

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

جامعة عمار ثليجي بالأغواط

UNIVERSITE AMAR TELIDJI DE LAGHOUAT

كلية العلوم

Faculté des Sciences

Département : Sciences de la matière



Mémoire de Master

Domaine : Sciences de la matière

Filière : Physique

Option : Physique des Matériaux

Présenté par :

DJARALLAH Chaima

THEME

*Étude ab-initio des propriétés physiques des composés
Heusler supraconducteurs Pd_2ZAl ($Z = Hf$ et Zr)*

Soutenu publiquement devant le jury composé de :

Mr. BOUCHENAF A Mohamed	MCA	President
Mr. FAID Fares	MCB	Examineur
Mr. ZIRGUINI Houcine	MAA	Examineur
Mr. BOUROUROU Yahia	MCA	Encadreur
Melle. KHATIRI Mahdjouba	Doctorante	Co-Encadreur

Année Universitaire 2022/2023

REMERCIEMENT

*Avant tout, je remercie **ALLAH** qui m'a aidé à réaliser ce travail.*

*Je remercie mon encadreur Monsieur **BOUROUROU Yahia M.C.A** à l'université de Laghouat, et Co - encadreur **KHATIRI Mahdjouba**, doctorant l'université de Laghouat pour m'avoir proposé un sujet de mémoire, ainsi que pour leur dirigé et suivi ce travail.*

*J'adresse toute ma reconnaissance à Monsieur **BOUCHNENAFI Mohamed**, Maitres de conférences à l'université de Laghouat, pour m'avoir fait l'honneur de présider le jury de ce mémoire. Je tiens à exprimer ma gratitude à Monsieur **ZIRGUINI Houcine** et **FAID Fares** , professeur à l'Université de Laghouat d'avoir acceptés d'être examinateurs de ce travail.*

Je remercie également tous mes collègues et mes amis pour leur soutien, leur présence, et leur encouragement.

Je tiens à remercier tous ceux qui m'ont aidé de près ou de loin.

DÉDICACE

Je dédie ce modeste travail

A mon père (Djarallah Alai) qui reste toujours à mon cœur.

A celle qui m'a donné la vie, le symbole de tendresse,

Qui s'est sacrifiée pour mon bonheur et ma réussite, à ma mère (Om elkhair Ayat).

à mes sœurs (Fatima, Asma, Koutar, Soundous, Aya)

Et à mon fiancé Saber

A toute la famille,

A tous mes amis

A tous qui m'ont aidé de près ou de loin.

Djarallah Chaima

Sommaires

Chapitre I Alliages Heusler

I.1 Introduction.....	2
I.2 Alliage Heusler	2
I.3 Les alliages demi-Heusler (Half-Heusler)	3
I.4 Les alliages complet Heusler (full Heusler).....	4
I.6 Introduction.....	6
I.7 Historique de la supraconductivité.....	6
I.8 Caractéristique des supraconducteurs	8
I.8.1 Résistivité nulle :	8
I.8.2 Effet Meissner :	9
I.8.3 Température critique :	9
I.8.4 Champ critique :	10
I.8.5 Courant critique :	10
I.8.6. Surface critique :	10
I.9 Les différents types des supraconducteurs.....	11
* Supraconducteurs de type I.....	11
* Supraconducteurs de type II :	12
I.10 La supraconductivité : quelques concepts.....	12
I.11 Les alliages Heusler Supraconducteur	13
I.12 Intérêts et applications des alliages Heusler	14
References	15

Chapitre II *Théorie de la fonctionnelle de la densité DFT*

II.1 Introduction	2
II.2 Equation de Schrödinger	2
II.3 Approximation de Born Oppenheimer	3
II.4 Approximation de Hartree.....	4

II.5	Approximation de Hartree-Fock	4
II.6	Théorie de la Fonctionnelle de la Densité.....	5
II.7	Les deux théorèmes de Hohenberg et Kohn.....	6
II.7.1	<i>Premier théorème</i>	6
II.7.2	Deuxième théorème de Hohenberg et Kohn.....	7
II.8	Les équations de Kohn et Sham	8
II.9	La fonctionnelle d'échange-corrélation	8
II.9.1	<i>L'effet d'échange</i>	8
II.9.2	<i>La corrélation de coulomb</i>	8
II.9.3	<i>La correction de « self interaction »</i>	9
II.10	L'approximation de la densité locale (LDA)	9
II.11	L'approximation de la densité locale de spin.....	9
II.12	Approximation du gradient généralisé (GGA).....	10
II.13	La méthode de pseudo potentiel et ondes planes	10
II.13.1	<i>La méthode de pseudo potentiel</i>	10
II.13.2	<i>Théorème de Bloch</i>	10
II.13.3	<i>L'approche de pseudo potentiel</i>	11
II.13.3.1	<i>L'approximation de cœur gelé</i>	11
II.13.3.2	<i>Les pseudo potentiels</i>	11
II.13.4	<i>Pseudo-potentiels à norme conservée</i>	12
II.14	Code du calcul : Quantum ESPRESSO.....	13
II.14.1	<i>Simulations de base[25]</i>	13
II.14.2	<i>PWscf</i>	14
II.14.3	<i>Fichiers d'entrée</i>	14

Chapitre III Résultats et Discussions

III.1 Introduction.....	2
III.2 Détails de calcul	2
III.3. Etude de convergence	2
III.3 Propriétés structurales	4
III.4 Propriétés électroniques	6
III.4.1 Structure de bande et densité d'état électronique totale et partielle	6
III.5 Propriété dynamique	9
III.5.1 Les phonons.....	9
III.6 Propriété supraconductrice.....	11

Liste de Figure

Chapitre I Alliages Heusler

Figure I. 1 Structure cristalline des alliages Half-Heusler XYZ : Le site rouge est occupé par X, le site bleu par Y et le vert par Z.....	3
Figure I. 2 La maille conventionnelle de la phase ordonnée $L2_1$ de la structure X_2YZ , le site bleu est occupé par X, le site rouge par Y, et le site vert par Z.	4
Figure I. 3 structure d'Heusler quaternaire	5
Figure I. 4 Résistivité électrique de mercure à basse température [2].	6
Figure I. 5 Historique des découvertes de la température critique	8
Figure I. 6 Courbe de la résistivité d'un supraconducteur en fonction de la température.	8
Figure I. 7 Diamagnétisme parfait des supraconducteurs (Effet Meissner).....	9
Figure I. 8 Etat normale et supraconducteur d'un métal en fonction de la température.....	10
Figure I. 9 Surface critique et ordre de grandeur des paramètres critique de quelques matériaux supraconducteurs.....	11

Chapitre II *Théorie de la fonctionnelle de la densité DFT*

Figure II. 1 Premier théorème de Kohn et Hohenberg.....	6
---	---

Chapitre III Résultats et Discussion

Figure III. 3 Structure Cristalline de l'alliage Full Heusler Pd ₂ ZAl (Z= Hf et Zr).....	4
Figure III. 4 structure de bande de composés Pd ₂ HfAl calculée par GGA.....	6
Figure III. 5 structure de bande de composés Pd ₂ ZrAl calculée par GGA.....	7
Figure III. 6 La densité d'état du HfPd ₂ Al calculée par LDA.....	8
Figure III. 7 La densité d'état du Pd ₂ ZrAl calculée par LDA.....	8
Figure III. 8 Courbes de dispersion des phonons pour le composé Pd ₂ HfAl.....	10
Figure III. 9 Courbes de dispersion des phonons pour le composé Pd ₂ ZrAl.....	10

Liste de Tableau

Chapitre I Alliages Heusler

Tableau I. 1 <i>Tableau périodique des éléments . Les éléments X en rouge, Y en bleu et Z en vert. Un grand nombre d'alliages Heusler est possible d'être formé par la combinaison des différents éléments.</i>	2
Tableau I. 2 Les sites atomique des combinées inéquivalentes des alliages demi-Heulser.....	3
Tableau I. 3 Nombre, distance (<i>d</i>) des premiers voisins de chaque type d'atomes dans un alliage complet-Heusler X ₂ YZ de structure L2 ₁ ; a ₀ est le paramètre de maille de l'alliage.	4
Tableau I. 4 Les sites atomiques des combinaisons inéquivalentes des alliages Heusler quaternaires.	5
Tableau I. 5 Température critique de quelques matériaux supraconducteur	10
Tableau I. 6 Propriétés supraconductrices de quelque composés Heusler.....	13

Chapitre III Résultats et Discussion

Tableau III. 1.....	2
Tableau III. 2 Convergence de l'énergie totale en fonction de l'énergie de coupure de composé Pd ₂ HfAl.....	4
Tableau III. 3 les positions atomiques de composé Pd ₂ HfAl.....	5
Tableau III. 4 les positions atomiques de composé Pd ₂ ZrAl.....	5
Tableau III. 5 Les énergies totales et les paramètres de maille optimisés pour deux composés Pd ₂ ZAl (Z=Hf=Zr)avec autres résultats théoriques et expérimentaux disponibles	6
Tableau III. 6 Le couplage électron-phonon, fréquence logarithmique moyenne des phonon ω_{ln} et la température critique T_c calculés par GGA	12

Introduction général

La recherche de nouveaux matériaux innovantes aux propriétés physiques spécifiques est un enjeu majeur de l'industrie actuelle, et ce quels que soient les domaines d'applications considérés (matériaux émergents, micro-électronique, environnement biomatériaux, énergie etc.). Au cours des dernières années, les applications potentielles des composés Heusler dans différents secteurs ont considérablement augmenté et ont une quantité énorme de propriétés de transport magnétique et électrique [1], la demi-métallicité[2], la supraconductivité[3, 4], l'effet de mémoire de forme et l'effet semi-métallique[5] et nature de comportement des fermions lourds [6]. Les alliages Heusler ont été découverte par Fritz Heusler en 1903, où il a observé que dans la structure Cu_2MnAl , où tous les éléments étaient individuellement non magnétiques qu'il présentait un comportement ferromagnétique [9]. Les alliages Heusler conservent généralement deux types de configuration ou chaque stœchiométrie est de $(1; 1; 1)$ qui sont connus comme un demi-Heusler et de $(1; 2; 1)$ est appelé full Heusler. Les demi-Heusler et les full-Heusler ont une formule chimique générale de XYZ et X_2YZ respectivement, où X et Y sont des métaux de transition et Z est un élément du groupe principal.

La supraconductivité est une propriété physique étonnante d'un matériau qui a été observée pour la première fois dans le mercure (Hg) en 1911, et c'est encore aujourd'hui un sujet de recherche tout à fait fascinant. Sur plus de 1000 composés Heusler, seuls 30 ont montré une supraconductivité [10]. La supraconductivité des composés d'Heusler a été remarquée pour la première fois dans des structures à base de Pd telles que LuPd_2Sn [11]. Il existe des Heusler supraconducteurs de Ga comme un élément du groupe principal ont des températures critiques basses tels que NbNi_2Ga avec 1.54 K [12] et HfNi_2Ga avec 1.12 K [12]. Certains full-Heusler supraconducteurs comme ErPd_2Sn ont montré un comportement magnétique [13]. Expérimentalement, l'existence de la supraconductivité a été confirmée en mesurant la résistivité électrique et la capacité calorifique.

Des méthodes des premiers principes (Ab initio), de se développer et d'arriver à un stade très élaboré qui a rendu possible le calcul de l'énergie totale, la structure de bande et toutes les propriétés qui en découlent, avec une précision très satisfaisante. Ces méthodes de calcul Ab-initio sont un outil très puissant pour la prédiction et l'étude de nouveaux matériaux, sous différentes conditions où l'expérience est presque impossible à réaliser, voir même dangereuse, destructive ou polluante.

Introduction générale

Parmi les méthodes ab-initio, nous avons utilisé la méthode des ondes planes et pseudopotentiels (PW-PP) est l'une des plus précises pour calculer la structure électronique des solides dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), et l'approximation de l'énergie d'échange de corrélation utilisée dans ce travail est l'approximation du gradient généralisé (GGA). L'utilisation de cette méthode nous permet de déterminer les propriétés structurales (paramètres de maille), propriétés électroniques (structure de bandes, densité d'état électronique), propriété supraconductrice (T_c), ... etc.

L'objectif de notre travail est d'établir les propriétés structurales, électroniques, dynamiques et supraconductrice des alliages full-Heusler Pd_2ZAl avec ($Z = Hf$ et Zr).

Notre manuscrit est organisé comme suit : nous commençons par une introduction générale. Dans le premier chapitre, nous effectuons une recherche bibliographique succincte sur les alliages Heusler et leurs applications. Dans le deuxième chapitre, nous rappelons les principes fondamentaux de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et la méthode PW-PP. Dans le troisième chapitre, nous allons présenter les résultats Pd_2ZAl avec ($Z = Hf$ et Zr) et nous allons finir par une conclusion générale.

Référence

- [1] P. Webster, K. Ziebeck, Magnetic and chemical order in Heusler alloys containing cobalt and titanium, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 34 (1973) 1647-1654.
- [2] I. Galanakis, P. Mavropoulos, P.H. Dederichs, Electronic structure and Slater–Pauling behaviour in half-metallic Heusler alloys calculated from first principles, *Journal of Physics D: Applied Physics*, 39 (2006) 765.
- [3] J. Winterlik, G.H. Fecher, C. Felser, Electronic and structural properties of palladium-based Heusler superconductors, *Solid state communications*, 145 (2008) 475-478.
- [4] B. Wiendlocha, M. Winiarski, M. Muras, C. Zvoriste-Walters, J.-C. Griveau, S. Heathman, M. Gazda, T. Klimczuk, Pressure effects on the superconductivity of the Hf Pd₂ Al Heusler compound: experimental and theoretical study, *Physical Review B*, 91 (2015) 024509.
- [5] T. Klimczuk, C. Wang, K. Gofryk, F. Ronning, J. Winterlik, G.H. Fecher, J.-C. Griveau, E. Colineau, C. Felser, J.D. Thompson, Superconductivity in the Heusler family of intermetallics, *Physical Review B*, 85 (2012) 174505.
- [6] T. Kagayama, G. Oomi, R. Yagi, Y. Iye, Y. Ōnuki, T. Komatsubara, Effect of pressure on the magnetoresistance of CeInCu₂, *Journal of alloys and compounds*, 207 (1994) 271-274.
- [7] V. Pavlyuk, G. Dmytriv, I. Chumak, H. Ehrenberg, H. Pauly, The crystal structure of the LiAg₂In compound, *Journal of Solid State Chemistry*, 178 (2005) 3303-3307.
- [8] V. Pavlyuk, P. Solokha, G. Dmytriv, B. Marciniak, V. Paul-Boncour, The Heusler-type alloy MgZn₂Ce, *Acta Crystallographica Section E: Structure Reports Online*, 63 (2007) i161-i161.
- [9] T. Graf, C. Felser, S.S. Parkin, Simple rules for the understanding of Heusler compounds, *Progress in solid state chemistry*, 39 (2011) 1-50.
- [10] K. Górnicka, G. Kuderowicz, E.M. Carnicom, K. Kutorasiński, B. Wiendlocha, R.J. Cava, T. Klimczuk, Soft-mode enhanced type-I superconductivity in Li Pd₂ Ge, *Physical Review B*, 102 (2020) 024507.
- [11] S. Malik, A. Umarji, G. Shenoy, Depression of the superconducting transition temperature of the Heusler alloy Pd₂YSn with the addition of magnetic rare-earth metals, *Physical Review B*, 32 (1985) 4426.
- [12] J. Wernick, G. Hull, T. Geballe, J. Bernardini, J. Waszczak, Superconductivity in ternary Heusler intermetallic compounds, *Materials Letters*, 2 (1983) 90-92.
- [13] R. Shelton, L. Hausermann-Berg, M. Johnson, P. Klavins, H. Yang, Coexistence of superconductivity and long-range magnetic order in ErPd₂Sn, *Physical Review B*, 34 (1986) 199.
- [14] S. Chadov, X. Qi, J. Kübler, G.H. Fecher, C. Felser, S.C. Zhang, Tunable multifunctional topological insulators in ternary Heusler compounds, *Nature materials*, 9 (2010) 541-545.

Chapitre I
Alliages Heusler
Supraconductivité

Partie 1 : Alliages Heusler

I.1 Introduction

Le terme alliages Heusler est attribué à un groupe de composés qui contient à peu près 3000 composés identifiés. Ces composés remarquables ont été découverts la première fois par Fritz Heusler en 1903 tandis qu'il travaillait sur le ferromagnétisme de l'alliage Cu_2MnAl [1].

Depuis la découverte des alliages Heusler, ces derniers sont devenus un domaine d'intérêt de la recherche pour les applications de l'électronique de spin et de la supraconductivité[2]. Grâce à un large éventail de propriétés, ces composés peuvent avoir le comportement de métaux, de demi-métaux, de semi-conducteurs, de supraconducteurs et bien d'autres. Les alliages Heusler ont continuellement attiré l'intérêt en raison de leurs températures de curie élevées[3]. Dans ce chapitre, nous prévoyons de donner une description générale de règles de base connues à propos des alliages Heusler et nous fournirons un aperçu général de cette classe des matériaux, leur structure cristalline, leurs propriétés et envisager aussi les diverses applications possibles.

I.2 Alliage Heusler

Il existe deux groupes : les alliages dit demi-Heusler de formule XYZ et ceux dit full-Heusler de formule X_2YZ ou, dans les deux cas X et Y sont des métaux de transition et Z est un élément du groupe III, IV ou V dans le tableau périodique .

Tableau I. 1 Tableau périodique des éléments . Les éléments X en rouge, Y en bleu et Z en vert. Un grand nombre d'alliages Heusler est possible d'être formé par la combinaison des différents éléments.

