergie  $E_{cutt}$  sont variées de 10 Ha à 40 Ha, et on choisit l'énergie  $E_{cut}$  à partir du quelle l'énergie totale est stabilisée. Et de la même façon, on choisit le nombre de points NKPT. Pour assurer la convergence de  $10^{-5}$  Hartree, le maillage de la zone de Brillouin a été employé avec  $6 \times 6 \times 6$  points de Monkhorst-Pack et une énergie de coupure de 40 Hartree.

Ensuite, on a calculé l'énergie totale  $E_{tot}$  pour différentes valeurs du volume de la maille élémentaire pour chaque concentration (x) autour de  $V_0$ . Puis, nous avons utilisé l'équation d'état de Murnaghan [6] pour déterminer le paramètre du réseau  $a_0$  et le module de compressibilité B, et sa dérivé par L'équation d'état de Murnaghan donnée par :

$$E_{tot}(V) = E_0(V) + \frac{V}{V'} \left[ \frac{(V_0/V)^{B'}}{B'-1} + 1 \right] \quad (5.2)$$

Où

$E_0$  : l'énergie de l'état fondamental

$B$  : le module de compressibilité,

$B'$  : la dérivée première du module de compressibilité.

$V$  : le volume de la maille et  $V_0$  : le volume d'équilibre.

Le paramètre du réseau à l'équilibre statique est donné par le minimum de la courbe  $E_{tot}(V)$ , tandis que  $B$  est déterminé à partir de la relation :

$$B = V \left( \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \right) \quad (5.3)$$

Et sa dérivé  $B'$  est donnée par :

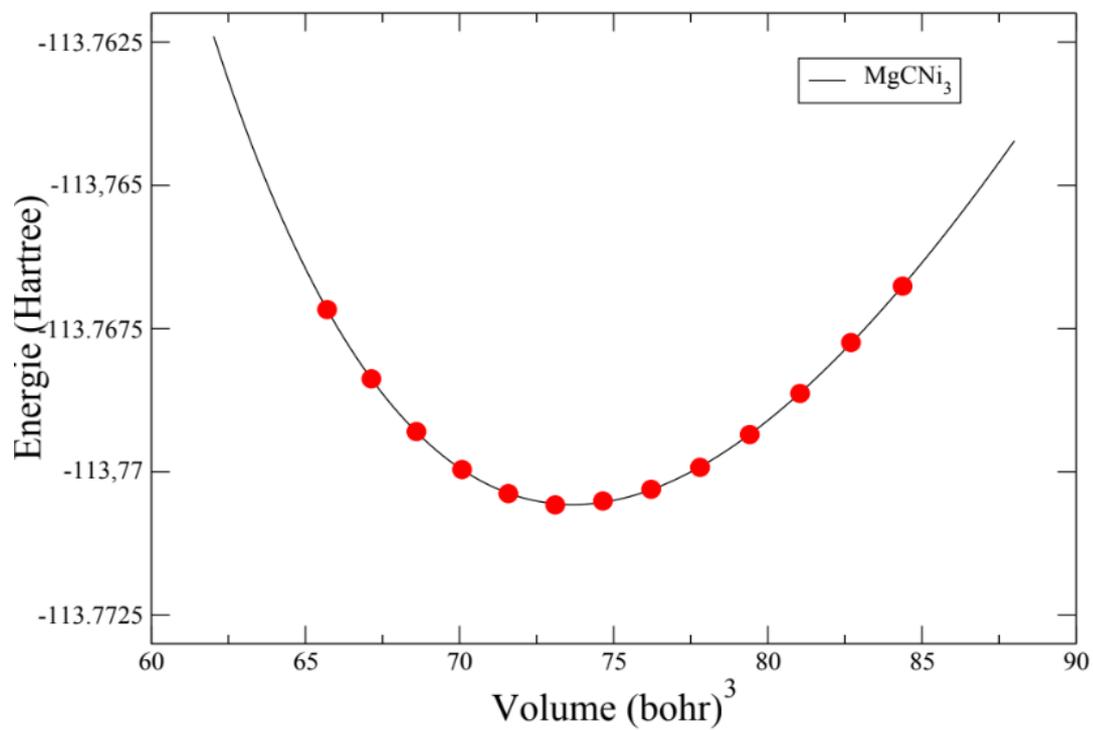
$$B' = \frac{\partial B}{\partial P} \quad (5.4)$$

Le volume est lié à la pression par la relation :

$$V = V_0 \left[ \frac{1+B'P}{B} \right]^{-\frac{1}{B'}} \quad (5.5)$$

La variation de l'énergie totale en fonction du volume pour les composés  $MgCNi_3$ ,  $CdCNi_3$ ,  $Mg_{0.75}Cd_{0.25}CNi_3$ ,  $Mg_{0.5}Cd_{0.5}CNi_3$ ,  $Mg_{0.25}Cd_{0.75}CNi_3$  est illustrée dans les figures suivantes : (5-1), (5-2), (5-3), (5-4), (5-5). Pour ces composés, le minimum de l'énergie totale correspond au volume d'équilibre  $V_0$  et l'énergie d'équilibre  $E(V_0)$ .

L'ensemble des résultats des paramètres structuraux de l'état fondamental sont présentés dans le tableau (5-1) qui contient aussi des données expérimentales et d'autres résultats théoriques.