X_2YZ Heusler compounds

H 2.20																	He	
Li 0.98	Be 1.57											B 2.04	C 2.55	N 3.04	O 3.44	F 3.98	Ne	
Na 0.93	Mg 1.31											Al 1.61	Si 1.90	P 2.19	S 2.58	Cl 3.16	Ar	
K 0.82	Ca 1.00	Sc 1.36	Ti 1.54	V 1.63	Cr 1.66	Mn 1.55	Fe 1.83	Co 1.88	Ni 1.91	Cu 1.90	Zn 1.65	Ga 1.81	Ge 2.01	As 2.18	Se 2.55	Br 2.96	Kr 3.00	
Rb 0.82	Sr 0.95	Y 1.22	Zr 1.33	Nb 1.60	Mo 2.16	Tc 1.90	Ru 2.20	Rh 2.28	Pd 2.20	Ag 1.93	Cd 1.69	In 1.78	Sn 1.96	Sb 2.05	Te 2.10	I 2.66	Xe 2.60	
Cs 0.79	Ba 0.89	Hf 1.30	Ta 1.50	W 1.70	Re 1.90	Os 2.20	Ir 2.20	Pt 2.20	Au 2.40	Hg 1.90	Tl 1.80	Pb 1.80	Bi 1.90	Po 2.00	At 2.20	Rn		
Fr 0.70	Ra 0.90																	
		La 1.10	Ce 1.12	Pr 1.13	Nd 1.14	Pm 1.13	Sm 1.17	Eu 1.20	Gd 1.20	Tb 1.10	Dy 1.22	Ho 1.23	Er 1.24	Tm 1.25	Yb 1.10	Lu 1.27		
		Ac 1.10	Th 1.30	Pa 1.50	U 1.70	Np 1.30	Pu 1.28	Am 1.13	Cm 1.28	Bk 1.30	Cf 1.30	Es 1.30	Fm 1.30	Md 1.30	No 1.30	Lr 1.30		

I.3 Les alliages demi-Heusler (Half-Heusler)

Les demi-Heusler cristallisent dans une structure cubique de groupe spatial ($N^{\circ}216$, $F\bar{4}3m$, $C1_b$) [4] qui peut être dérivée de la structure tétraédrique de type ZnS par un remplissage des sites octaédriques du réseau (Figure I.1)

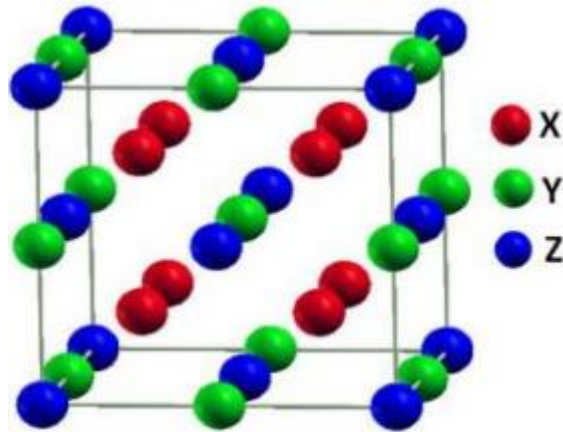


Figure I. 1 Structure cristalline des alliages Half-Heusler XYZ : Le site rouge est occupé par X, le site bleu par Y et le vert par Z.

Ce type de structure demi-Heusler peut être caractérisé par l'interpénétration de trois sous-réseaux cubique à faces centrées (cfc), dont chacun est occupée par les atomes X, Y et Z et les positions occupées sont 4a (0,0,0), 4b ($1/2, 1/2, 1/2$), et 4c ($1/4, 1/4, 1/4$) [5, 6].

En principe, trois arrangements atomiques non équivalents sont possibles dans ce type de structure. Dans la structure demi-Heusler différents type de désordre atomique sont possibles. Voici le tableau qui résume les trois combinées inéquivalentes possible de ce type de structure (Tableau I. 2).

Tableau I. 2 Les sites atomique des combinées inéquivalentes des alliages demi-Heusler

Eléments	X	Y	Z
Type I	4a (0,0,0)	4b ($1/2, 1/2, 1/2$)	4c ($1/4, 1/4, 1/4$)
Type II	4b ($1/2, 1/2, 1/2$)	4c ($1/4, 1/4, 1/4$)	4a (0,0,0)
Type III	4c ($1/4, 1/4, 1/4$)	4a (0,0,0)	4b ($1/2, 1/2, 1/2$)

I.4 Les alliages complet Heusler (full Heusler)

Les alliages complet-Heusler sont caractérisés par la formule chimique X_2YZ et la maille conventionnelle cubique de leur phase ordonnée $L2_1$ est représentée sur la figure I.2. Le prototype de cette structure régulière est Cu_2MnAl [3]. Dans cette phase cubique parfaitement ordonnée de groupe d'espace $Fm\bar{3}m$ (N°225), les atomes X, Y et Z occupent respectivement les positions 8c ($1/4, 1/4, 1/4$), 4a ($0,0,0$) et 4b ($1/2, 1/2, 1/2$) chaque atome est situé dans un environnement cubique.

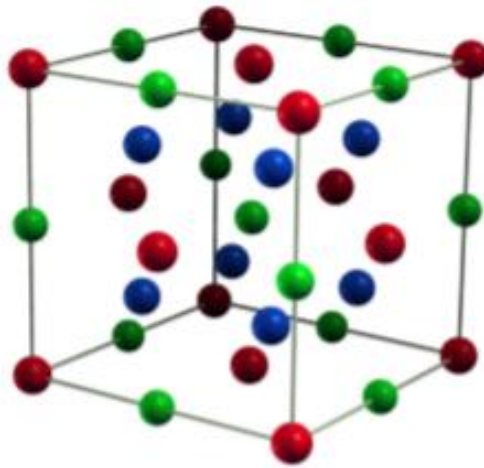


Figure I. 2 La maille conventionnelle de la phase ordonnée $L2_1$ de la structure X_2YZ , le site bleue est occupé par X, le site rouge par Y, et le site vert par Z.

Les atomes X sont entourés, en premiers voisins, par 4 atomes Y et 4 atomes Z, alors que les espèces chimiques Y et Z sont chacune entourées par 8 atome X. Toutes ces informations sont présentées dans le tableau I.3.

Tableau I. 3 Nombre, distance (d) des premiers voisins de chaque type d'atomes dans un alliage complet-Heusler X_2YZ de structure $L2_1$; a_0 est le paramètre de maille de l'alliage.

Atome	1 ^{er} voisins	d/a_0	2 nd voisins	d/a_0	3 ^e voisins	d/a_0
X	4Y et 4Z	0.433	6X	0.5	12X	0.707
Y	8X	0.433	6Z	0.5	12Y	0.707
Z	8X	0.433	6Y	0.5	12Z	0.707

I.5 Les alliages Heusler quaternaires

Lorsque les éléments X seront partiellement substitués par X', les alliages demi-Heusler ternaires de composition 2 :1 :1 génèrent d'autres alliages Heusler quaternaires de formule chimique

$XX'YZ$ qui cristallisent dans la phase cubique de type $LiMgPdSn$ avec une composition 1 : 1 : 1 : 1 (notée Y de groupe d'espace $F\bar{4}3m$, N° 216) [7]. Les éléments X, X', Y, Z occupent les positions atomiques $4c(1/4, 1/4, 1/4)$, $4d(3/4, 3/4, 3/4)$, $4b(1/2, 1/2, 1/2)$, $4a(0, 0, 0)$, respectivement [3, 8] (Figure I.3). Le Tableau I.4 résume les trois combinaisons inéquivalentes des alliages Heusler quaternaires.

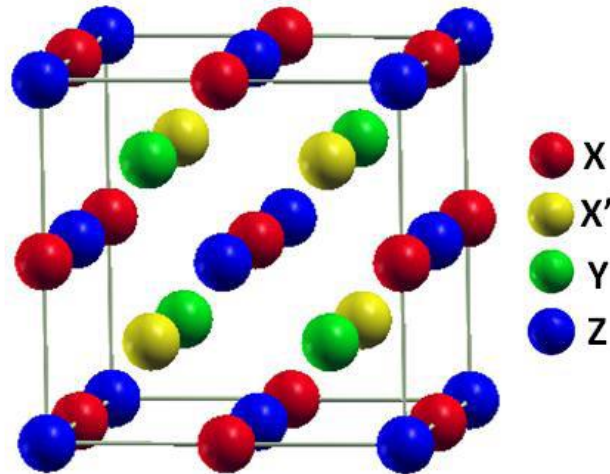


Figure I. 3 structure d'Heusler quaternaire

Tableau I. 4 Les sites atomiques des combinaisons inéquivalentes des alliages Heusler quaternaires.

Eléments	X	X'	Y	Z
Type I	4c	4d	4b	4a
Positions des atomes	$(1/4, 1/4, 1/4)$	$(3/4, 3/4, 3/4)$	$(1/2, 1/2, 1/2)$	$(0, 0, 0)$
Type II	4b	4d	4c	4a
Positions des atomes	$(1/2, 1/2, 1/2)$	$(3/4, 3/4, 3/4)$	$(1/4, 1/4, 1/4)$	$(0, 0, 0)$
Type III	4a	4d	4b	4c
Positions des atomes	$(0, 0, 0)$	$(3/4, 3/4, 3/4)$	$(1/2, 1/2, 1/2)$	$(1/4, 1/4, 1/4)$

I.6 Intérêts et applications des alliages Heusler

La classe des matériaux Heusler suscite ces dernières années un intérêt croissant [9.10] en raison de leurs diverses propriétés pour l'optoélectronique[11.12] la mémoire de forme[13.14], la supraconductivité et les applications thermoélectriques [15.16]. De plus, certains composés Heusler sont ferromagnétiques prometteurs pour des applications spintroniques[17].

La spintronique est actuellement un domaine de recherche très important. Les dispositifs spintronique présentent des avantages potentiels de la non-volatilité, de l'augmentation de la vitesse de traitement des données de la diminution de la consommation d'énergie électrique et également d'une moindre dissipation thermique par rapport aux dispositifs semi- conducteurs conventionnels [18].

La découverte du phénomène de GMR et TMR était la première étape de l'établissement d'une toute nouvelle discipline de l'électronique, alors que cette révolution concernant la spintronique caractérisée par l'exploitation d'une propriété supplémentaire de l'électron, son spin, et non pas seulement sa charge électrique. La GMR considéré comme une percée technologique réside dans la sensibilité de la détection qui permet de diminuer la taille des inscriptions et d'augmenter la densité de stockage d'information sur des disque durs qui possèdent des têtes de lecture magnétiques extrêmement sensibles et fonctionnés sur le principe de la magnétorésistance géant [19]. Cette forte augmentation de la densité de stockage d'information permet aussi de fabriquer des disques aussi très petits et d'étendre ainsi l'utilisation de disques durs aux appareils de photographie numérique et à certains téléphones portables [20].

Partie 2 : Supraconductivité

I. Introduction

La supraconductivité est un phénomène qui apparaitre a des températures très basses ou certains matériaux, dont ils perdants toute résistance électrique. Un courant électrique continu peut alors circuler à travers ce matériau sans aucune dissipation d'énergie. On dit qu'il y'a transition de l'état normal (dissipatif) à l'état supraconducteur (non dissipatif). La température de transition à l'état supraconducteur dépend de la nature du matériau[1].

I.1 Historique de la supraconductivité

La supraconductivité est devenu un domaine très passionnant de la physique, surtout qu'il a mis en doute les principes établis de cette science, notamment en électromagnétisme.Sa découverte, datant de 1911, est due au physicien Néerlandais Heike KamerlinghOnnes (1853-1926) lors de son étude du comportement électrique des métaux très pers température, après avoir réussi à liquéfier l'hélium en 1908 pour atteindre une température de 4.2 K soit -268.95°C [1-5]. On savait déjà que généralement la résistivité des métaux diminue linéairement en abaissant la température jusqu'à une certaine valeur, Au-dessous de cette valeur, elle reste généralement constante même en diminuant la température. Cette résistivité résiduelleest due aux impuretés

ainsi aux défauts dans la structure cristalline déjà présente dans le métal. Onnes remarqua qu'à une température inférieure à 4.15 K (appelée température critique T_c), la résistivité électrique du mercure tombe brusquement à zéro (Figure I.4). Une année après, il observa le même phénomène lors des essais similaires réalisés avec de l'étain et du plomb (qui sont des très mauvais conducteurs à température ambiante) à des températures critique de 3.7K et 6K, respectivement.

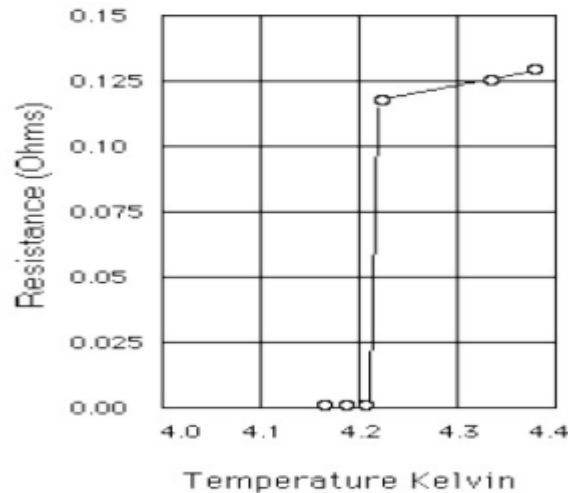


Figure I. 4 Résistivité électrique de mercure à basse température [2].

toutes les recherches qui ont été consacrées pour percer le mystère de ce phénomène de supraconductivité, ont été de types phénoménologiques comme par exemple la découverte de l'effet Meissner en 1933 [6-9] par les deux physiciens allemands Walter Meissner (1882-1974) et Robert Ochsenfeld (1901-1993) qui consiste à observer la capacité du matériau supraconducteur à exclure les lignes du champ magnétique présent dans son voisinage immédiat : le courant électrique est porté par des paires d'électron appariés qui peuvent se mouvoir sans aucune résistance ni dissipation. En présence d'un champ magnétique, les paires d'électrons engendrent des courants de surface permanents, qui à leur tour créent, appelé aussi diamagnétisme parfait que se base la lévitation magnétique. Cependant, l'effet Meissner n'a lieu que si le champ externe est suffisamment faible.

En 1953, la théorie de London a été mise en place, par les frères Fritz London (1900-1954) et Heinz London (1907-1970)[10], pour expliquer le phénomène d'expulsion du champ magnétique dans tout le matériau supraconducteur à l'exception d'une couche de surface du matériau. Le champ magnétique décroît exponentiellement à l'intérieur du matériau et pénètre sur une longueur caractéristique $\lambda_L = \sqrt{m/\mu_0 n_s e^2}$ appelée longueur de pénétration de London, avec n_s

étant la densité de « supra électron », m et e sont respectivement la masse et la charge électrique des électrons et μ_0 est la perméabilité du vide. Pour des supraconducteurs conventionnels, λ_L varie entre 100 et 1000 Å.

Pendant plusieurs années, les physiciens ont cru qu'il existe un seul type de matériaux supraconducteurs jusqu'à l'arrivée de la théorie de Ginzburg-Landau en 1950 [11], une autre théorie phénoménologique qui a été mise en place par les physiciens soviétiques V.L. Ginzburg (1916-2009) et L.D. Landau (1908-1968) et qui a permis d'expliquer les propriétés macroscopiques des supraconducteurs. Ils ont introduit une constante k quasiment indépendant de la température, appelée constante de Ginzburg-Landau. En particulier, Alexeï Abrikosov (1928-2017) montre qu'avec cette théorie on peut prévoir l'existence de deux catégories de supraconducteurs (type I et II).

En 1957, J. Bardeen (1908-1991), L.N.Cooper (1930) et J.R.Schrieffer (1931-2019) ont expliqué la supraconductivité de façon microscopique par la formation des paires d'électrons, appelé paires de Cooper, sous l'effet d'une interaction attractive entre électrons résultant de l'échange de phonons [9, 12, 13] . A basse température ces électrons ne subissent aucune dissipation d'énergie par effet joule car ils ne rencontrent aucune résistance, donc ils sont capables de se déplacer à travers le matériau sans aucun frottement : c'est la théorie dite *BCS*. Malheureusement cette théorie n'est valable que pour des matériaux supraconducteurs à basse température (d'environ 30 K).

Avec l'arrivée de l'année 1986, une découverte décisive a été faite dans le domaine de la supraconductivité, Karl Alexander Muller (1927) et Johannes Georg Bednorz (1950), chercheurs du laboratoire de recherche *IBM* à Ruschlikon, en Suisse, ils ont découvert un oxyde à base de Baryum, de Lanthane, de Cuivre et d'Oxygène à une température de 34 K [14-16]. Cette découverte déclenchée une vague d'activités dans le domaine de la supraconductivité. Des chercheurs du monde entier ont commencé "cuisiner" des céramiques de toutes les combinaisons imaginables dans le but de trouver des supraconducteurs à des températures plus en plus hautes.

En janvier 1987, une équipe de chercheur de l'université d'Alabama-Huntsville a remplacé le lanthane par l'yttrium dans les molécules de *BaLaCuO* a obtenu un incroyable rendement à une température de 92 K. Pour la première fois, on avait découvert un matériau supraconducteur (appelé aujourd'hui *YBaCuO*) à des températures supérieures à celles de l'azote liquide [17-19]. Après des nouvelles générations des composés basés sur l'oxyde de cuivre apparurent avec des

températures critiques qui dépassent la température de l'hélium liquide tel que *La-Sr-Cu-O*, *Y-Sr-Cu-O*, *Ta-Ba-Cu-O* et *Ti-Ca-Cu-O*[20-27]. Très récemment, une équipe de l'institut Max-Planck de chimie de Mayence (Allemagne) annonçait avoir observé des signes de l'apparition d'une phase supraconductrice dans l'hydrure de lanthane (*LaH₁₀*) a une température de seulement 250 K, soit environ -23°C, mais ce composé n'est pas stable qu'à très haute pression [28].