**Figure 5-1** : La variation de l'énergie totale du composé  $MgCNi_3$  en fonction de volume.

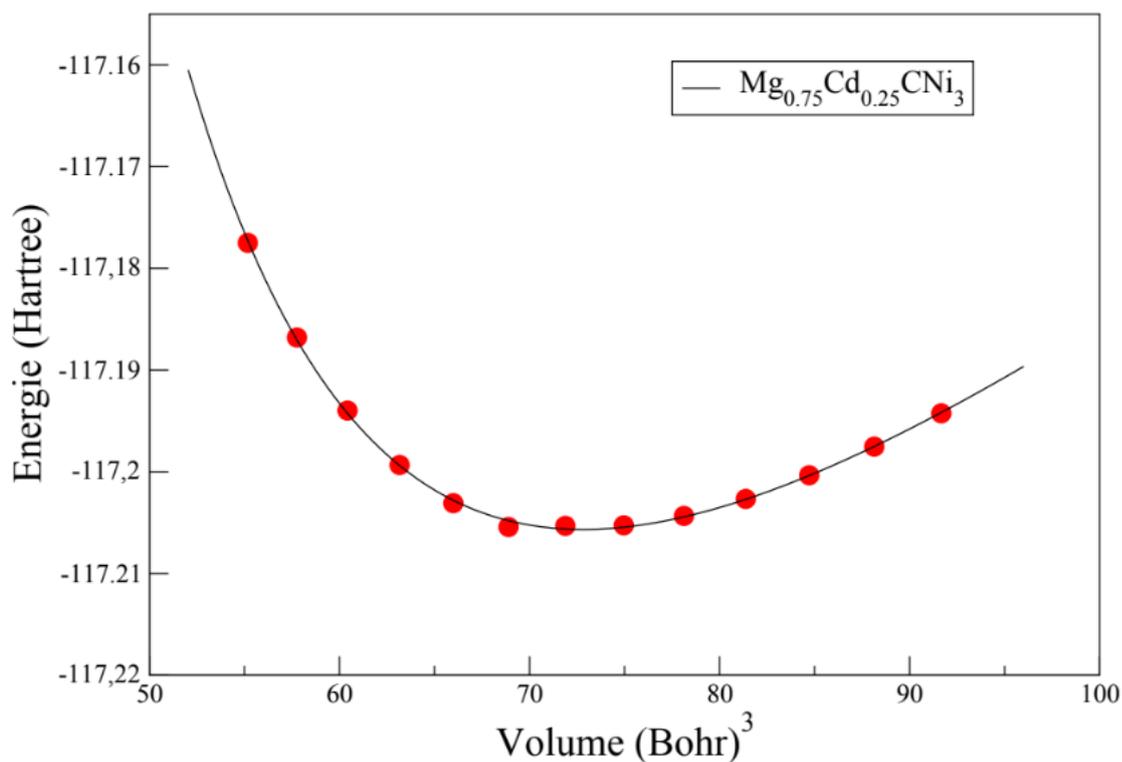


Figure 5-2 : La variation de l'énergie totale du composé  $Mg_{0.75}Cd_{0.25}CNi_3$  en fonction de volume.

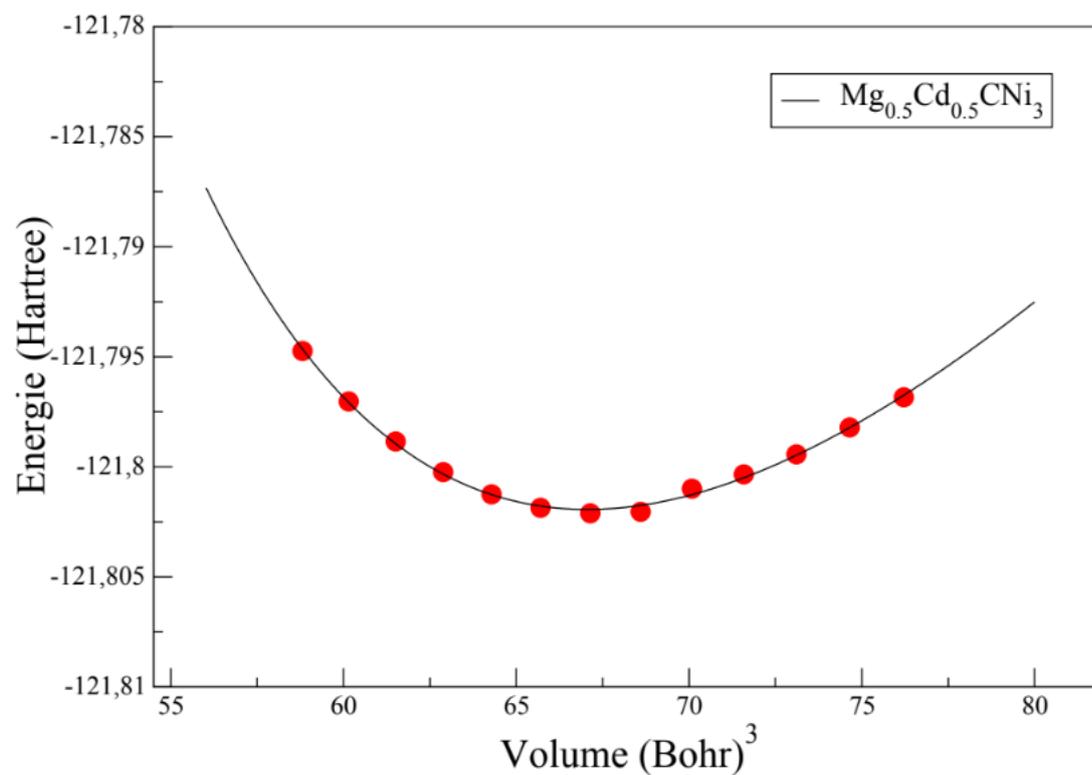
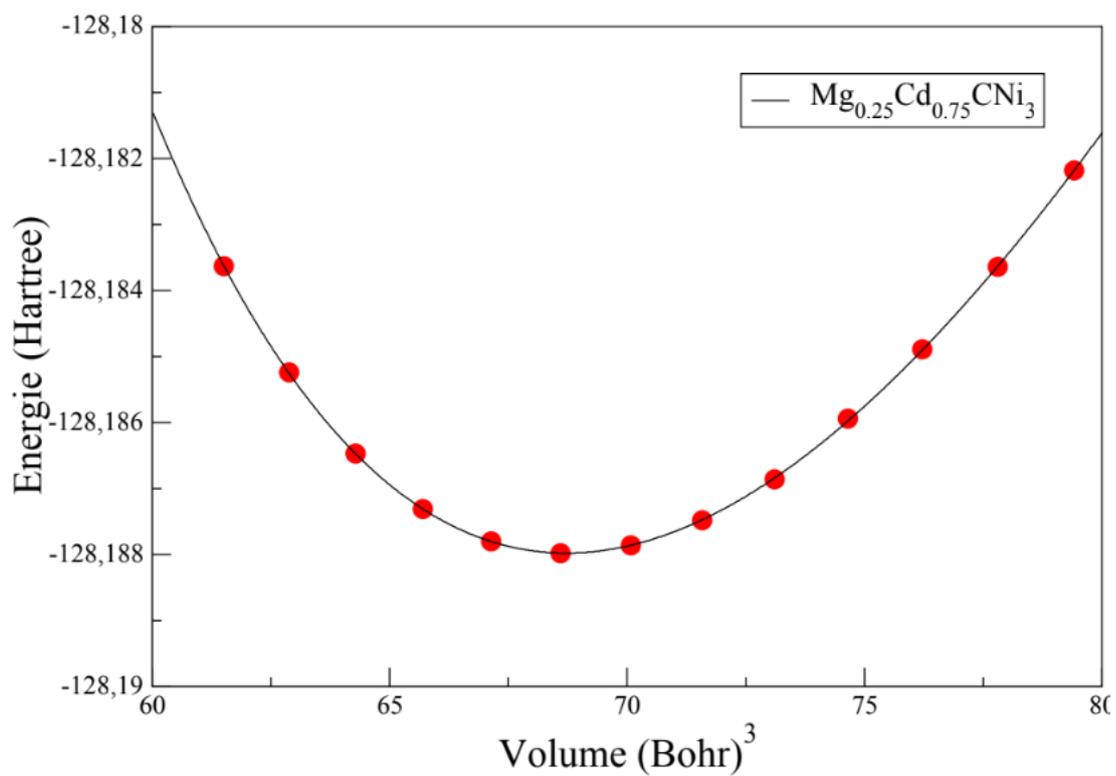


Figure 5-3 : La variation de l'énergie totale du composé  $Mg_{0.5}Cd_{0.5}CNi_3$  en fonction de volume.



**Figure 5-4** : La variation de l'énergie totale du composé,  $Mg_{0.25}Cd_{0.75}CNi_3$  en fonction de volume.

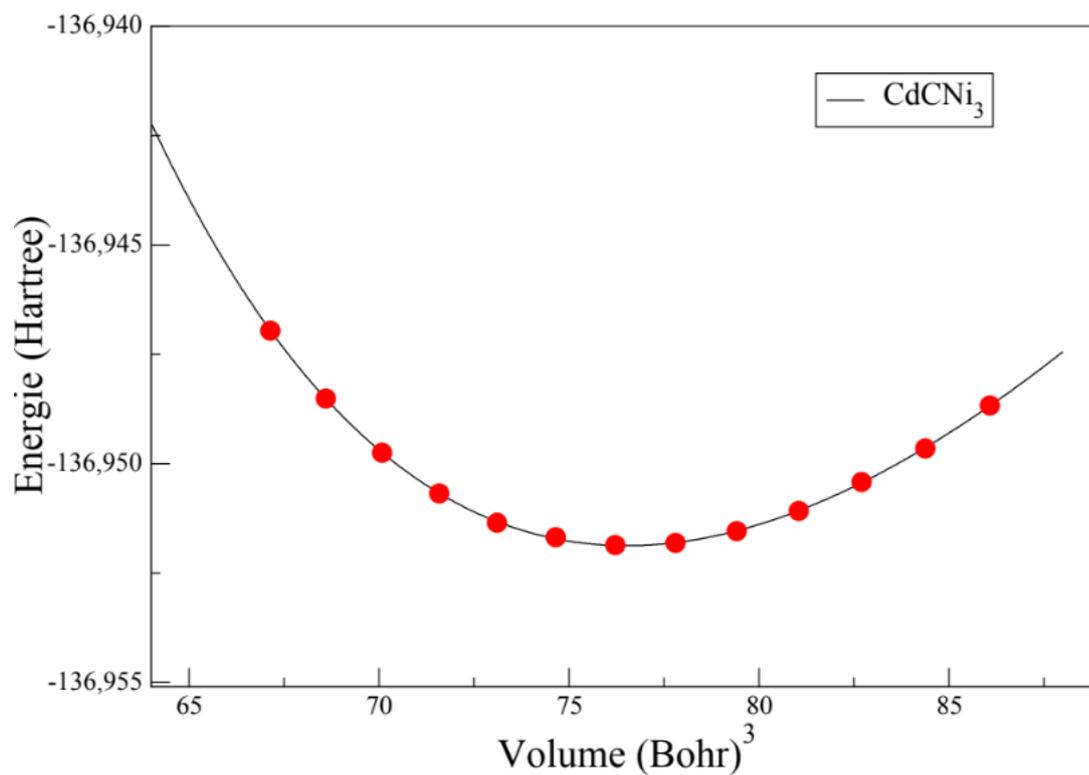


Figure 5-5 : La variation de l'énergie totale du composé  $CdCNi_3$  en fonction de volume.