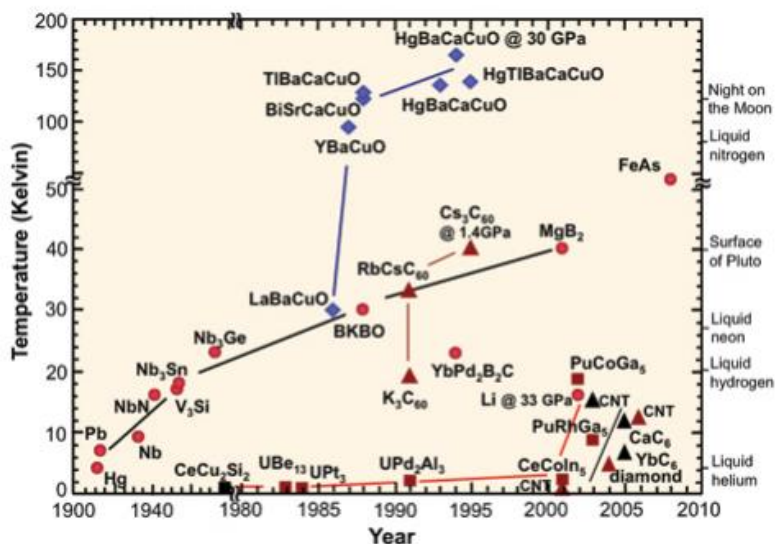


Figure I. 5 Historique des découvertes de la température critique

I.2 Caractéristique des supraconducteurs

Le supraconducteur se caractérise par :

I.2.1 Résistivité nulle

En absence de champ magnétique, la résistivité électrique d'un matériau supraconducteur chute brutalement à zéro quand il est refroidi à une température plus basse, cette température appelé température critique T_c (Figure I.6), cette propriété physique est une caractéristique du matériau supraconducteur. La température critique est une température de transition de l'état normale vers l'état supraconducteur du matériau dans l'absence de champ magnétique [18].

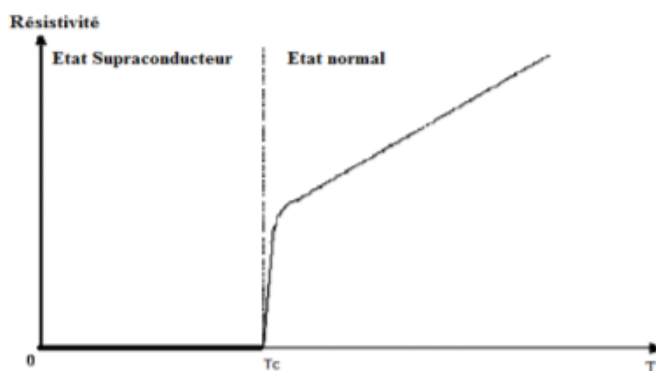


Figure I. 6 Courbe de la résistivité d'un supraconducteur en fonction de la température.

I.2.2 Effet Meissner

La seconde empreinte des matériaux supraconducteurs est leur aptitude à expulser un champ magnétique extérieur appliqué H_a de faible amplitude. Ces matériaux peuvent faire cette expulsion du champ que s'ils sont refroidis en dessous de leur température critique T_c [2]. Donc pour une résistance nulle, les matériaux supraconducteurs se caractérisent par un diamagnétisme parfait et réversible [26]. Ce comportement particulier est appelé l'effet Meissner c'est-à-dire la non-existence de tout champ magnétique dans le matériau pour n'importe quelles conditions initiales[1]. Meissner et Ochsenfeld[27] ont expliqué cette propriété des supraconducteurs par l'apparition d'un supra courant à la surface du matériau supraconducteur créant un flux magnétique B qui s'oppose exactement au champ magnétique extérieur. Ainsi, c'est l'apparition de courants supraconducteurs de surface qui empêche le champ magnétique de pénétrer à l'intérieur du matériau [12]. La figure suivante (Figure I.7) illustre l'effet Meissner dans une sphère supraconductrice [28].

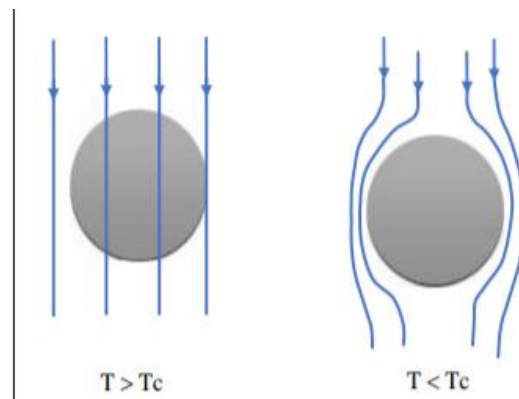


Figure I. 7Diamagnétisme parfait des supraconducteurs (Effet Meissner)

I.2.3 Température critique

La température critique est la température en dessous de laquelle la résistance tombe à zéro et le matériau devient supraconducteur. La transition apparaît comme une transition de phase de l'état normal vers l'état supraconducteur de la matière. Plusieurs matériaux présentent des transitions de phase supraconductrices à basses températures. Environ trente « 30 » métaux purs et quelques alliages tel que Nb_3Sn [29, 30] et $NbTi$ [31, 32] présentent une résistivité nulle à basse température et ont la propriété d'exclure les champs magnétiques de l'intérieur de ces supraconducteurs (Effet Meissner, voir Tableau I.5) ce type de supraconducteurs est appelé « Supraconducteurs à Basse Température Critique (SBTC) » [33].

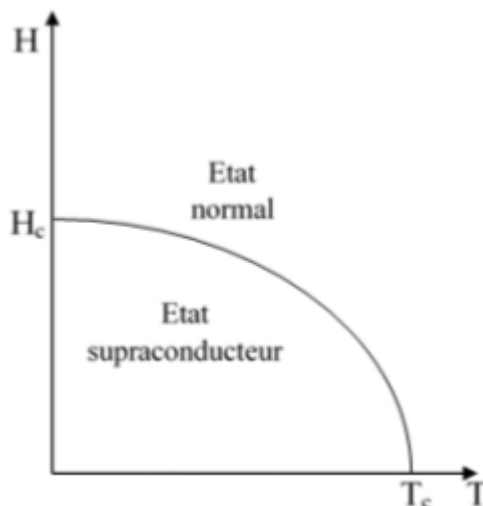


Figure I. 8 Etat normale et supraconducteur d’un métal en fonction de la température.

Tableau I. 5 Température critique de quelques matériaux supraconducteur

Elément	T _c (K)	Elément	T _c (K)	Elément	T _c (K)
Al	1.175	Nb	9.2	Tc	7.8
Be	0.023	Np	0.075	Th	1.37
Cd	0.55	Os	0.65	Ti	0.39
Ga	1.09	Pa	1.40	Tl	2.39
Hf	0.13	Pb	7.2	U	0.2
Hg	4.15	Re	1.7	V	5.3
In	3.41	Rh	0.0003	W	0.012
Ir	0.14	Ru	0.5	Zn	0.9
La	4.88	Sn	3.75	Zr	0.55
Mo	0.92	Ta	4.47	Lu	0.1
Composé	T _c (K)	Composé	T _c (K)	Composé	T _c (K)
Nb ₃ Sn	18.1	MgB ₂	39	UPt ₃	0.5
Nb ₃ Ge	23.2	YPd ₂ B ₂ C	23	UPd ₂ Al ₃	2
Cs ₃ C ₆₀	19	HoNi ₂ B ₂ C	7.5	URu ₂ Si ₂	1.2
Nb _{0.6} Ti _{0.4}	9.8	PuCoGa ₅	18.5	YNi ₂ B ₂ C	15.5
Supraconducteurs à HT _c	T _c (K)	Supraconducteurs à HT _c	T _c (K)	Supraconducteurs à HT _c	T _c (K)
La _{1.85} Sr _{0.15} CuO ₄	40	Tl ₂ Ba ₂ Ca ₂ Cu ₃ O _{10-δ}	127		
YBa ₂ Cu ₃ O _{7-δ}	93	HgBa ₂ Ca ₂ Cu ₃ O ₈	135		
Bi ₂ Sr ₂ Ca ₂ Cu ₃ O ₁₀	110	Hg _{0.88} Tl _{0.22} Ba ₂ Ca ₂ Cu ₃ O _{8.33}	138		

I.2.4 Champ critique

Le champ critique pour lequel la supraconductivité est détruite même si la température est en dessous de la température critique T_c pour peu ce champ soit important. Ce comportement est lié à la pénétration du champ dans ce supraconducteur (Effet Meissner). De plus cette valeur critique dépend du type du supraconducteur, elle est singulière (H_c) pour le type I, tandis que les supraconducteurs de type II possèdent deux champs critiques (H_{c1} et H_{c2}).

I.2.5 Courant critique

Un champ magnétique peut être créé à la surface d’un matériau supraconducteur et sur une profondeur lors de la circulation d’un courant électrique dans l’échantillon. Ce matériau peut perdre ses propriétés supraconductrices dans le cas où ce champ est trop important et sa valeur

dépasse celle du champ critique H_c [34]. D'où l'existence de courants critique, cette limite est une grandeur intrinsèque au matériau, Plus la valeur de H_c est faible, plus celle de J_c critique l'est également [35].

I.2.6 Surface critique

L'état supraconducteur étant limité par les trois grandeurs caractéristiques physiques : la température critique (T_c), le champ magnétique critique (H_c) et la densité de courant critique (J_c). Chacun de ces grandeurs dépend fortement des deux autres grandeurs. Le maintien de l'état supraconducteur exige que le champ magnétique, la densité de courant et la température demeurent au-dessous des valeurs critiques qui dépendent du matériau. En représentation 3D, l'aire délimitée lorsque l'on prend en compte les trois grandeurs (T_c , H_c , J_c) est appelée « surface critique » présente dans la Figure I.9. En partant de cette surface vers l'origine, le matériau est supraconducteur. Les valeurs les plus élevées pour H_c et J_c sont obtenues à $T = 0$ K, alors que la valeur la plus élevée pour la T_c est obtenue quand H et J sont à zéro. Lorsque l'on trouve dans les régions en dehors de cette surface, le matériau est dans l'état normale ou mixte.

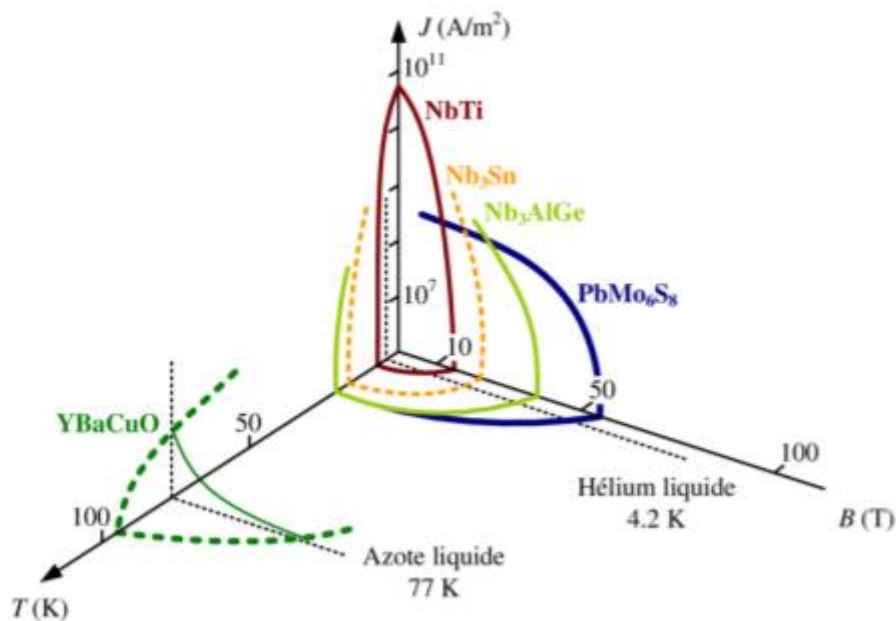


Figure I. 9 Surface critique et ordre de grandeur des paramètres critiques de quelques matériaux supraconducteurs.

I.3 Les différents types des supraconducteurs

Les matériaux supraconducteurs n'ont pas les mêmes caractéristiques dans la surface critique (T_c , H_c et J_c) si trois grandeurs sont différentes entre un matériau et un autre. Donc, les matériaux supraconducteurs sont classés en deux types (type I et type II) selon le champ magnétique de ces matériaux.

I.3.1 Supraconducteurs de type I

Ce sont généralement des corps purs. Lorsque l'amplitude du champ magnétique est inférieure à celle du champ critique H_c l'expulsion du champ est totale (effet Meissner parfait). Lorsque l'amplitude du champ est supérieure à H_c , le matériau subit une transition de phase de l'état supraconducteur à l'état normal (Fig.I.10) [36].

I.3.2 Supraconducteurs de type II

Ce sont des composés intermétalliques auxquels se sont ajoutés les supraconducteurs à haute critique (*SHTC*) après leur découverte. Ces supraconducteurs possèdent deux champs critiques : H_{c1} et H_{c2} . En dessous de H_{c1} le flux magnétique est expulsé (effet Meissner) et le supraconducteur est un diamagnétique parfait. Pour des valeurs de champ appliqué comprises entre H_{c1} et H_{c2} le flux magnétique pénètre partiellement dans le matériau sous forme de vortex. Dans l'état mixte et tant que les vortex occupent des positions fixes (on dit qu'ils sont piégés) les matériaux de type II restent supraconducteurs en gardant une de leur caractéristique, la résistivité nulle [37]. Le diagramme de phase dans le plan (H , T) d'un supraconducteur de type II est caractérisé par l'existence d'une zone supplémentaire comprise entre $H_{c1}(T)$ et $H_{c2}(T)$ et correspondant à l'état mixte (Fig.I.11)

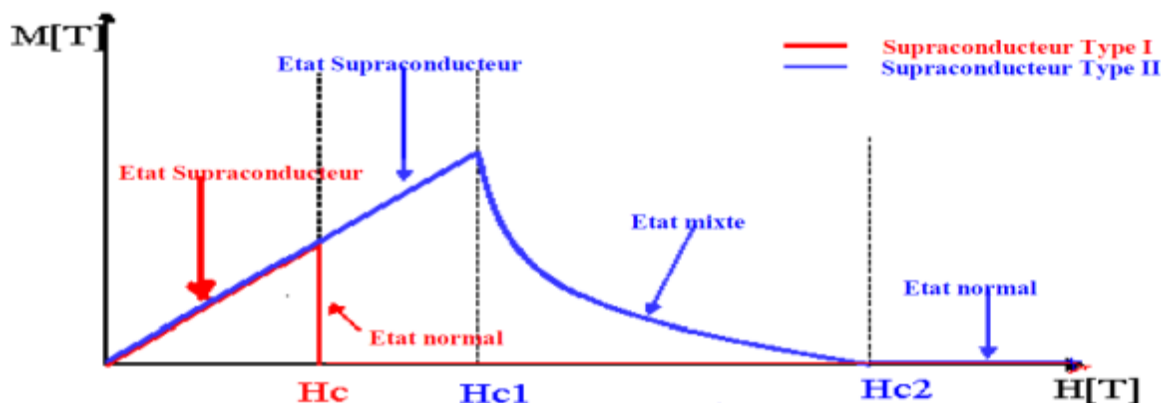


Figure I. 10 Aimantation des supraconducteurs de type I et II en fonction du champ magnétique

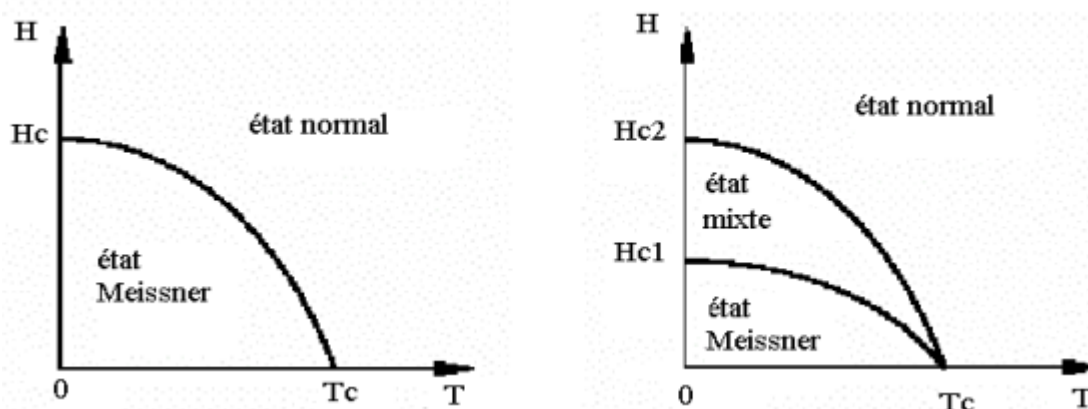


Figure I. 11 Diagrammes de phase (H , T) des supraconducteurs de type I et II

I.4 Les alliages Heusler Supraconducteur

Seuls 34 supraconducteurs complets de type Heusler sont signalés, avec des températures critiques atteignant jusqu'à $T_c = 5\text{K}$ (YPd₂Sn)[38.39]. Tous présentant des éléments de terres rares ou un métaux transition précoce (Zr , Hf , Nb) sur le site A et la plupart d'entre eux ayant sur le site C[40]. Les paramètres de supraconducteurs sont sélectionnés dans le Tableau I.4.