**Tableau 5.1 :** Paramètre du réseau  $a_0$  (Å), module de compressibilité B(GPa) et sa dérivé B' des composés  $MgCNi_3$ ,  $CdCNi_3$ ,  $Mg_{0.75}Cd_{0.25}CNi_3$ ,  $Mg_{0.5}Cd_{0.5}CNi_3$ ,  $Mg_{0.25}Cd_{0.75}CNi_3$ .

	$a_0$	B	B'
$MgCNi_3$	3.793	185.587	4.709
<b>Autres calculs</b>	3.829 <sup>1</sup> , 3.823 <sup>2</sup>	171.05 <sup>1</sup> , 172.24 <sup>2</sup> , 184.1 <sup>5</sup> ,	4.48 <sup>2</sup> ,
<b>Expérimental</b>	3.810 <sup>5</sup>	184 <sup>2</sup> , 156.9 ± 0.2 <sup>2</sup>	2.9 <sup>2</sup>
$Mg_{0.75}Cd_{0.25}CNi_3$	3.778	214.784	5.041
$Mg_{0.5}Cd_{0.5}CNi_3$	3.675	317.089	5.367
$Mg_{0.25}Cd_{0.75}CNi_3$	3.706	270.301	4.918
$CdCNi_3$	3.841	195.523,	4.675
<b>Autres calculs</b>	3.867 <sup>1</sup> , 3.871 <sup>2</sup> , ,3.863 <sup>3</sup>	152.77 <sup>1</sup> , 182.65 <sup>2</sup> , 196.8 <sup>5</sup>	4.77 <sup>2</sup> , 4.51 <sup>3</sup>
<b>Expérimental</b>	3.844 <sup>4</sup>		

<sup>1</sup>Ref.[7], <sup>2</sup>Ref[8] <sup>3</sup>Ref[9], <sup>4</sup>Ref[10], <sup>5</sup>Ref[10].

D'après le tableau (5.1), on note qu'il n'existe pas des données expérimentales ou théoriques pour les composés  $Mg_{0.75}Cd_{0.25}CNi_3$ ,  $Mg_{0.5}Cd_{0.5}CNi_3$  et  $Mg_{0.25}Cd_{0.75}CNi_3$ , nos résultats peuvent servir comme références.

On remarque aussi à partir de ce tableau que le paramètre de maille  $a_0$  calculé pour  $MgCNi_3$ ,  $CdCNi_3$  est en très bonne accord avec les mesures, et en bon accord avec les résultats théoriques obtenues pour d'autres travaux utilisant la GGA [7,8]. Le paramètre de maille pour

$a_0(MgCNi_3) < a_0CdCNi_3$ , ce résultat a peut expliquer à ceux des rayons atomiques de  $R(Mg) \approx 1.5 \text{ \AA} < R(Cd) \approx 1.55 \text{ \AA}$  [12]. La différence du paramètre de réseau par rapport aux valeurs expérimentales est de l'ordre de 0.44% et 0.07% pour  $MgCNi_3$ ,  $CdCNi_3$ , respectivement.

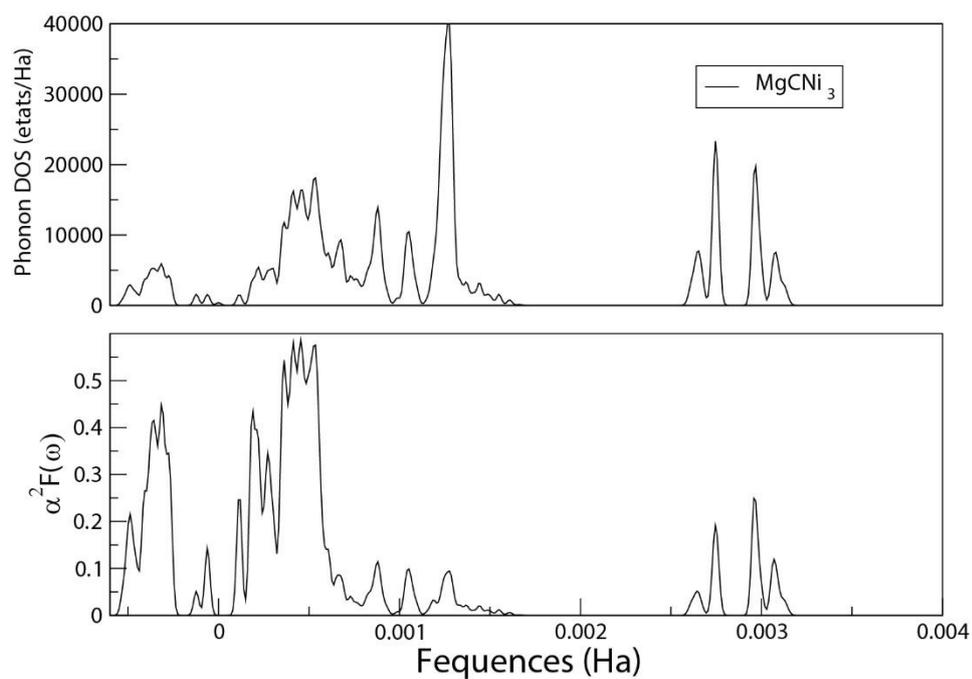
Le paramètre de réseau diminue avec la variation de la concentration de l'Atome de Cd de 0 vers 0.5 et augmente de 0.5 à 1. Le module de compressibilité adopte un comportement contraire au paramètre de réseau, il augmente avec la variation de la concentration de l'Atome de Cd de 0 vers 0.5, et une autre fois diminue avec la concentration de 0.5 vers 1. Ce comportement est en accord avec la relation entre  $B$  et  $a_0$ ,  $B \propto V_0^{-1}$ .

Ont conclu que pour ces composées la compressibilité  $\beta = 1/B$  diminue lorsque la valeur de  $a_0$  diminue [7]

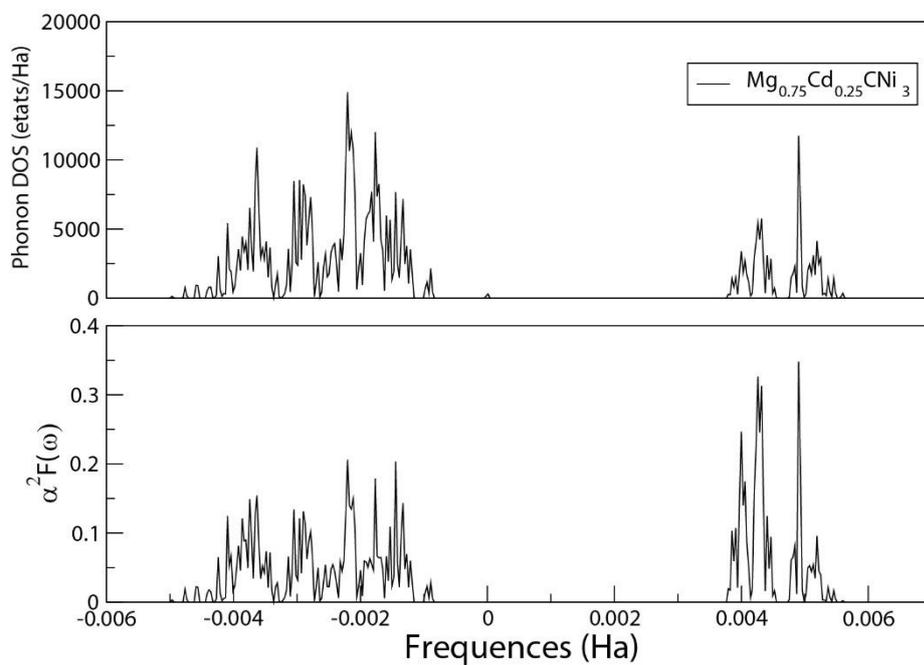
## **5.5 Supraconductivité ( $T_c$ , $\lambda$ )**

Les propriétés supraconductrices sont calculées en utilisant la théorie de la perturbation de la fonctionnelle de la densité (*DFPT*) [13, 14], implémentée dans le code ABINIT. Nous avons calculé la matrice dynamique dans une grille de  $2 \times 2 \times 2$  q points équivalent au quatre points  $(0,0,0)$ ,  $(1/2, 1/2, 0)$ ,  $(1/2, 0, 0)$  et  $(1/2, 1/2, 1/2)$  dans la zone de Brillouin irréductible, pour déterminer les fréquences de phonons et la densité de phonons, ensuite la matrice de couplage électron-phonon dans une grille de  $6 \times 6 \times 6$  k points, a été calculée. Les éléments de la matrice de couplage se réfèrent au processus de diffusion d'un électron par un phonon d'un point K a un point K+q de l'espace réciproque. Et pour analyser cette diffusion, on détermine la fonction d'Eliashberg  $\alpha^2 F(\omega)$ , en utilisant l'équation (2.16).

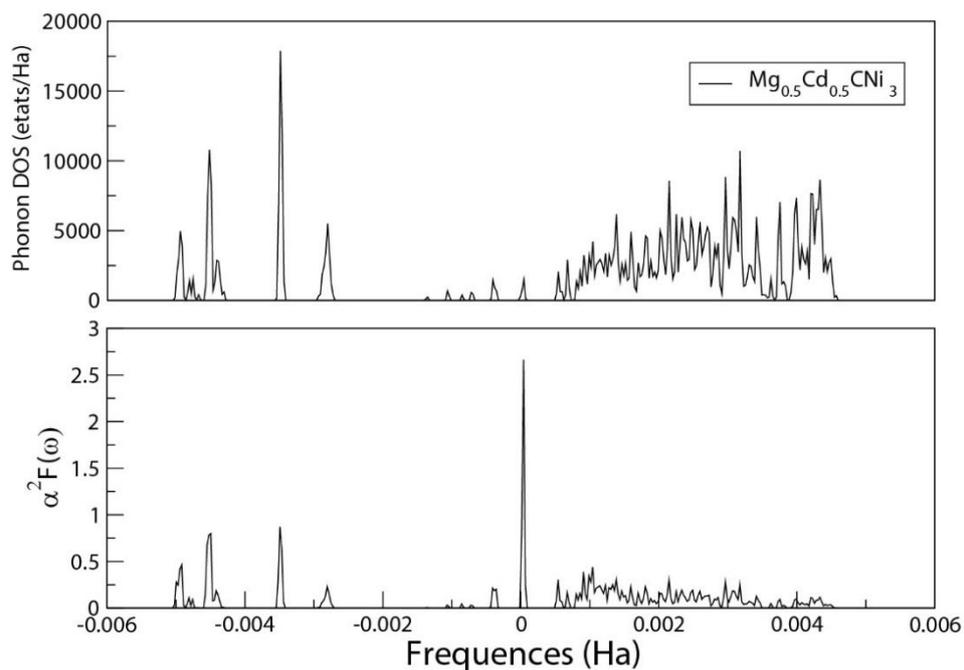
La constante de couplage électron-phonon a été calculée en utilisant l'équation (2.17), Ces valeurs de  $\lambda$  sont utilisés pour déterminer la température critique  $T_c$ , en utilisant la formule de McMillan (2.18).