Où : T_c : température critique (K), λ_{e-p} : électron-phonon couplage paramètre obtenu en utilisant l'équation de McMillan et $\theta_D(k)$: Température de Debye

Tableau I. 6 Propriétés supraconductrices de quelque composés Heusler

Les composés	$T_c(k)$	$\varphi_D(k)$	λ_{e-p}
YPd ₂ Ge	1.96	194	0.56
MgPd ₂ Sb	2.1	250	0.53
ZrPd ₂ Al	3.4	189	0.65
HfPd ₂ Al	3.66	182	0.68
ZrPd ₂ In	2.19	26	0..55
HfPd ₂ In	2.86	243	0.58
ScPd ₂ Sn	2.0	277	0.52
YPd ₂ Sn	4.7	210	0.70
LuPd ₂ Sn	2.8	246	0.58
ScPd ₂ Pb	2.4	-	-
YPd ₂ Pb	2.3	198	0.52
LuPd ₂ Pb	2.4	-	-
ErPd ₂ Sn	1.17	-	-
TmPd ₂ Sn	2.82	120	0.72
YbPd ₂ Sn	2.46	118	0.69
TmPd ₂ Pb	2.1	-	-
YbPd ₂ Pb	2.8	-	-

References (Partie 1)

- [1] F. Heusler, Über magnetische manganlegierungen, Verhandlungen der Deutschen Physikalischen Gesellschaft, 5 (1903) 219.
- [2] R. De Groot, F. Mueller, P.v. van Engen, K. Buschow, New class of materials: half-metallic ferromagnets, Physical review letters, 50 (1983) 2024.
- [3] S. Trudel, O. Gaier, J. Hamrle, B. Hillebrands, Magnetic anisotropy, exchange and damping in cobalt-based full-Heusler compounds: an experimental review, Journal of Physics D: Applied Physics, 43 (2010) 193001.
- [4] H.C. Kandpal, C. Felser, R. Seshadri, Covalent bonding and the nature of band gaps in some half-Heusler compounds, Journal of Physics D: Applied Physics, 39 (2006) 776.
- [5] S. s, O. K, S. E, G. I, physical Review B, 2013.
- [6] G. Ding, G. Gao, L. Yu, Y. Ni, K. Yao, Thermoelectric properties of half-Heusler topological insulators MPtBi (M= Sc, Y, La) induced by strain, Journal of Applied Physics, 119 (2016) 025105.
- [7] J. Drews, U. Eberz, H.-U. Schuster, Optische Untersuchungen an farbigen Intermetallischen Phasen, Journal of the Less Common Metals, 116 (1986) 271-278.
- [8] M. Halder, M. Mukadam, K. Suresh, S. Yusuf, Electronic, structural, and magnetic properties of the quaternary Heusler alloy NiCoMnZ (Z= Al, Ge, and Sn), Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 377 (2015) 220-225.
- [9] T.E. Weller, M. Ellerby, S.S. Saxena, R.P. Smith, N.T. Skipper, Superconductivity in the intercalated graphite compounds C₆Yb and C₆Ca, Nature Physics, 1 (2005) 39-41.
- [10] Z. Liu, Z. Tang, J. Tan, Y. Zhang, Z. Wu, X. Wang, G. Liu, X. Ma, Tailoring structural and magnetic properties of Mn_{3-*x*}FexGa alloys towards multifunctional applications, IUCrJ, 5 (2018) 794-800.
- [11] Y. Zhang, Z. Liu, Z. Wu, X. Ma, Prediction of fully compensated ferrimagnetic spin-gapless semiconducting FeMnGa/Al/In half Heusler alloys, IUCrJ, 6 (2019) 610-618.
- [12] D. Kieven, R. Klenk, S. Naghavi, C. Felser, T. Gruhn, I-II-V half-Heusler compounds for optoelectronics: Ab initio calculations, Physical Review B, 81 (2010) 075208.

- [13] J. He, M. Amsler, Y. Xia, S.S. Naghavi, V.I. Hegde, S. Hao, S. Goedecker, V. Ozoliņš, C. Wolverton, Ultralow thermal conductivity in full Heusler semiconductors, *Physical review letters*, 117 (2016) 046602.
- [14] A. Fujita, K. Fukamichi, F. Gejima, R. Kainuma, K. Ishida, Magnetic properties and large magnetic-field-induced strains in off-stoichiometric Ni–Mn–Al Heusler alloys, *Applied Physics Letters*, 77 (2000) 3054-3056.
- [15] Z. Liu, M. Zhang, Y. Cui, Y. Zhou, W. Wang, G. Wu, X. Zhang, G. Xiao, Martensitic transformation and shape memory effect in ferromagnetic Heusler alloy Ni₂FeGa, *Applied physics letters*, 82 (2003) 424-426.
- [16] J. Tobała, J. Pierre, Electronic phase diagram of the XTZ (X= Fe, Co, Ni; T= Ti, V, Zr, Nb, Mn; Z= Sn, Sb) semi-Heusler compounds, *Journal of alloys and compounds*, 296 (2000) 243-252.
- [17] S. Bhattacharya, A. Pope, R. Littleton IV, T.M. Tritt, V. Ponnambalam, Y. Xia, S. Poon, Effect of Sb doping on the thermoelectric properties of Ti-based half-Heusler compounds, TiNiSn_{1-x}Sb_x, *Applied Physics Letters*, 77 (2000) 2476-2478.
- [18] I. Galanakis, P. Dederichs, N. Papanikolaou, Slater-Pauling behavior and origin of the half-metallicity of the full-Heusler alloys, *Physical Review B*, 66 (2002) 174429.
- [18] R. Srinivasan, Spintronics: 2. Devices and materials, *Resonance*, 10 (2005) 8-17.
- [19] A. Schuhl, D. Lacour, Spin dependent transport: GMR & TMR, *Comptes Rendus Physique*, 6 (2005) 945-955.
- [20] G.A. Prinz, Magnetoelectronics applications, *Journal of magnetism and magnetic materials*, 200 (1999) 57-68.

References (Partie 2)

- [1] Delft, D.v. and B. Jackson, *Freezing physics: Hieke Kamerlingh Onnes and the quest for cold*. (No Title), 2007.
- [2] Onnes, H.K., *Investigations into the properties of substances at low temperatures, which have led, amongst other things, to the preparation of liquid helium*. Nobel lecture, 1913. 4: p. 306-336.
- [3] Squire, C.F., *Kamerlingh Onnes Conference on Low-Temperature Physics*. 1958, American Institute of Physics.

- [4] De Nobel, J. and P. Lindenfeld, *The discovery of superconductivity*. Physics today, 1996. **49**(9): p. 40-42.
- [5] de Bruyn Ouboter, R., *Superconductivity: Discoveries during the early years of low temperature research at Leiden 1908-1914*. IEEE Transactions on magnetics, 1987. **23**(2): p. 355-370.
- [6]. Pippard, A., *Early superconductivity research (except Leiden)*. IEEE Transactions on Magnetism, 1987. **23**(2): p. 371-375.
- [7]. Forrest, A.M., *Meissner and Ochsenfeld revisited*. European Journal of Physics, 1983. **4**(2): p. 117.
- [8]. Meissner, W. and R. Ochsenfeld, *Ein neuer effekt bei eintritt der supraleitfähigkeit*. Naturwissenschaften, 1933. **21**(44): p. 787-788.
- [9]. Bardeen, J., *Theory of the Meissner effect in superconductors*. Physical Review, 1955. **97**(6): p. 1724.
- [10]. London, F. and H. London, *The electromagnetic equations of the supraconductor*. Proceedings of the Royal Society of London. Series A-Mathematical and Physical Sciences, 1935. **149**(866): p. 71-88.
- [11]. Ginzburg, V.L., V.L. Ginzburg, and L. Landau, *On the theory of superconductivity*. 2009: Springer.
- [12]. Bardeen, J., L.N. Cooper, and J.R. Schrieffer, *Theory of superconductivity*. Physical review, 1957. **108**(5): p. 1175.
- [13]. Ginsberg, D., *The impact of the BCS theory of superconductivity*. Journal of superconductivity, 1991. **4**: p. 321-325.
- [14]. Bednorz, J.G. and K.A. Müller, *Possible high T_c superconductivity in the Ba-La-Cu-O system*. Zeitschrift für Physik B Condensed Matter, 1986. **64**(2): p. 189-193.
- [15]. Bednorz, J.G. and K.A. Müller, *Perovskite-type oxides—The new approach to high- T_c superconductivity*. Reviews of Modern Physics, 1988. **60**(3): p. 585.
- [16]. Müller, K.A. and J.G. Bednorz, *The discovery of a class of high-temperature superconductors*. Science, 1987. **237**(4819): p. 1133-1139.
- [17]. Jin, S., et al., *Melt-textured growth of polycrystalline $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ with high transport J_c at 77 K*. Physical Review B, 1988. **37**(13): p. 7850.
- [18]. Wu, M.-K., et al., *Superconductivity at 93 K in a new mixed-phase Y-Ba-Cu-O compound system at ambient pressure*. Physical review letters, 1987. **58**(9): p. 908.
- [19]. Keester, K.L., R.M. Housley, and D.B. Marshall, *Growth and characterization of large $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ single crystals*. Journal of crystal growth, 1988. **91**(3): p. 295-301.
- [20]. Adachi, H., K. Setsune, and K. Wasa, *Superconductivity of La-Sr-Cu-O Single-Crystal Thin Films*. Japanese Journal of Applied Physics, 1987. **26**(S3-2): p. 1139.
- [21]. Felner, I., et al., *New magnetic phases in the La-Sr-Cu-O system*. Physica C: Superconductivity, 1992. **198**(1-2): p. 14-18.
- [22]. Suryanarayanan, R., et al., *Structural, electrical and magnetic properties of Y-Sr-Cu-O*. Bulletin of Materials Science, 1991. **14**: p. 161-166.

- [23]. Galstyan, E., et al., *Origin of the superconductivity in the Y-Sr-Ru-O and Y-Sr-Cu-O systems*. Physical Review B, 2007. **76**(1): p. 014501.
- [24]. Shaked, H., et al., *Structural and superconducting properties of oxygen-deficient NdBa₂Cu₃O_{7-δ}*. Physical Review B, 1990. **41**(7): p. 4173.
- [25]. Katayama, S. and M. Sekine, *Bi-Sr-Ca-Cu-O superconducting films fabricated using metal alkoxides*. Journal of materials research, 1991. **6**(1): p. 36-41.
- [26]. Badica, P., et al., *Review on Bi-Sr-Ca-Cu-O whiskers*. Superconductor Science and Technology, 2006. **19**(10): p. R81.
- [27]. Xiang, X.-D., et al., *Epitaxial intercalation of the Bi-Sr-Ca-Cu-O superconductor series*. Physical Review B, 1991. **43**(13): p. 11496.
- [28]. Kruglov, I.A., et al., *Superconductivity in LaH₁₀: a new twist of the story*. arXiv preprint arXiv:1810.01113, 2018: p. 1-28.
- [29]. Matthias, B., et al., *Superconductivity of nb₃sn*. Physical Review, 1954. **95**(6): p. 1435.
- [30]. Rochepault, E., *Étude de dipôles supraconducteurs en Nb₃Sn à haut champ: isolation électrique à base de céramique et conception magnétique*. 2012, Université Paris Sud-Paris XI.
- [31]. Scanlan, R.M., A.P. Malozemoff, and D.C. Larbalestier, *Superconducting materials for large scale applications*. Proceedings of the IEEE, 2004. **92**(10): p. 1639-1654.
- [32]. Charifoulline, Z., *Residual resistivity ratio (RRR) measurements of LHC superconducting NbTi cable strands*. IEEE transactions on applied superconductivity, 2006. **16**(2): p. 1188-1191.
- [33]. Presnall, D.C., *Phase diagrams of Earth-forming minerals*. Mineral physics and crystallography: A handbook of physical constants, 1995. **2**: p. 248-268.
- [34]. Mosbah, M. and F. Bouaicha, *Propriétés structurales et de transport de composés de la famille Bi₂Sr₂CaCu₂O (8+ delta) dopés au plomb et au zinc*. 2005.
- [35]. SAYOUD, N., *Utilisation des techniques acoustiques pour l'optimisation d'un système multicouche des matériaux supraconducteurs*. 2019, BADJI MOKHTAR UNIVERSITY.
- [36]. Bordei, P., E. Şapte, and D. Iliescu, *L'enseignement anatomique en Roumanie et dans l'Europe de l'Est*. Morphologie, 2005. **89**(287): p. 175.
- [37] Nicolas, W.-M., L. Julien, and S. Edouard, *Les matériaux supraconducteurs"*. Rapport d'Epistémologie, 2002.
- [38] J. Wernick, G. Hull, T. Geballe, J. Bernardini, J. Waszczak, Superconductivity in ternary Heusler intermetallic compounds, Materials Letters, 2 (1983) 90-92.
- [39] T. Klimczuk, C. Wang, K. Gofryk, F. Ronning, J. Winterlik, G.H. Fecher, J.-C. Griveau, E. Colineau, C. Felser, J.D. Thompson, Superconductivity in the Heusler family of intermetallics, Physical Review B, 85 (2012) 174505.

[40] O. Pavlosiuk, D. Kaczorowski, P. Wiśniewski, Superconductivity and Shubnikov–de Haas oscillations in the noncentrosymmetric half-Heusler compound YPtBi, *Physical Review B*, 94 (2016) 035130.

Chapitre II

Théorie de la fonctionnelle de la densité DFT

II.1 Introduction

La physique de la matière condensée et la science des matériaux sont concernées fondamentalement à la compréhension et l'exploitation des propriétés des systèmes d'électrons et de noyaux atomiques interagissant. Ceci est bien connu depuis le développement de la mécanique quantique. Avec ceci vient la reconnaissance qu'au moins presque toutes les propriétés des matériaux peuvent être étudiées par des outils de calcul convenable pour résoudre ce problème particulière de la mécanique quantique.

Malheureusement, les électrons et les noyaux qui composent les matériaux constituent un système à plusieurs corps fortement interagissant et ceci rend la résolution de l'équation de Schrödinger extrêmement difficile, et comme l'a déclaré Dirac (en 1929) le progrès dépend du développement des techniques approximatives suffisamment précises. Ainsi le développement de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) pour décrire un matériau. Il faut savoir ces propriétés (électroniques, structurales, optiques ...). Et cela implique la connaissance des interactions entre les électrons et ions qui le constituent, mais dans ce cas, la mécanique classique s'avère être insuffisante et il faut faire appel à la mécanique quantique dont la base est la résolution de l'équation de Schrödinger[1].

II.2 Equation de Schrödinger

Un matériau est constitué d'un très grand nombre de particules en interaction qui pose un problème théorique fondamental de la physique du solide sur l'objectif de maîtriser cette organisation et prédire les propriétés physico-chimiques de ces substances. Il est clair que la mécanique classique est impuissante pour la résolution de ce type de système, Donc il faut faire appel à la mécanique quantique à travers la résolution de l'équation de Schrödinger [1].

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad \text{II. 1}$$

Où : \hat{H} : est l'hamiltonien du système .

E: est l'énergie totale du système .

Ψ : Sa fonction d'onde (fonction propre) .

Dans un système de N corps (N noyaux et n électrons) l'hamiltonien s'écrit

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \Delta_i^2 + \frac{1}{2} \sum_i^n \sum_{i \neq k}^n \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} + \sum_i^n \sum_K^N \frac{Z_k e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ik}} - \frac{\hbar^2}{2} \sum_K^N \frac{1}{M_K} \Delta_K^2 + \frac{1}{2} \sum_K^N \sum_L^N \frac{Z_K Z_L e^2}{4\pi\epsilon_0 R_{KL}} \quad \text{II. 2}$$

Où : m : La masse de l'électron.

r_{ij} : est la distance entre l'électron i et l'électron j .

M_k : est la masse du noyau.

R_{kl} : est la distance entre les centres des noyaux k et l

Z_K, Z_l : Les nombres atomiques des noyaux k et l .

D'une façon condensée. \hat{H} s'écrit :

$$\hat{H} = T_e + V_{e-e} + V_{N-e} + T_N + V_{N-N} \quad \text{II. 3}$$

Où :

\overrightarrow{T}_e : L'énergie cinétique des électrons.

\overrightarrow{T}_N : L'énergie cinétique des noyaux.

\overrightarrow{V}_{e-e} : L'énergie d'interaction électron-électron.

\overrightarrow{V}_{N-e} : L'énergie d'interaction noyau-électron.

\overrightarrow{V}_{N-N} : L'énergie d'interaction noyau-noyau.

La résolution analytique de l'équation de Schrödinger (II.1) d'un système de particules en interaction est impossible. Donc pour trouver une solution de cette équation on doit faire des approximations , parmi elles l'approximation de Born-Oppenheimer[2].

II.3 Approximation de Born Oppenheimer

D'après Born et Oppenheimer[2], on commence par négliger le mouvement des noyaux par rapport à celui des électrons . Elle est justifiée par le fait que la masse des noyaux est plus de trois ordres de grandeur supérieure à celle des électrons. Alors les électrons se déplacent donc plus rapidement que les noyaux-noyaux V_{n-n} devient une constante qu'on peut choisir comme la nouvelle origine des énergies. L'Hamiltonien total, peut alors être remplacé par l'Hamiltonien électronique suivant :

$$H = T_e + V_{e-e} + V_{n-e} \quad \text{II. 4}$$

L'approximation de Born-Oppenheimer est qualifiée car elle consiste à séparer le problème électronique de celui des vibrations du réseau. La fonction d'onde du système, solution de l'équation de Schrödinger dans l'approximation adiabatique, peut donc s'écrire sous la forme suivante :

$$\Psi(R, r) = \Psi_n(R)\Psi_e(r) \quad \text{II. 5}$$

Ou :

Ψ_n : est la fonction d'onde nucléaire.

Ψ_e : est la fonction d'onde électronique.

Le résultat de l'approximation de Born-Oppenheimer [3] est un système composé de plusieurs électrons interdépendants, c'est-à-dire d'électrons en interaction qui mène à un problème à plusieurs corps; un problème qui est impossible à résoudre. Donc on a besoin d'autres approximations supplémentaires.

II.4 Approximation de Hartree

La complexité de résoudre l'équation $\Psi(\mathbf{R},\mathbf{r})=\Psi_n(\mathbf{R})\Psi_e(\mathbf{r})$, nous oblige à passer par d'autres approches pour résoudre ce problème. En 1928 Douglas Hartree [4] fut le premier à proposer une approximation qui consiste à remplacer un système réel composé d'électrons en interaction par un système fictif composé d'électron indépendants plongés dans un potentiel effectif. Ce dernier est pris comme le potentiel moyen créé par les (N-1) électrons quelconques et qui est un potentiel approximatif.

$$\Psi[\{R_1\},\{r_i\}]=\prod_{i=1}^n \Psi_i(r_i) \quad \text{II. 6}$$

La fonction d'onde représentée par l'équation (II.6) dans l'approximation de Hartree n'est pas encore complète, car elle ne prend pas en compte l'indiscernabilité des électrons, ni le principe d'exclusion de Pauli (parce qu'elle n'est pas antisymétrique par rapport à l'échange de deux particules quelconques). Pour améliorer cette approximation, Fock a proposé d'appliquer le principe une autre Approximation dite Hartree-Fock [5].

II.5 Approximation de Hartree-Fock

Les électrons en interaction du système étudié sont considérés comme des fermions donc la fonction d'onde est antisymétrique ce qui signifie que deux fermions ne peuvent pas être dans la même position au même temps et lorsqu'on a un échange de deux électrons, la fonction d'onde change de signe.

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = -\Psi(\vec{r}_2, \vec{r}_1) \quad \text{II. 7}$$

Dans le cas d'un système à N électrons la fonction d'onde peut être définie par le déterminant de Slater

$$\Psi_{HF} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{bmatrix} \Psi_1(x_1) & \dots & \Psi_N(\vec{x}_1) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \Psi_1(\vec{x}_N) & \dots & \Psi_N(\vec{x}_N) \end{bmatrix} \frac{1}{\sqrt{N!}} \det [\Psi_1 \Psi_2 \dots \dots \Psi_N] \quad \text{II. 8}$$

Où $\Psi_i(\vec{x})$ est la fonction d'orbital de spin qui est le produit d'orbital spatial $\Phi_K(\vec{r})$ et la fonction de spin $\sigma(s)$. D'après l'approximation de Hartree-Fock, les orbitales orthonormées Ψ_i minimisent l'énergie de la fonction d'onde Ψ_{HF} et la valeur d'hamiltonien est donnée par :

$$H = -\frac{1}{2} \sum_i \Delta_i + V_{ext} + \frac{1}{2} \sum_{i,j}^N (J_{ij} - K_{ij}) = -\frac{1}{2} \sum_i \Delta_i^2 + V_{ext} + V_H + V_x \quad \text{II.9}$$

Le troisième terme représente le potentiel de Hartree-Fock d'interaction coulombienne du i ème électron et l'ensemble des $(N-1)$ électrons qui restent, ou J_{ij} est l'opérateur coulombien de Hartree et K_{ij} est l'opérateur d'échange de Fock[6].

II.6 Théorie de la Fonctionnelle de la Densité

Malgré la séparation du mouvement électronique et du mouvement nucléaire introduite précédemment, la résolution de l'équation de Schrödinger reste impossible dans la plupart des cas sans approximation supplémentaire.

Historiquement, les méthodes Hartree-Fock (HF) furent les premières à proposer des simplifications permettant la résolution du problème électronique à N corps, pour des systèmes comprenant plus d'électrons que les ions hydrogénéoïdes. Ces méthodes sont cependant extrêmement coûteuses en termes de temps de calcul. Elles reposent sur la manipulation de la fonction d'onde pour calculer l'énergie du système étudié. Or, la fonction d'onde dépend, en plus des 3 coordonnées d'espace de chaque particule, de leur état de spin. Pour un système à N électrons, la fonction d'onde électronique aura donc $4N$ variables ! La complexité de cette fonction croît donc excessivement vite quand le nombre de particules augmente, entraînant des coûts numériques énormes. Ces méthodes sont de plus difficilement parallélisables, ce qui les rend incompatibles avec l'architecture des supercalculateurs actuels. Ces approximations sont présentées dans toutes les méthodes visant à résoudre numériquement l'équation de Schrödinger.

Entre 1964 et 1965, une méthode alternative, la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [7] a été suggérée par Pierre Hohenberg, Walter Kohn. Elle consiste en la réduction du problème à plusieurs corps en un problème à un seul corps dans un champ effectif prenant en compte toutes les interactions et fournit une base théorique principale pour le calcul de structure de bande électronique. Son idée fondamentale est que les propriétés exactes de l'état fondamental d'un système fermé à N corps (électrons autour des noyaux). C'est-à-dire il ne sera pas à calculer la vérité. Elle ne fournit que l'existence d'une preuve que des résultats fiables seront obtenus si l'on sait établir les relations nécessaires entre la densité et l'énergie n'est pas une tâche aisée étant donné que la fonctionnelle de l'énergie totale n'est pas connue pour sa partie multi corps.

II.7 Les deux théorèmes de Hohenberg et Kohn

II.7.1 Premier théorème

Pour un système électronique décrit par Hamiltonien électronique H_e l'énergie et la fonction d'onde de l'état fondamental sont obtenues par la minimisation de la fonctionnelle $E[\rho]$. Pour

un système à N électrons. le potentiel externe $V_{ext}(r)$ fixe complètement H_{el} . La connaissance du potentiel externe et le nombre d'électrons détermine de façon unique l'Hamiltonien, ce qui permettra par la suite d'accéder à l'énergie et la fonction d'onde de l'état fondamental [8][9][7]

D'un point de vue électronique, on peut voir un système atomique de deux façons : à travers les noyaux via le potentiel extérieur, ou bien à travers son nuage électronique via la densité électronique.

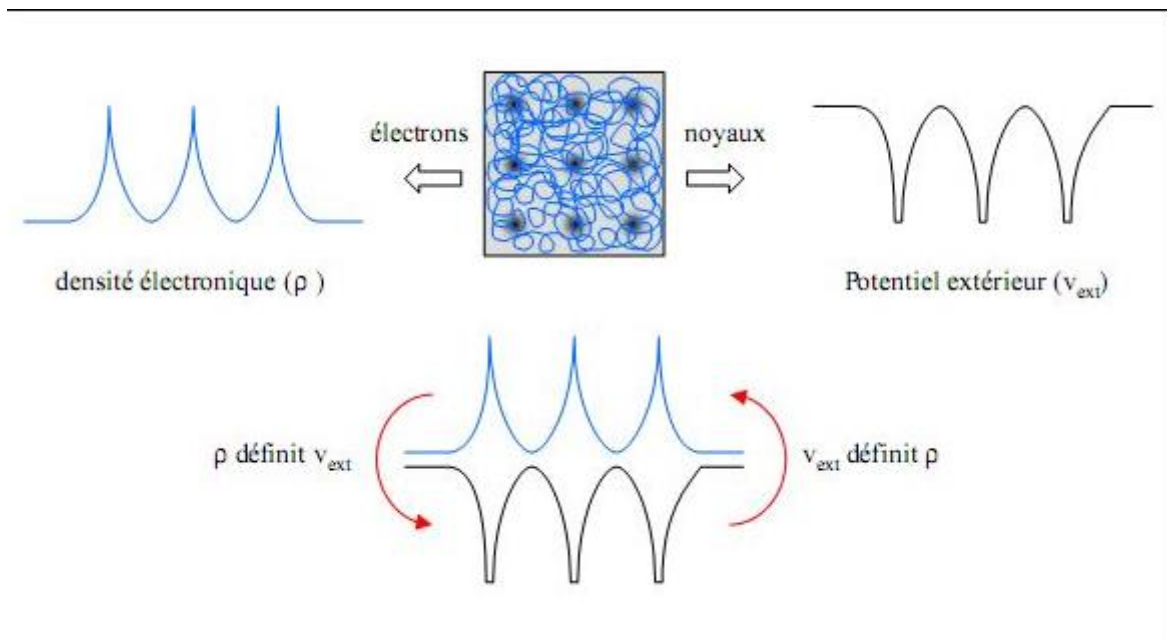


Figure II. 1 Premier théorème de Kohn et Hohenberg

La densité électronique et potentiel extérieur sont étroitement liés, car deux quantités semblent comme le montre la figure II.1 être l'une l'image de l'autre.

Le premier théorème de Hohenberg et Kohn, sert de motivation théorique à l'idée qu'à une densité électronique donnée correspond un potentiel extérieur unique. Le potentiel extérieur $V_{ext}(\vec{r})$ est déterminé à une constante près, par la densité électronique $\rho(\vec{r})$. Cette dernière fixe le nombre d'électrons, il s'ensuit que la densité électronique $\rho(\vec{r})$ détermine également de façon unique, la fonction d'onde et toutes les autres propriétés physiques du système. Le premier théorème de Hohenberg et Kohn utilise comme variables la densité électronique, le nombre d'électrons N mais aussi les distances inter atomiques \vec{R}_a .

$$\rho \Rightarrow \{N, Z, R_a\} \Rightarrow H \Rightarrow \Psi_{\text{fondamentale}} \Rightarrow E_{\text{fondamentale}}$$

L'énergie totale est donc fonctionnelle de la densité électronique $\rho(\vec{r})$, $E = [E[\rho(\vec{r})]]$, que nous pouvons réécrire en séparant les parties dépendantes du système (N, V_{ext}) de celles qui ne sont pas :

$$\begin{aligned} E[\rho(\vec{r})] &= T_{el}[\rho(\vec{r})] + V_{el-el}[\rho(\vec{r})] + V_{noy-el}\rho(\vec{r}) \\ &= F_{HK}[\rho(\vec{r})] + \int \rho(\vec{r}) V_{ext}(\vec{r}) d^3\vec{r} \end{aligned} \quad \text{II. 10}$$

Avec

$$F_{HK}[\rho(\vec{r})] = T_{el}[\rho(\vec{r})] + V_{el-el}[\rho(\vec{r})] \quad \text{II. 11}$$

La fonctionnelle F_{HK} , dite de Hohenberg-Kohn est indépendante du système, elle regroupe l'énergie cinétique des électrons T_{el} et l'énergie potentielle due à l'interaction entre les électrons. Leurs expressions explicites ne sont pas établies. Mais le terme V_{el-el} peut être déduit de l'énergie de Hartree :

$$V_{el-el} = \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{\|\vec{r}-\vec{r}'\|} d^3\vec{r} \cdot d^3\vec{r}' \quad \text{II. 12}$$

II.7.2 Deuxième théorème de Hohenberg et Kohn

Le second théorème de Hohenberg et Kohn est établi pour assurer que la densité électronique considérée est bien celle de l'état fondamental. L'énoncé de ce théorème peut être formulé de la façon suivante : L'énergie $E[\rho_{test}]$, associée à toute densité d'essai satisfaisant les conditions limites nécessaires $\rho_{test} \geq 0$ et $\int \rho_{test}(\vec{r}) d^3r = N$ et associée à un potentiel extérieur V_{ext} , est supérieure ou égale à l'énergie associée à la densité électronique de l'état fondamental $E[\rho_{foud}]$. Ce théorème est le principe variationnel exprimé pour une énergie qui est une fonctionnelle de la densité électronique $E[\rho]$ et non une fonctionnelle de la fonction d'onde, $E[\Psi]$ [10]

A la lecture des deux théorèmes nous pouvons dire que toutes les propriétés d'un système défini par un potentiel externe V_{ext} peuvent être déterminées à partir de la densité électronique de l'état fondamental.

Deuxièmement, l'énergie du système $E[\rho]$ atteint sa valeur minimale si et seulement si la densité électronique correspondante est celle de l'état fondamental. Pour être plus précis, ce raisonnement est limité à l'état fondamental pour symétrie donnée.

II.8 Les équations de Kohn et Sham

Kohn et Sham [9] ont introduit un développement supplémentaire qui consiste à remplacer le système réel interactif en un système fictif non interactif. Cette approche réalise une correspondance exacte entre la densité électronique, l'énergie de l'état fondamental d'un système constitué de fermions non interactifs placés dans un potentiel effectif et le système réel à plusieurs électrons en interaction soumis au potentiel réel. De ce fait, la densité électronique et l'énergie du système réel sont conservées dans ce système fictif, les théorèmes de Hohenberg et

Kohn s'appliquent également. La fonctionnelle de la densité $E[\rho(\mathbf{r})]$ pour le système interactif peut être exprimée par l'expression suivante :

$$E[\rho(\mathbf{r})] = T_0[\rho(\mathbf{r})] + E_H[\rho(\mathbf{r})] + E_{XC}[\rho(\mathbf{r})] + V_{ext}[\rho(\mathbf{r})] \quad \text{II. 13}$$

$E_H[\rho(\mathbf{r})]$: Le terme de Hartree.

$E_{XC}[\rho(\mathbf{r})]$: L'énergie d'échange-corrélation est une fonctionnelle additionnelle qui décrit l'interaction inter-électronique .

$V_{ext}[\rho(\mathbf{r})]$: inclut l'interaction coulombienne des électrons avec les noyaux .

$T_0[\rho(\mathbf{r})]$: Le terme de l'énergie cinétique du gaz d'électrons non interagissant [11]

II.9 La fonctionnelle d'échange-corrélation

Le fait que la DFT ne donne aucune information sur la forme de le fonctionnel échange corrélation, l'approximation introduite pour sa détermination doit être applicable pour différents systèmes. Les effets qui résultent des interactions entre les électrons sont de trois catégories

II.9.1 L'effet d'échange

Encore appelé corrélation de fermi résulte de l'antisymétrie de la fonction d'onde totale. Il correspond au fait que deux électrons de même endroit. Cet effet est directement relié au principe de Pauli et ne fait absolument pas intervenir la charge de l'électron. L'approximation de Hartree-Fock [10] le prend en compte de manière naturelle, à cause de l'antisymétrie du déterminant de Slater représentant la fonction d'onde φ .

II.9.2 La corrélation de coulomb

Est due à la charge de l'électron. Elle est reliée à la répulsion des électrons en $\frac{1}{r-r'}$. Contrairement à l'effet d'échange, elle est indépendante du spin. Cet effet est négligé par la théorie de Hartree-Fock.

II.9.3 La correction de « self interaction »

Le troisième effet provient du fait que les fonctions d'onde électroniques sont formulées en termes de particules indépendantes, et doit conduire à un comptage correct du nombre de paires d'électrons. L'approche de Kohn-Sham[9] impose au terme d'échange-corrélation de prendre en charge , en plus de tout cela ,la correction du terme d'énergie cinétique . En effet, même si la densité du système fictif considère est la même que celle du système réel, l'énergie cinétique

déterminée est différente de l'énergie et du potentiel d'échange-corrélation repose sur un certain nombre d'approximations.

II.10 L'approximation de la densité locale (LDA)

L'approximation de la densité locale dite LDA[12] stipule qu'en première approximation, la densité peut être localement constante. On peut dès lors définir l'énergie d'échange-corrélation de la manière suivante :

$$E_{XC}^{LDA}[\rho(r)] = \int \rho(r) \mathcal{E}_{XC}^{LDA}[\rho(r)] d^3r \quad \text{II. 14}$$

Où \mathcal{E}_{xc} est la densité d'énergie d'échange-corrélation. Seule la densité est prise en compte dans la fonctionnelle. Cette approximation découle directement du modèle du gaz homogène d'électrons. par ailleurs, si l'on partitionne l'énergie d'échange-corrélation en deux (énergie d'échange \mathcal{E}_x et énergie de corrélation \mathcal{E}_c) telle que :

$$E_{XC}^{LDA}(r) = \mathcal{E}_X^{LDA}(r) + \mathcal{E}_C^{LDA}(r) \quad \text{II. 15}$$

II.11 L'approximation de la densité locale de spin

Pour les systèmes magnétiques, les propriétés de l'état fondamental sont dues à la différence de population des niveaux de spin majoritaire et minoritaire. Pour d'écrire ces système , on a recours à l'approximation de la densité locale de spin LSDA qui utilise le même principe que la LDA en différenciant les populations électroniques de spin haut et bas par des densités $\rho\uparrow$ et $\rho\downarrow$ dans le traitement de l'énergie d'échange-corrélation . L'énergie d'échange-corrélation est alors décrite par une fonctionnelle qui dépend à la fois des densités de spin haut et de spin bas.

$$E_{XC}^{LSDA}[\rho(r)\uparrow, \rho(r)\downarrow] = \int \rho(r) \mathcal{E}_{XC}^{LSDA}[\rho(r)\uparrow, \rho(r)\downarrow] d^3r \quad \text{II. 16}$$

La fonctionnelle $\mathcal{E}_{XC}^{LSDA}[\rho(r)]$ peut être constante , mais généralement elle est déterminée par des procédures de paramétrage comme celles de Kohn et Sham[13] , Wigner [9], Hedin et Lundqvist [14] , Ceperly et Alder [9] , Perdew et Zunger [15]

II.12 Approximation du gradient généralisé (GGA)

La plus grande source d'erreur de la LDA provient d'échange qui est souvent sous-estimée tandis que l'énergie de corrélation est souvent surestimée même si, en valeur absolue, sa contribution à l'énergie totale est plus petite. Ces deux erreurs ont tendance à s'annuler. Pour améliorer la précision des calculs DFT, nous avons besoin de meilleures approximation pour la fonctionnelle d'échange-corrélation. Certains auteurs ont eu l'idée de définir une fonctionnelle de la densité qu'ils ont associée à ses dérivées propres dans le but de prendre en compte l'inhomogénéité du système. La fonctionnelle ci-dessus a été modifiée pour la forcer à respecter

les principales conditions aux limites. Nous obtenons alors l'approximation du gradient généralisé (GGA ou **Generalized Gradient Approximation** en anglais) à l'origine du succès de la DFT :

$$E_{XC}^{GGA}[\rho ; \Delta\rho] = \int \mathcal{E}_{XC}^{GGA}(\mathbf{r}, \Delta\rho(\mathbf{r})) d\mathbf{r} \quad \text{II. 17}$$

En revanche, il existe plusieurs façons d'inclure le gradient de la densité [16][17]. Dans ce travail, on a systématiquement préféré la formulation de Perdew, Burke et Ernzerhof (PBE) [18].