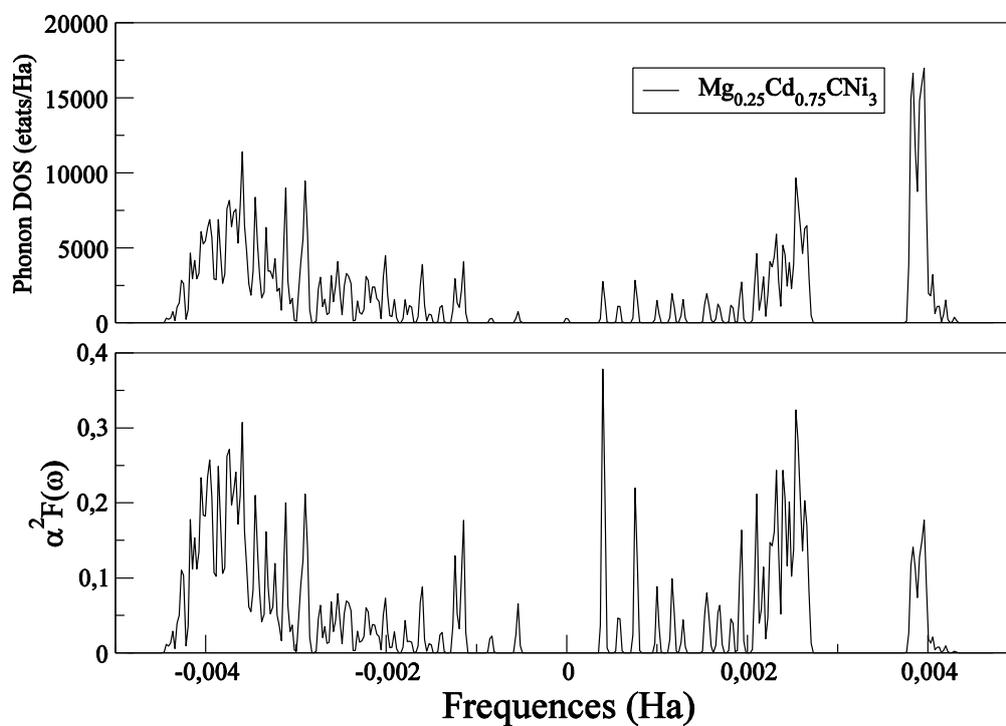
**Figure 5-6** : Densité d'états de phonons et la fonction d'Eliashberg en fonction des fréquences du composé  $MgCNi_3$ .



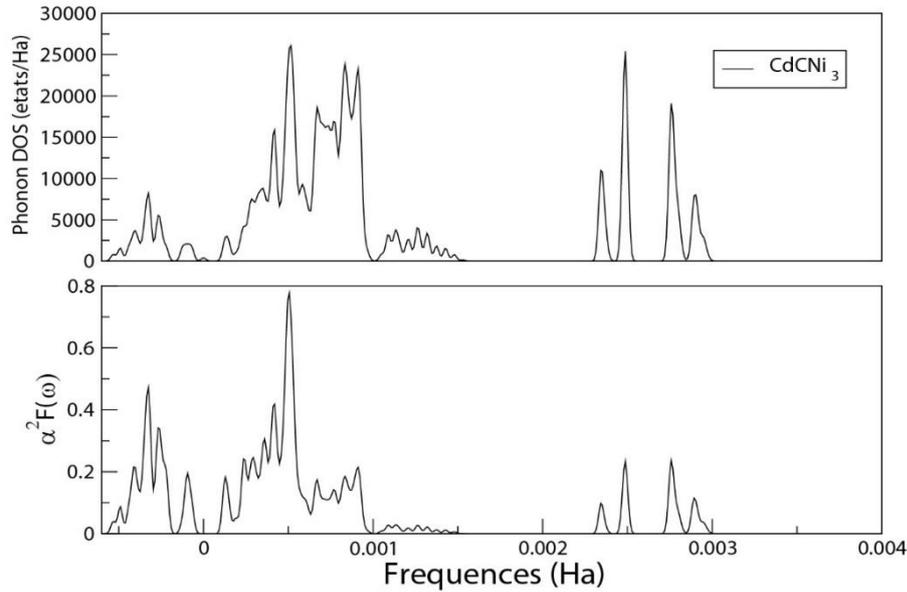
**Figure 5-7** : Densité d'états de phonons et la fonction d'Eliashberg en fonction des fréquences du composé  $Mg_{0.75}Cd_{0.25}CNi_3$ .



**Figure 5-8 :** Densité d'états de phonons et la fonction d'Eliashberg en fonction des fréquences du composé  $Mg_{0.5}Cd_{0.5}CNi_3$ .



**Figure 5-9 :** Densité d'états de phonons et la fonction d'Eliashberg en fonction des fréquences du composé  $Mg_{0.25}Cd_{0.75}CNi_3$ .



**Figure 5-10** : Densité d'états de phonons et la fonction d'Eliashberg en fonction des fréquences du composé  $CdCNi_3$ .

D'après la courbes de densité d'états des phonons on remarque, pour le  $MgCNi_3$ , une séparation entre les phonons a basse fréquences et les phonons a haute fréquences a la raison de la différence de masse entre les atomes de ( Ni, Mg) et l'atome de C. gamme des basses fréquences montre un pic net très claire avec 40 000 états/Ha due à la planéité des branches acoustiques et caractérisés principalement par la vibration des atomes de Mg et Ni et un groupe de pics de densité d'énergie moine élevée, dans la gamme de haute fréquences, on remarque quatre pics de densité d'énergie au voisinage de 20 000 états/Ha dans cette gamme, caractérisé par la vibration des atomes de C.

La fonction de Eliashberg qui est le produit de la fonction de couplage électron-phonon par la densité d'état de phonons et qui décrit l'interaction d'appariement médiée par les phonons montre un groupe de pics dans la gamme des basses fréquences de 0.0005 à 0.001 états/Ha, on remarque une augmentation des énergies de ces pics, en revanche il n'y a pas de changement remarquable dans les pics dans la gamme des hautes fréquences, le couplage a un effet négligeable sur les phonons de hautes fréquence contrairement au phonons de basses fréquences.

Pour le  $Mg_{0.75}Cd_{0.25}CNi_3$  on remarque une diminution de la DOS dans la gamme de basses fréquences (par rapport au composé  $MgCNi_3$ ), qui montre un groupe de pics de densité d'énergie autour de 15 000 à 20 000 états/Ha et un autre groupe de pics dans la gamme des hautes fréquences avec une densité d'énergie autour de 11 000 états/Ha, cela est due au dopage avec les atomes lourdes de Cd. D'autre part, on remarque l'augmentation de séparation entre les phonons optiques et les phonons acoustiques. On note aussi, qu'il y a une grande similarité avec la fonction de Eliashberg pour cette concentration.

Pour le  $Mg_{0.5}Cd_{0.5}CNi_3$ , la DOS montre trois pics nets et bien clères dans la gamme des basses fréquences avec des densités d'énergies de 10 000 à 150 000 états/Ha. Dans la gamme des hautes fréquences, on remarque, qu'il y a un groupe de pics de densité d'énergie au voisinage de 10 000 états/Ha. On voit aussi que la fonction de Eliashberg se différencie nettement à la DOS, cela est due à l'influence de la diffusion de l'électron c'est-à-dire au couplage sur la dynamique des phonons.

Pour le  $Mg_{0.25}Cd_{0.75}CNi_3$ , dans la DOS, le groupe des pics dans la gamme des basses fréquences a une densité d'énergie entre 200 et 10 000 états/Ha donc on a encore une diminution d'énergie des modes acoustiques due à la l'augmentation de la concentration de l'atome lourde de Cd. Dans la gamme des hautes fréquences la DOS montre un groupe de pics de densité d'énergie autour de 10 000 états/Ha et 2 pics Clères avec une densité d'énergie de 17 000 états/Ha, les modes optiques ne sont pas beaucoup influencés par l'augmentation de la concentration des atomes de Cd. Constatons une similaire observation pour la fonction de Eliashberg.

Pour le  $CdCNi_3$ , on remarque une séparation entre les phonons a basse fréquences et les phonons a haute fréquences en raison de la différence de masse entre les atomes de (Cd, Ni) et l'atome de C, la DOS, dans la gamme des basses fréquences, ces pics sont caractérisés principalement par la vibration des atomes de Cd et Ni, dans la gamme de hautes fréquences la DOS montre un groupe de quatre pics d'énergie moins élevée, dont le pic de densité d'énergie 25 000 états/Ha net et claire, ces pics sont caractérisés par la vibration des atomes légères de C. La fonction de Eliashberg montre une allure proche de la DOS avec des différences au niveau des modes optiques et acoustiques due à l'effet de l'énergie de diffusion de l'électron sur la dynamique du réseau « les phonons ».

On conclue que l'énergie de la diffusion d'un état d'énergie  $E_K$  vers un état d'énergie  $E_K \pm \hbar\omega$  augmente et plus grand dans les composés avec les concentrations 0, 0.5, 1 que dans

les composés qui ont les concentrations 0.25 et 0.75, et ceci est en bon accord avec les valeurs de constantes de couplage qu'on a trouvé.

Les résultats obtenus de  $\lambda$  et  $T_c$  sont données dans le tableau (5.2) et comparés avec d'autres résultats théoriques et expérimentaux. D'après ce tableau, la constante de couplage est de grande valeur, la température critique  $T_c$  est aussi, il y a une relation de proportionnalité entre  $\lambda$  et  $T_c$ . Par contre,  $\omega_{log}$  est de relation inverse, grande valeur de  $T_c$  petite valeur de  $\omega_{log}$  [9].

Concernant nos résultats calculés, il y a désaccord avec d'autres résultats obtenus [10-13-14]. Ce désaccord est dû à des valeurs négatives de fréquences obtenues, voir les courbes de phonons DOS, et ces fréquences imaginaires indiquent l'instabilité dynamique de ces composés. Par exemple pour  $x = 0.25$  et  $x = 0.75$ , le nombre de fréquences négatives est plus grand par rapport aux résultats obtenus pour  $x = 0$ ,  $x = 1$  et  $x = 0.5$  ce qui ne donne pas de bons résultats. Pour corriger ce problème on doit augmenter le nombre de points, au minimum pour la matrice dynamique  $6 \times 6 \times 6$  q points et pour la matrice de couplage électron-phonon, plus de  $24 \times 24 \times 24$  [9-2]. De plus, il faut inclure le terme relativiste dans le pseudo potentiel et utiliser d'autres approximations d'échange et de corrélation, PBESol [2].

**Table 5.2:** Température critique  $T_c$ , constante de couplage électron-phonon  $\lambda$ ,  $\omega_{log}(k)$  et  $\mu^*$  des composés  $MgCNi_3$ ,  $CdCNi_3$ ,  $Mg_{0.75}Cd_{0.25}CNi_3$ ,  $Mg_{0.5}Cd_{0.5}CNi_3$ ,  $Mg_{0.25}Cd_{0.75}CNi_3$

Concentration	$\lambda$	$\omega_{log}(k)$	$T_c(k)$	$\mu^*$
$X = 0$	1.903	84.772	10.4031	0.150
<b>Autres calculs</b>	1.51 <sup>1</sup>	120 <sup>1</sup>	8 <sup>2</sup>	0.33 <sup>1</sup>
$X = 0.25$	0.219	806.583	$4.231 \times 10^{-9}$	0.150
$X = 0.5$	8.179	10.325	2.313954	0.150
$X = 0.75$	0.406	488.865	0.512	0.150
$X = 1$	1.539	88.933	8.904906	0.150
<b>Autres calculs</b>	0.8 <sup>3</sup>	89.41 <sup>3</sup>		
<b>Expérimental</b>			2.5 – 3.2 <sup>3</sup>	