II.13 La méthode de pseudo potentiel et ondes planes

II.13.1 La méthode de pseudo potentiel

Dans la formation de DFT, certaines observables à plusieurs corps peuvent être représentées par des observables dans le problème à une particule, Mais il reste l'énorme tâche de manipuler un nombre infini de noyaux ou d'ions. À ce stade une fonction d'onde doit être calculée pour chaque électron parmi un nombre infini dans le système, Ce problème peut être surmonté en appliquant le théorème de Bloch à la fonction d'onde électronique, Ce qui va naturellement conduire à utiliser une base d'ondes planes et la technique des points spéciaux K dans l'espace réciproque.

II.13.2 Théorème de Bloch

Bloch démontra un important théorème [19] qui établit que les solutions de l'équation de Schrödinger pour un potentiel périodique peuvent être mises sous la forme d'un produit d'une onde plane par une fonction $U_i(\mathbf{r})$ qui a la périodicité du réseau cristallin .

$$\Psi_i(\vec{r}) = U_i(\vec{r}) e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \quad \text{II. 18}$$

avec : $U_i(\vec{R} + \vec{r})$

\vec{k} : Est vecteur d'onde, i est l'indice de bande, \vec{R} : est le vecteur du réseau direct pour la fonction $U_i(\vec{r})$ on peut toujours écrire

$$U_i(\vec{r}) = \sum_G C_{IG} e^{i\vec{G}\cdot\vec{r}} \quad \text{II. 19}$$

Où : \vec{G} : est vecteur du réseau réciproque défini par $\vec{G}_R = 2\pi m$ (m est un entier) .

En remplaçant $U_i(\vec{r})$ par son expression, la fonction d'onde peut être mise sous la forme d'une somme d'ondes planes.

$$\Psi_{ik}(\vec{r}) = \sum_G C_{i,(\vec{G}+\vec{k})} e^{i(\vec{G}+\vec{k})\cdot\vec{r}} \quad \text{II. 20}$$

Le théorème de Bloch permet de simplifier le problème, c.-à-d. au lieu de devoir le 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).

II.13.3 L'approche de pseudo potentiel

II.13.3.1 L'approximation de cœur gelé

Les propriétés physiques et chimiques d'un matériau sont déterminées par la nature des liaisons chimiques qui assurent sa cohésion. Ces liaisons sont formées principalement par les électrons de valence car ceux du cœur, localisés autour des noyaux sont presque inertes, car ils sont très peu sensibles au changement de l'environnement et ne participent pas aux liaisons chimiques. Nous pouvons donc considérer que la configuration des électrons de cœur dans le solide est équivalente à celle des atomes isolés.

Ces considérations permettent de séparer les électrons de valence aux électrons du cœur et de regrouper ces derniers avec les noyaux, pour constituer des ions rigides : c'est l'approximation du cœur gelé [20]. Le système que l'on traite à présent donc n'est plus le système (*noyau + électrons*) mais (*noyau + électrons de cœur + électrons de valence*) = (ions + électrons de valence), ou l'étude est limitée à la recherche du comportement des électrons de valence dans le potentiel partiellement écranté par les électrons du cœur.

II.13.3.2 Les pseudo potentiels

La méthode des pseudo-potentiels repose sur l'approximation du cœur gelé ou l'idée principale est de geler les électrons de cœur et de ne traiter explicitement que les électrons de valence, Cette méthode donc remplace le potentiel effectif réel dans les équations de Kohn et Sham par un pseudo-potentiel plus faible, qui représente le potentiel ressenti par les électrons de valence, et qui traduit l'écrantage du noyau par les électrons du cœur. Cette méthode réduit de façon très significative le volume des calculs à effectuer, surtout si le système étudié contient des atomes lourds. L'idée introduite par Fermi en 1934[21] est alors la simplification des calculs de la structure électronique par élimination des états du cœur qui présentent de fortes oscillations.

Il y a deux voies pour appliquer la méthode pseudo-potentielle :

- La première utilise des données expérimentales (gaps d'énergie, par exemple) pour ajuster un certain nombre de paramètres nécessaire à la résolution du problème. On qualifie cette méthode d'empirique.

- La seconde résout directement le problème à partir des principes fondamentaux, sans apport de données expérimentales. Ce sont les méthodes dites ab-initio[22]

Nous allons utiliser dans ce mémoire la méthode du pseudo-potentiels ab initio basée sur les premiers principes de la mécanique quantique, ou l'ajustement à l'expérience est remplacé par une résolution auto-cohérente (self-consistante) de l'équation de Schrödinger, qui ne nécessite que des paramètres libres tels que, paramètre du réseau et les numéros atomiques pour générer certains propriétés physique inconnus auparavant.

II.13.4 Pseudo-potentiels à norme conservée

L'introduction du principe de pseudo-potentiels à norme conservée représente la percée la plus significative dans le traitement des électrons de cœur. L'approche fut développée par Hamman , Schlüter et Chinage[23], puis Bachelet , [24]ont mis au point , dans ce contexte , une méthode qui garantit une description de la densité de charge de valence . Cette-ci consiste à conserver la norme : les pseudo-fonctions d'onde de valence sont normées à l'unité. Les pseudo-potentiels associés ont été appelés pseudo-potentiels à norme conservée (norme-conserving pseudo-potentiels).

L'efficacité du pseudo-potentiels a évolué considérablement et cette évolution a été motivée par les objectifs suivants :

- Le pseudo-potentiels doit être le plus doux possible, ce qui signifie qu'il doit permettre de représenter la pseudo-fonction d'onde en utilisant le plus petit nombre d'ondes planes possible.
- Il doit être le plus transférable possible, c'est-à-dire le pseudo-potentiels généré pour une configuration atomique doit reproduire exactement d'autres configurations, ce qui assure que les résultats dans un solide, ou le potentiel cristallin est nécessairement différent de celui d'un seul atome, vont être acceptables.
- La densité de charge construite en utilisant la pseudo-fonction doit reproduire la densité de charge de valence construite en utilisant la fonction d'onde réelle avec une grande exactitude.

II.14.Code du calcul : Quantum ESPRESSO

Quantum ESPRESSO (open Source Package for Research in Electronic Structure , Simulation , and Optimization) est une suite de codes de calcul, pour les structures électroniques et la modélisation des matériaux, basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité, une base

d'ondes planes et les pseudo-potentiels à norme conservée et ultrasoft mais aussi la méthode PAW (projector augmented waves). Cette suite de codes est construite autour de l'usage des conditions aux limites périodiques qui permet de traiter les systèmes cristallins. Les systèmes finis sont aussi traités en utilisant des super-cellules. Quantum ESPRESSO peut être utilisé, aussi bien pour les métaux que pour les isolants. Les noyaux atomiques peuvent être représentés par des pseudo-potentiels à norme conservée et ultrasoft mais aussi la méthode PAW (projector augmented waves). Plusieurs fonctions d'échange-corrélation sont disponibles (LDA, GGA, ou plus avancées les corrections Hubbard U, meta-GGA et fonctionnelles hybrides).

II.14.1. Simulations de base [25]

Parmi les simulations de base pouvant être réalisées avec Quantum ESPRESSO, nous citons :

- Le calcul des orbitales de Kohn-Sham pour des systèmes périodiques ou isolés, et de leurs énergies fondamentales.
- Optimisation structurale complète des magnétiques, incluant le magnétisme non colinéaire et le couplage spin-orbite.
- Dynamique moléculaire.
- Théorie de la densité en perturbation (DFPT), afin de calculer les secondes et troisièmes dérivées de l'énergie pour une longueur d'onde arbitraire, ce qui nous permet d'obtenir les courbes de dispersion des phonons, les interactions électrons-phonons et phonons-phonons, spectres infrarouges...etc.
- Calcul de la résonance magnétique nucléaire (RMN)
Bien sûr, Quantum ESPRESSO possède des fonctionnalités plus avancées et d'autres en cours de développement, tel que la TDFT.

II.14.2. PWscf

Les calculs de nature self-consistent sont réalisés grâce à l'algorithme PWscf; celui-ci implémente une approche itérative afin d'atteindre la convergence, utilisant à chaque étape une technique de diagonalisation, dans le cadre de la méthode du pseudopotentiel et les ondes planes [26]. L'algorithme implémente les pseudo-potentiels à norme conservée et ultrasoft mais aussi la méthode PAW (Projector Augmented Waves). Pour le potentiel d'échange-corrélation, PWscf peut utiliser la GGA et la LDA, en incluant aussi le magnétisme. L'échantillonnage de la première Zone de Brillouin (BZ) en prenant des directions spéciales pour les points K, fournis dans le fichier d'entrée, ou alors calculés à partir d'une grille uniforme de départ. Les symétries cristallines sont automatiquement détectées et exploitées pour simplifier et réduire les coûts de calcul.

II.14.3 Fichiers d'entrée

Les fichiers d'entrée de Quantum-ESPRESSO suivent un certain format, après conversion des fichiers .cif qui spécifient la structure du cristal, on obtient un canevas de fichier d'entrée, qu'il faut compléter. En particulier,

- ❖ Il faut ajouter au début une section de contrôle destinée aux calculs SCF :

```
&control  
title='Titre',  
calculation = 'scf'  
pseudo_dir='./pseudo'  
prefix='prefix'  
verbosity='high'  
wf_collect=true.,  
max_seconds=NN  
/
```

Le parameter **title** est simplement un titre repris dans le fichier de sortie. **Calculation** indique le type de calcul que l'on veut faire et on remplacera scf par relax si l'on désire qu'une optimisation de la position des atomes soit réalisée (sans changer la maille); **pseudo_dir** précise où se trouvent les pseudo-potentiels par rapport à l'emplacement courant et **prefix** donne un préfixe qui sera utilisé pour les fichiers de sortie.

- ❖ Il faut compléter la section **&SYSTEM** pour ajouter un paramètre **ecutwfc**.
- ❖ Il faut ajouter une section **&electrons**. Il se produit une erreur si cette section est absente, mais nous nous contentons d'y remettre les valeurs qui sont normalement celles par défaut selon :

```
&electrons
```

```
mixing_beta = 0.7
```

```
diagonalization = 'david',
```

```
/
```

- ❖ Une section **&ions** est nécessaire si l'on a indiqué **relax** comme valeur pour le calcul dans la section **&control**, mais l'on peut se contenter de reprendre des valeurs par défaut

```
&ions
```

`ion_dynamics = 'bfgs'`

`ion_positions = 'default'`

/

- ❖ Dans la section **ATOMIC_SPECIES** , il faut spécifier les pseudopotentiels à utiliser .
- ❖ Il faut ajouter une section pour définir les k-points , par exemple :

K_POINTS automatic

12 12 12 0 0 0

Dans tous les cas, il existe bien d'autres paramètres non listés ici.

Références

- [1] E. Schrödinger, Quantisierung als eigenwertproblem, *Annalen der physik*, 385 (1926) 437-490.
- [2] M. Born, Oppenheimer 1927 R, *Ann. Phys.*, IV. Folge, 389 457-484.
- [3] R.A. Kyle, M.A. Shampo, Erwin Schrödinger—Physicist, *Mayo Clinic Proceedings*, Elsevier, 1990, pp. 818.
- [4] V. Fock, Näherungsmethode zur Lösung des quantenmechanischen Mehrkörperproblems, *Zeitschrift für Physik*, 61 (1930) 126-148.
- [5] J.C. Slater, A simplification of the Hartree-Fock method, *Physical review*, 81 (1951) 385.
- [6] D. Hartree, The wave mechanics of an atom with a non-coulomb central field. Part IV. Further results relating to terms of the optical spectrum, *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, Cambridge University Press, 1929, pp. 310-314.
- [7] P. Hohenberg, W. Kohn, Density functional theory (DFT), *Phys. Rev*, 136 (1964) B864.
- [8] P. Hohenberg, W. Kohn, Inhomogeneous electron gas, *Physical review*, 136 (1964) B864.
- [9] W. Kohn, L.J. Sham, Self-consistent equations including exchange and correlation effects, *Physical review*, 140 (1965) A1133.
- [10] V. Moruzzi, JF Janak AR Williams *Calculated properties of Metals*, Pergamon, NY, 1978.
- [11] J.C. Slater, *Quantum Theory of Molecular and Solids, The self-Consistent Field for Molecular and solids*, 4 (1974).
- [12] A. Zunger, A. Freeman, Ground-state electronic properties of diamond in the local-density formalism, *Physical Review B*, 15 (1977) 5049.
- [13] P. Lykos, G. Pratt, Discussion on the Hartree-Fock approximation, *Reviews of Modern Physics*, 35 (1963) 496.
- [14] L.J. Sham, W. Kohn, One-particle properties of an inhomogeneous interacting electron gas, *Physical Review*, 145 (1966) 561.
- [15] E. Wigner, On the interaction of electrons in metals, *Physical Review*, 46 (1934) 1002.
- [16] L. Hedin, B.I. Lundqvist, Explicit local exchange-correlation potentials, *Journal of Physics C: Solid state physics*, 4 (1971) 2064.
- [17] D.M. Ceperley, B.J. Alder, Ground state of the electron gas by a stochastic method, *Physical review letters*, 45 (1980) 566.
- [18] J.P. Perdew, A. Zunger, Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems, *Physical Review B*, 23 (1981) 5048.
- [19] F. Bloch, Quantum mechanics of electrons in crystal lattices, *Z. Phys*, 52 (1928) 555-600.
- [20] F. Djaidja, *Calcul de premier principe des propriétés électroniques de CdSe et CdTe sous pression*, Université Mohamed BOUDIAF de M'Sila, 2014.

- [21] E. Fermi, *Sopra lo spostamento per pressione delle righe elevate delle serie spettrali*, Il Nuovo Cimento (1924-1942), 11 (1934) 157-166.
- [22] K.H. Ngo, E. Grolleau, *La méthode DARTS et la programmation multitâche en LabVIEW*, Premières Journées Francophones sur la Programmation Graphique pour la Mesure et l'Automatisation avec le langage LabVIEW (FuturVIEW 2003), 2003, pp. 69-74.
- [23] D. Hamann, M. Schlüter, C. Chiang, *Norm-conserving pseudopotentials*, Physical Review Letters, 43 (1979) 1494.
- [24] G.B. Bachelet, M. Schlüter, *Relativistic norm-conserving pseudopotentials*, Physical Review B, 25 (1982) 2103.
- [25] P. Giannozzi, S. Baroni, N. Bonini, M. Calandra, R. Car, C. Cavazzoni, D. Ceresoli, G.L. Chiarotti, M. Cococcioni, I. Dabo, *QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials*, Journal of physics: Condensed matter, 21 (2009) 395502.
- [26] A. Dal Corso, *A pseudopotential plane waves program (pwscf) and some case studies*, Quantum-mechanical Ab-initio calculation of the properties of crystalline materials, DOI (1996) 155-178.

Chapitre III

Résultats et Discussion

III.1 Introduction

Nous allons présenter dans ce chapitre, en un premier lieu, la méthode et les différents paramètres utilisés dans nos calculs. Le reste de ce chapitre sera consacré aux résultats des calculs *ab-initio* de l'ensemble des propriétés structurales, magnétiques et électroniques des composés Heusler supraconducteur Pd₂ZAl (Z= Hf et Zr).

III.2 Détails de calcul

Dans ce mémoire, nos calculs ont été faits dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT à l'aide du code Quantum ESPRESSO [1]. Avant de lancer des calculs pour étudier une telle propriété, il est recommandé de faire des tests de convergence où la propriété dépend sur quelques paramètres notamment l'énergie de coupure E_{cut} et le nombre de points k dans la zone de Brillouin. Après le test de convergence (§III.3) l'énergie de coupure E_{cut} est choisi égale à 1360.6 (eV) et la grille de paramètre k -points est choisi égale à 12x12x12. les pseudo-potentiels utilisés sont ceux à ondes augmentées et les ondes planes (PW), en traitant l'énergie d'échange et de corrélation par l'approximation du gradient généralisé de Perdew-Burke-Ernzerhof en 1996 (pbe-GGA) [2]. Nous avons utilisé les pseudo-potentiels « Norm-Conserving Vanderbilt » X.upf (X= Pd, Zr, Hf et Al) qui sont disponibles dans la librairie dans le web [3].

III.3. Etude de convergence

Dans la pratique, il faut toujours tester la convergence des résultats par rapport à la grille d'échantillonnage de la zone de Brillouin (appelée K -points) et par rapport à l'énergie de coupure E_{cut} .

D'habitude, on commence par certaine valeur de ces deux paramètres puis en refait le même calcul en prenant une grille plus dense et/ou en augmentant k -point/ E_{cut} jusqu'à ce que l'énergie totale ne varie plus. Les résultats de ces calculs sont présentés dans les Tableaux III.1,-III.2 et illustré dans les figures III.1-III.2

Tableau III. 1 Convergence de l'énergie totale en fonction de l'énergie de coupure du composé Pd₂HfAl

NKpt	Etot(eV)
29	-8975.3353
47	-8975.3326
72	-8975.3333
104	-8975.3333

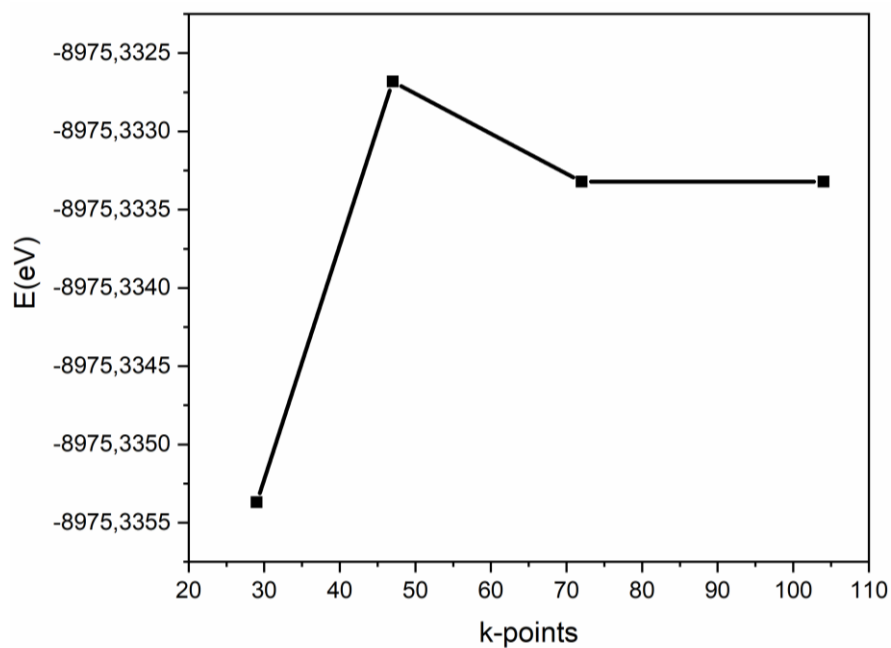


Figure III. 1 Convergence de l'énergie total en fonction de nombres de points K du composé Pd_2HfAl .

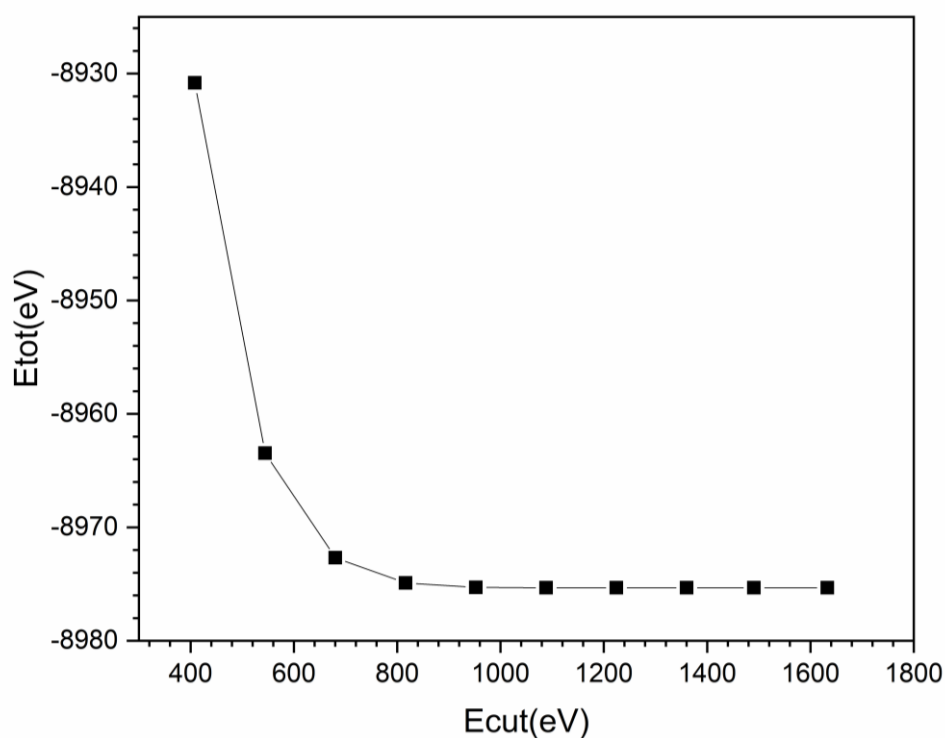


Figure III. 2 Convergence de l'énergie totale en fonction de l'énergie de coupure du composé Pd_2HfAl

Tableau III. 2 Convergence de l'énergie totale en fonction de l'énergie de coupure de composé Pd₂HfAl

E_{cut} (eV)	E_{tot} (eV)
408.18	-8930.8253
544.24	-8963.4659
680.30	-8972.6882
816.36	-8974.9112
952.42	-8975.2972
1088.48	-8975.3329
1224.54	-8975.3338
1360.6	-8975.3353
1496.66	-8975.3362
1632.72	-8975.3365

Sur la base des résultats mentionnés ci-dessus, nous constatons que l'énergie de coupure est égale à 1360.6 (eV) et la grille d'échantillonnage de la Zone de Brillouin est égale 12x12x12.

III.3 Propriétés structurales

Notre calcul de différentes propriétés de Pd₂ZAl (Z= Hf = Zr) a été effectué dans la structure cubique de phase L2₁ avec le groupe d'espace Fm $\bar{3}$ m (N° 225). La maille conventionnelle de ses composées compte seize atomes par maille : 8 atomes de Pd, 4 Atomes de Hf et 4 atomes de Al, les atomes Pd, Hf, Al occupent respectivement les position 8c (1/4,1/4,1/4), 4a (0.0.0) et 4b (1/2,1/2,1/2).

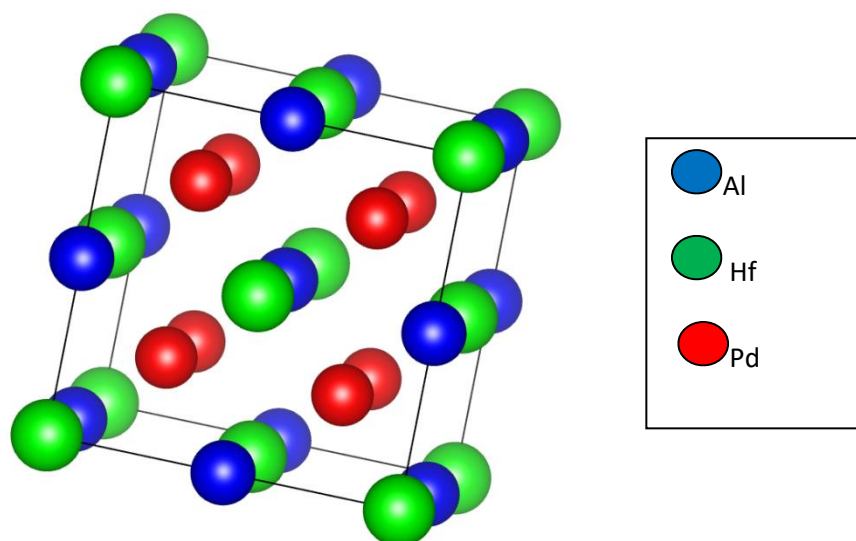


Figure III. 3 Structure Cristalline de l'alliage Full Heusler Pd₂ZAl (Z= Hf et Zr)

Pour la détermination du paramètre de la maille conventionnelle de nos composés nous avons adopté une méthode qui consiste à une relaxation simultanée des positions atomiques et des parois de la maille cristalline. La procédure de Kohn-Sham permet de déterminer l'état fondamental électronique d'un système correspondant à un ensemble de positions atomiques données. De la, il est possible de calculer les forces exerçant sur chaque atome à travers le théorème de Hellmann-Feynman. La procédure de relaxation se fait à l'aide d'un algorithme de minimisation (BFGS) qui permet à chaque fois d'aller vers une configuration du système de plus basse énergie. La procédure est répétée automatiquement, jusqu'à ce que la force maximale qui agit sur les atomes du système soit inférieure ou égale à 10^{-5} eV/Å. Les positions atomiques relaxées pour les deux composés, calculées par GGA-pbe sont présentées dans les Tableaux III-3 et III-4.

Tableau III. 3 les positions atomiques relaxées du composé Pd₂HfAl

Les atomes	X	Y	Z
Hf	0.0000	0.0000	0.0000
Al	0.5070	0.5070	0.5070
Pd	0.2535	0.2535	0.2535
Pd	0.7606	0.7606	0.7606

Tableau III. 4 les positions atomiques relaxées du composé Pd₂ZrAl

Les atomes	X	Y	Z
Zr	0.0000	0.0000	0.0000
Al	0.5047	0.5047	0.5047
Pd	0.2523	0.2523	0.2523
Pd	0.7571	0.7571	0.7571

Les valeurs de l'énergie totale à l'équilibre et les paramètres de maille optimisés (a) de nos composés calculés par GGA-pbe sont regroupées dans le tableau III.5. D'après les résultats obtenus, nous avons remarqué que nos résultats sont en accord avec les résultats expérimentaux et théoriques disponibles (pour les deux composés) et ceux trouvés dans la littérature.

Tableau III. 5 Les énergies totales et les paramètres de maille optimisés pour les deux composés Pd₂ZAl (Z=Hf et Zr) avec des autres résultats théoriques et expérimentaux disponibles

Composés	Méthode	E (eV)	a (Å)	Erreur
Pd ₂ HfAl	GGA-pbe	-8975.361429	6.428	0.058%
	GGA-pbe	-	6.418[4]	
	Ex.	-	6.370	
Pd ₂ ZrAl	GGA-pbe	-8817.684355	6.458	0.068%
	GGA-pbe	-	6.467	
	Ex.	-	6.390 [5]	

On note du taux d'erreur déduit que les résultats obtenus sont quasiment identiques aux résultats d'autres recherches

III.4 Propriétés électroniques

III.4.1 Structure de bande et densité d'état électronique totale et partielle

Nous avons tracé la structure de bandes du composés Pd₂HfAl et Pd₂ZrAl en utilisant l'approximation GGA-pbe (Figure III.4 et Figure III.5). Les bandes d'énergie donnent les énergies possibles d'un électron en fonction du vecteur d'onde. Ces bandes sont donc représentées dans l'espace réciproque, et pour simplifier, seules les directions reliant les points de hautes symétries dans la première zone de Brillouin sont traitées.

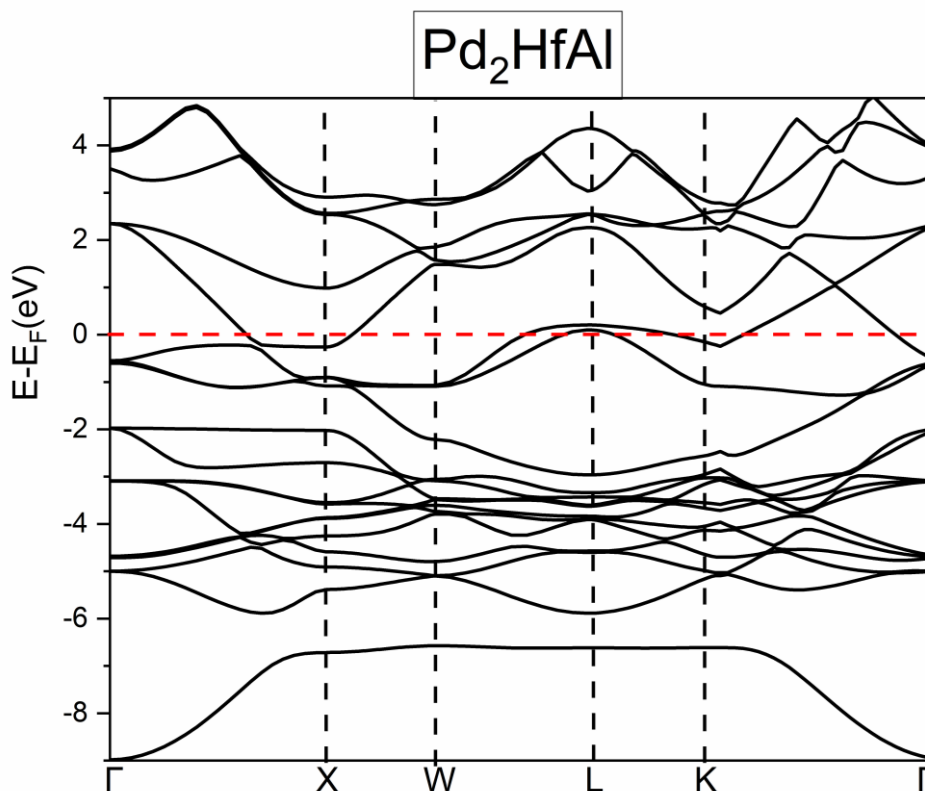


Figure III. 4 structure de bande du composé Pd₂HfAl calculée par GGA-pbe

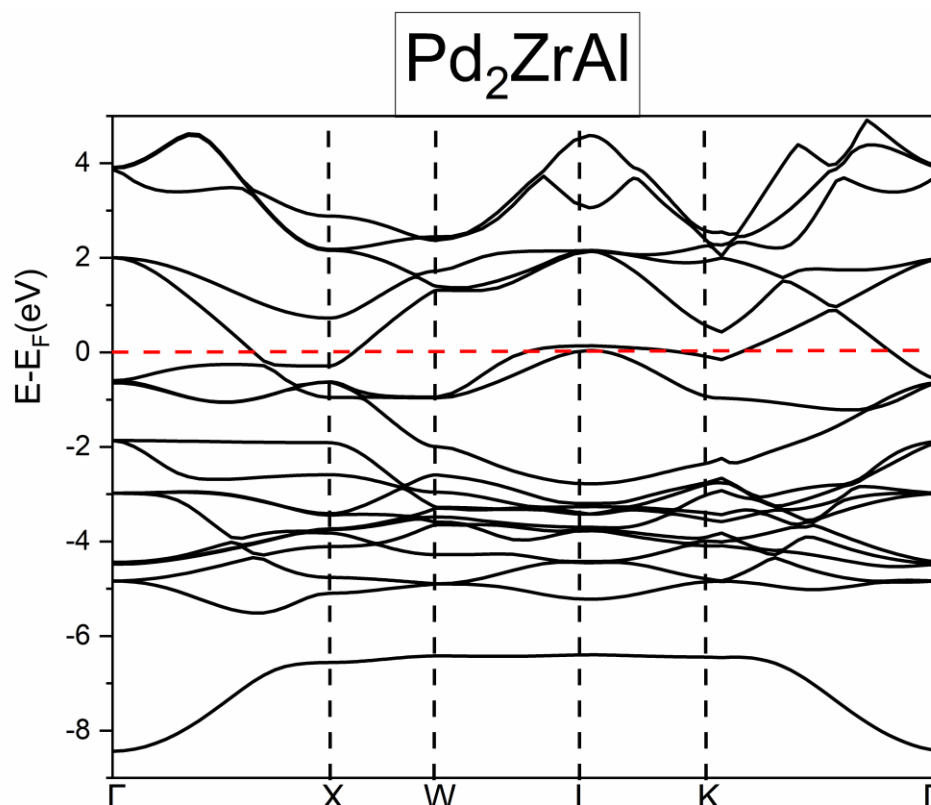


Figure III. 5 structure de bande du composé Pd_2ZrAl calculée par GGA-pbe

Pour les métaux le spectre est caractérisé par la présence d'un chevauchement des bandes de valence et des bandes de conduction. Les structures de bandes dans la première zone de Brillouin de Pd_2HfAl et Pd_2ZrAl , calculées par GGA-pbe sont représentées dans la gamme énergétique entre -9 eV à 5 eV. Le niveau de Fermi est pris comme un origine des énergies. Ce niveau E_F est traversé par trois bandes. Cela confirme la nature métallique de nos composés.

Pour une meilleure compréhension de la structure électronique, les densités totales et partielles des états électroniques ont été calculées. L'étude de la nature de la structure de bandes électroniques et de la situation de liaison nécessite les densités d'états électroniques partielles (PDOS) et totales (TDOS). Les deux figures (III.6, III.7) représentent la densité électronique totale et partielle pour les deux composés Pd_2HfAl et Pd_2ZrAl , calculées par l'approximation GGA-pbe. La densité d'états électroniques autour de niveau de Fermi est d'origine des états d de Hf/Zr et Pd avec une petite contribution des états p de Al pour nos composés. Les atomes Hf/Zr et Pd contribuent

de manière égale à la densité d'états électroniques à E_F si vous comptez chaque atome avec une légère contribution de Al.

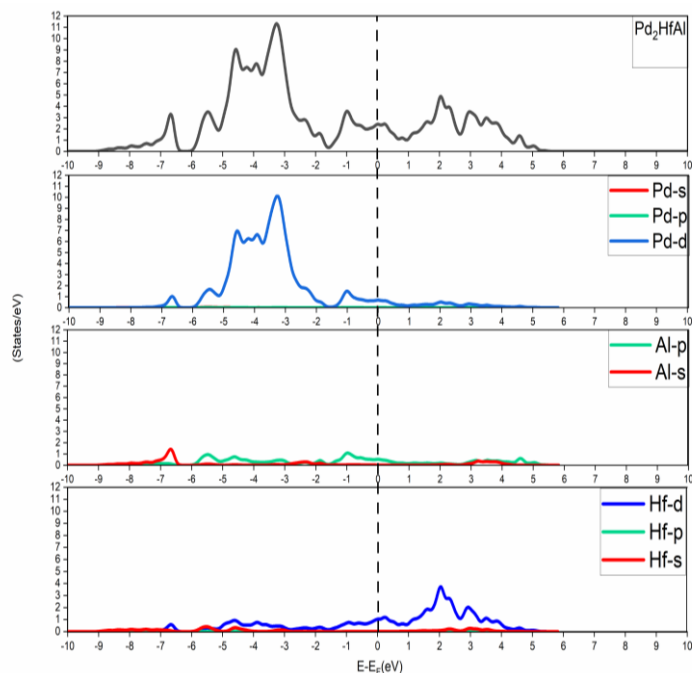


Figure III. 6 La densité d'état du Pd_2HfAl calculée par GGA-pbe

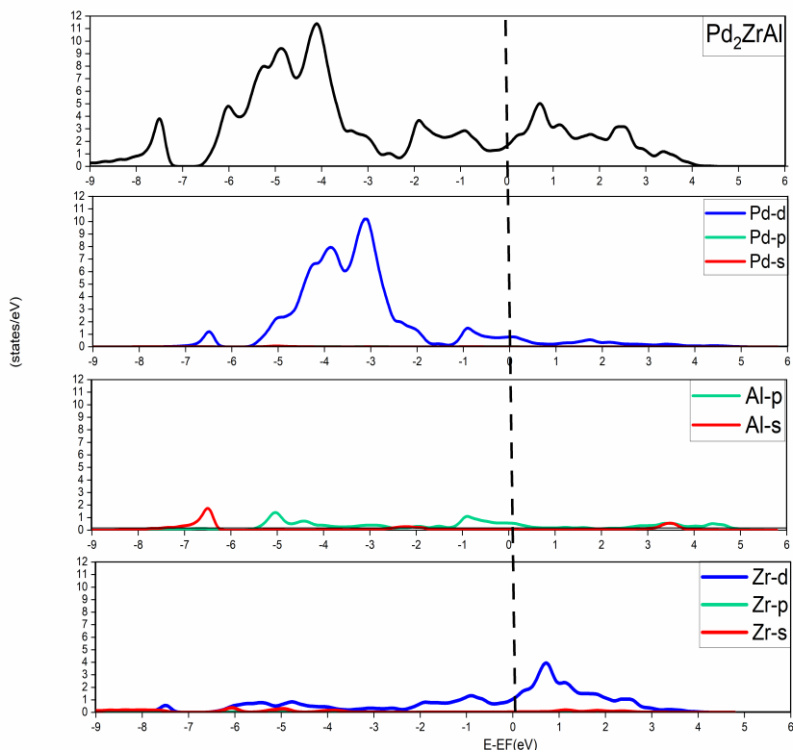


Figure III. 7 La densité d'états électroniques du Pd_2ZrAl calculée par GGA-pbe

Dans la structure de bande ainsi que dans la densité des états électroniques, écart d'hybridation est clairement visible à environ 6 eV au-dessous du niveau de Fermi. Cet écart est légèrement plus important dans Pd₂ZrAl, ce qui indique qu'elle paramètre de réseau pour Pd₂ZrAl est plus grand que pour Pd₂HfAl.