<sup>1</sup>Ref[14], <sup>2</sup>Ref[15], <sup>3</sup>Ref[10]

## **Bibliographie**

- [1] Kohn, W., & Sham, L. J. (1965). Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Physical review*, 140(4A), A1133.
- [2] The abinit code is a common project of the Université Catholique de Louvain,
- [3] Bouamama, K., & Djemia, P. (2007). Theoretical Investigation of the elastic properties and lattice dynamics Of The MgX Se 1-X Alloy. *Modern Physics Letters B*, 21(05), 249-259.
- [4] Hamann, D. R. (2013). Optimized norm-conserving Vanderbilt pseudopotentials. *Physical Review B*, 88(8), 085117.
- [5] T. Muto, *Sci. Pap, Inst. Plus. Chem. Res. (Jpn)* 34 (1938) 377.
- [6] Murnaghan, F. D. (1944). The compressibility of media under extreme pressures. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 30(9), 244-247.
- [7] Shein, I. R., Bannikov, V. V., & Ivanovskii, A. L. (2008). Structural, elastic and electronic properties of superconducting anti-perovskites MgCNi<sub>3</sub>, ZnCNi<sub>3</sub> and CdCNi<sub>3</sub> from first principles. *Physica C : Superconductivity and its applications*, 468(1), 1-6.
- [8] Wu, S. Q., Hou, Z. F., & Zhu, Z. Z. (2009). Elastic properties and electronic structures of CdCNi<sub>3</sub> : A comparative study with MgCNi<sub>3</sub>. *Solid State Sciences*, 11(1), 251-258.
- [9] Bağcı, S., Duman, S., Tütüncü, H. M., & Srivastava, G. P. (2008). Ground state, phonon spectrum, and superconducting properties of the nonoxide perovskite CdCNi<sub>3</sub>. *Physical Review B*, 78(17), 174504.
- [10] Uehara, M., Yamazaki, T., Kori, T., Kashida, T., Kimishima, Y., & Hase, I. (2007). Superconducting properties of CdCNi<sub>3</sub>. *Journal of the Physical Society of Japan*, 76(3), 034714.
- [11] Feng, H., Wu, X., Gan, L., Wang, R., & Wei, Q. (2014). The elastic constants and anisotropy of superconducting MgCNi<sub>3</sub> and CdCNi<sub>3</sub> under different pressure. *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, 27(5), 1187-1194.
- [12] [https:// fr. wikipedia.org/wiki/Rayon\\_atomique](https://fr.wikipedia.org/wiki/Rayon_atomique).
- [13] Gonze, X. (1997). First-principles responses of solids to atomic displacements and homogeneous electric fields : Implementation of a conjugate-gradient algorithm. *Physical Review B*, 55(16), 10337.
- [14] M. Uehara, T. Amano, S. Takano, T. Kori, T. Yamazaki, and Y. Kimishima, *Physica C* 440 (2006) 6.
- [15] T. He, Q. Huang, A. P. Ramirez, Y. Wang, K. A. Regan, N. Rogado, M. A. Hayward, M. K. Haas, J. S. Slusky, K. Inumara, H. W. Zandbergen, N. P. Ong, and R. J. Cava, *Nature* 411 (2001) 54.

## Conclusion

Dans ce travail on a étudié les propriétés structurales, et la supraconductivité de l'alliage anti-pérovskite  $Mg_{1-x}Cd_xCNi_3$  en fonction de la concentration  $x$  de l'atome de Cadmium Cd, pour ( $x = 0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$ ) dans la phase cubique simple en utilisant la méthode de pseudo potentiel dans le cadre de la théorie de la fonctionnelles de la densité (DFT) avec l'approximation de gradient généralisé (GGA) et la méthode de l'approximation du cristal virtuel (VCA).

Les résultats des propriétés structurales obtenus en minimisant l'énergie totale en fonction du volume telles que les valeurs du paramètre du maille  $a_0$ , module de compressibilité  $B$  et sa dérivée  $B'$  de  $Mg_{1-x}Cd_xCNi_3$  sont en accord avec les résultats théoriques disponibles dans la littérature. L'étude des propriétés structurales de l'alliage et en particulier la variation du paramètre du réseau en fonction de la concentration ( $x$ ) montre que le paramètre de réseau diminue avec la variation de la concentration de l'Atome de Cd de ( $x=0$  vers  $x=0.5$ ) et augmente de ( $x=0.5$  à  $x=1$ ). Concernant le module de compressibilité, on a trouvé que ce dernier adopte un comportement contraire au paramètre de réseau, il augmente avec la variation de la concentration de l'Atome de Cd de ( $x=0$  vers  $x=0.5$ ), et une autre fois diminue du concentration ( $x=0.5$  à  $x=1$ ).

Les densités d'états (DOS) des phonons sont calculés en utilisant la DFPT. La séparation entre les branches acoustiques et optiques varie d'un matériau à un autre. Concernant les propriétés supraconductivités, Nous avons calculé la fonction d'Eliashberg  $\alpha^2F(\omega)$ , et nous avons porté notre attention sur la comparaison entre la DOS et la fonction de Eliashberg afin de décrire l'effet de la diffusion des électrons sur les phonons. D'après le calcul de la constante de couplage électron-phonon  $\lambda$  et la température critique  $T_c$ , nous avons trouvé une relation de proportionnalité quand  $\lambda$  a des grandes valeurs,  $T_c$  est aussi.

Nos résultats calculées sont en désaccord avec d'autres résultats théoriques, ce problème est lié aux valeurs des fréquences imaginaires trouvés, qui nécessite un nombre de points très dense pour l'intégration de la zone de Brillouin.