Selon L. van Hove, La structure électronique d'un métal présente des extrema à certains points de haute symétrie [6] appelés van Hove singularités et conduit à un pic dans la densité des états électroniques. Le scénario de van Hove fournit une explication pour la température de transition élevée des supraconducteurs A15, qui ont été intéressants jusqu'à présent en ce qui concerne leurs applications. Selon le scénario de van Hove [7], la supraconductivité est prédite pour les composés de Heusler à 27 électrons de valence qui présentent des instabilités proches de niveau de Fermi. Le plus intéressant, pour les deux composés, est l'apparition d'un van Hove singularité juste au-dessus de l'énergie de Fermi au point L.

Les bandes plates formant la singularité de van Hove au point L se traduisent par un maximum dans la densité des états électroniques. Ce maximum, émergeant des états juste au-dessus de niveau de Fermi, est d'environ 1,2 (states /eV) et 2,8 (states /eV) pour les composés Pd₂ZrAl et Pd₂HfAl respectivement.

La théorie de Bardeen-Cooper-Schrieffer affirme que la température de transition d'un matériau supraconducteur, à une fréquence de Debye donnée et à une interaction d'appariement de Cooper, augmente de façon exponentielle avec une densité croissante d'états $N(E_F)$ au niveau de Fermi. Cela implique que, pour une classe de matériaux, une concentration d'électrons de valence qui résulte dans un maximum de $N(E_F)$ devrait donner une transition élevée de température [8]. Pour les éléments, la dépendance de T_c vis-à-vis la concentration des électrons de valence est connue sous le nom de règle de Matthias [9]. Pour les deux composés, la densité d'états électroniques au niveau de Fermi est importante.

III.5 Propriété dynamique

III.5.1 Les phonons

Nous avons calculé les fréquences des phonons des deux composés Pd₂ZrAl et Pd₂HfAl. Les courbes de dispersion qui représentent la variation des fréquences (cm^{-1}) en fonction de plusieurs points de hautes symétries dans la zone de Brillouin [Γ , X, W, L, K, Γ] sont

représentées dans les figures III.8 et III.9. Nous remarquons que toutes les fréquences sont positives, ce qui confirme la stabilité dynamique de nos composés dans la phase $L2_1$.

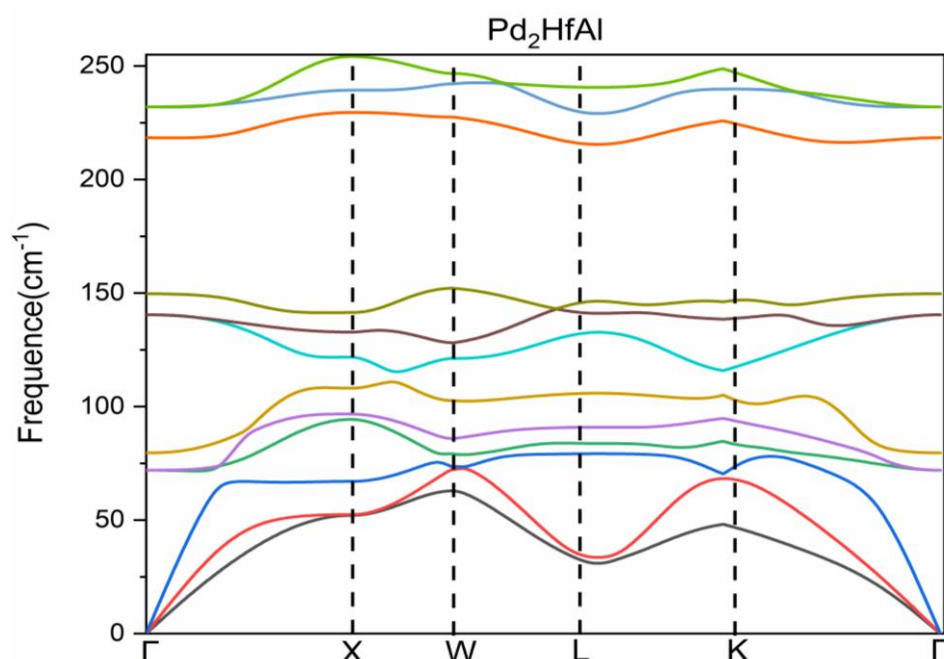


Figure III. 8 Courbes de dispersion des phonons pour le composé Pd_2HfAl

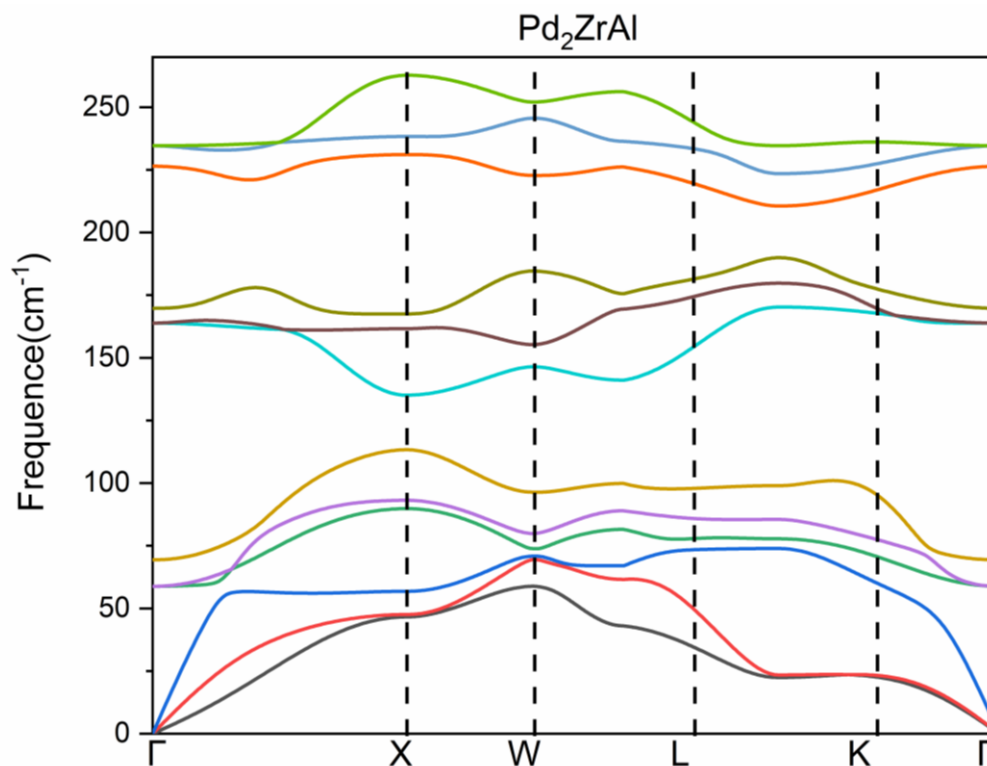


Figure III. 9 Courbes de dispersion des phonons pour le composé Pd_2ZrAl calculées par GGA-pbe

III.6 Calculer de Tc

Pour calculer la température critique Tc de nos composés, il y a deux étapes très essentielles: la première est de résoudre la fonction de spectre d'Eliashberg $\alpha^2 F(\omega)$ qui est donnée par la relation suivante :

$$\alpha^2 F(\omega) = \frac{1}{2\pi N(E_F)} \sum_{qj} \frac{\gamma_{qj}}{\hbar\omega_{qj}} \delta(\omega - \omega_{qj}), \quad \text{III. 1}$$

Avec :

$$\gamma_{qj} = 2\pi\omega_{qj} \sum_{Knm} \int \left| g_{(K+q)m;Kn}^{qj} \right|^2 \delta(\varepsilon_{Kn} - \varepsilon_F) \times \delta(\varepsilon_{(K+q)m} - \varepsilon_F) \quad \text{III. 2}$$

Dans laquelle: $N(E_f)$ est la densité des états au niveau de Fermi, γ_{qj} est la largeur de la ligne des phonons où est donnée par l'équation (III.2), dite formule de la « règle d'or » de Fermi, ω et ω_{qj} sont respectivement la fréquence des phonons et la dispersion d'énergie des phonons, $\left| g_{(K+q)m;Kn}^{qj} \right|^2$ est l'élément matriciel de l'interaction électron-phonon et ε est la dispersion d'énergie nue des électrons.

Et la deuxième étape consiste à obtenir la force totale de couplage électron-phonon λ_{el-ph} par l'intégrale de la fonction spectrale d'Eliashberg où elle est présentée par cette forme:

$$\lambda_{el-ph} = \int \lambda_{el-ph}(\omega) = 2 \int \frac{\alpha^2 F(\omega)}{\omega} d\omega, \quad \text{III. 3}$$

Après ces deux étapes, la température critique a été calculée à l'aide de la formule d'Allen-Dynes, qui est donné par la relation suivante :

$$T_c = \frac{\omega_{ln}}{1.2} \exp\left(-\frac{1.04(1 + \lambda_{el-ph})}{\lambda_{el-ph} - \mu^*(1 + 0.62)}\right), \quad \text{III. 4}$$

Où μ^* est le paramètre pseudo-potentiel coulombien et ω_{ln} est la fréquence logarithmique moyenne des phonons calculée par la formule suivante:

$$\omega_{ln} = \exp(2\lambda_{el-ph}^{-1} \int_0^{\infty} \frac{d\omega}{\omega} \alpha^2 F(\omega) \ln \omega), \quad \text{III. 5}$$

Les résultats sont regroupés dans le tableau III.6.

Tableau III. 6 Le couplage électron-phonon λ_{ep} , fréquence logarithmique moyenne des phonons ω_{ln} et la température critique T_c calculés par GGA du composé Pd₂HfAl

	Pd ₂ HfAl	Autre calcul	Expérimental	Erreur
λ_{ep}	0.887	0.68	-	-
$\omega_{ln}(k)$	103.223	-	-	-
$T_c(k)$	4.29	3.66	3.4	14 %

D'après le tableau ci-dessus on remarque que nos résultats sont proches que celle calculé par d'autres travaux avec une erreur de 14 % dans le calcul de la température critique.

Reference

- [1] P. Giannozzi, S. Baroni, N. Bonini, M. Calandra, R. Car, C. Cavazzoni, D. Ceresoli, G.L. Chiarotti, M. Cococcioni, I. Dabo, QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials, *Journal of physics: Condensed matter*, 21 (2009) 395502.
- [2] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Generalized Gradient Approximation Made Simple, *Physical Review Letters*, 77 (1996) 3865-3868.
- [3] <http://www.pseudo-dojo.org/>.
- [4] B. Wiendlocha, M. Winiarski, M. Muras, C. Zvoriste-Walters, J.-C. Griveau, S. Heathman, M. Gazda, T. Klimczuk, Pressure effects on the superconductivity of the Hf Pd 2 Al Heusler compound: experimental and theoretical study, *Physical Review B*, 91 (2015) 024509.
- [5] J. Winterlik, G.H. Fecher, C. Felser, Electronic and structural properties of palladium-based Heusler superconductors, *Solid state communications*, 145 (2008) 475-478.
- [6] L. Van Hove, The occurrence of singularities in the elastic frequency distribution of a crystal, *Physical Review*, 89 (1953) 1189.
- [7] C. Felser, Metal–Metal Distances, Electron Counts, and Superconducting TC's in AM₂B₂C, *Journal of Solid State Chemistry*, 160 (2001) 93-99.
- [8] G. Gladstone, M. Jensen, J. Schrieffer, *Superconductivity* ed RD Parks, Marcel Dekker, New York, 1969.
- [9] B. Matthias, Transition temperatures of superconductors, *Physical Review*, 92 (1953) 874.

Conclusion générale

Dans ce mémoire nous avons utilisé un calcul Ab-initio basé sur la théorie de la fonctionnelle de densité DFT combinée avec la méthode PWSCF. Où nous avons appliqué le code de calcul Quantum Espresso pour effectuer une étude théorique sur les propriétés structurales, électronique et supraconductrice des deux composés Heusler Pd₂ZAlavec (Z=Hf et Zr).

Pour assurer que l'énergie totale de nos composés est celle de l'état fondamentale, nous avons effectués un test de convergence par rapport à l'énergie de coupure d'une part et aux points k d'un autre part. Les paramètres structurels calculés par GGA pour les deux composés sont en bon accord avec les résultats expérimentaux et théoriques disponibles. Les courbes de dispersion des phonons qui représentent la variation des fréquences (cm⁻¹) en fonction de plusieurs points de hautes symétries dans la zone de Brillouin sont calculés, et toutes les fréquences sont positives, ce qui confirme la stabilité dynamique de nos composés dans la phase L2₁.

D'après les résultats des propriétés électroniques, les deux matériaux étudiés présentent un comportement métallique. Les densités d'états autour de niveau de Fermi est d'origine des états *d* de Hf/Zr et Pd avec une petite contribution des états *p* de Al. Les atomes Hf/Zr et Pd contribuent de manière égale à la densité d'états à E_f si vous comptez chaque atome, avec une légère contribution de Al. Selon le scénario de van Hove, la supraconductivité est prédite pour les composés de Heusler à 27 électrons de valence qui présentent des instabilités proches de niveau de Fermi. Pour nos composés, on remarque l'apparition de van Hove singularité juste au-dessus de l'énergie de Fermi au point L. Les bandes plates formant la singularité de van Hove au point L se traduisent par un maximum dans la densité des états. Ce maximum est d'environ 1.2 (states /eV) pour le composé Zr, est environ 2,8 (states /eV) pour le composé Hf. La valeur de la force de couplage électron-phonon λ_{ep} pour le composé Pd₂HfAl est en accord avec d'autres travaux. La température critique a été calculée à l'aide de la formule d'Allen-Dynes. Notre résultat de T_c est proche de celle calculé par d'autres travaux avec une erreur de 14 % en comparaison avec l'expérience.

ملخص :

الهدف من عملنا حساب الخصائص الهيكلية، الكترونية ، الديناميكية و الموصلية الفائقة للمركبين Pd₂HfAl و Pd₂ZrAl . تم حساب هذه الخواص في إطار نظرية دالية الكثافة (DFT) إضافة إلى أشباه الكمونات (pp) و الأمواج المستوية (PW) المدرجين في برنامج QUANTUM ESPRESSO . باستعمال تقريب التدرج المعمم (GGA-pbe) . النتائج المتحصل عليها في الخصائص البنيوية على توافق كبير مع النتائج المتاحة . تظهر النتائج الالكترونية و الديناميكية أن كلا المركبين ناقلين و مستقرين ديناميكيا . و حسب خواص فائقة التوصيل نجد أن Pd₂HfAl موصل فائق مع T_c=4.29K

الكلمات المفتاحية : نظرية الكثافة الوظيفية .. فائق توصيل ، QUANTUM ESPRESSO ، Pd₂ZrAl ، Pd₂HfAl

Résumé :

Le but de notre travail est d'étudier les propriétés, électroniques, dynamiques et supraconductrices des composés Pd₂ZrAl et Pd₂HfAl. Le calcul de ces propriétés a été effectué dans le cadre de la théorie fonctionnelle de la densité (DFT), en plus des pseudopotentiels (PP) et les ondes planes (PW) implémentés dans le code QUANTUM ESPRESSO. En utilisant l'approximation du gradient généralisé (GGA-pbe). Les résultats obtenus pour les propriétés structurales sont en grand accord avec les résultats disponibles. Les résultats électroniques et dynamiques montrent que ces deux composés sont des métaux et stable dynamiquement. et d'après les propriétés supraconductrices, on trouve que le composé Pd₂HfAl est un supraconducteur avec T_c = 4.29

Abstract :

The aim of our work is to study the electronic, dynamic and superconductive properties of the compounds Pd₂ZrAl and Pd₂HfAl. The calculation of these properties was carried out as part of the functional theory of density (DFT), in addition to the pseudo-potentials (PP) and flat waves (PW) implemented in the code QUANTUM ESPRESSO. Approximation of the Generalized Gradient (GGA-pbe). The results obtained for the structural properties are in close agreement with the available results. The electronic and dynamic results show that these two compounds are metals and dynamically stable. and according to the superconductive properties, it is found that the compound Pd₂HfAl is a superconductor with T_c = 2.99

Keyword . functional theory of density, Superconductive, Pd₂ZrAl, Pd₂HfAl, QUANTUM ESPRESSO