

# THÈSE

En vue de l'obtention du: **DOCTORAT**

Structure de recherche: **Laboratoire de Physique des Hautes  
Énergies – Modélisation & Simulation**

Discipline: **Physique**

Spécialité: **Physique-mathématique et physique des matériaux**

Présentée et soutenue le: 12/10/2023 par:

**Ilias SERIFI**

**Contribution à la supraconductivité et au couplage  
électron-phonon dans des matériaux bidimensionnels**

## JURY

|                             |  |
|-----------------------------|--|
| <i>Omar El FALLAH</i>       | PES, Université Mohammed V, Président<br>Faculté des sciences, Rabat   |
| <i>Ahmed RTIBI</i>          | PH, Université Mohammed V, Rapporteur/Examineur<br>Faculté des sciences, Rabat                                   |
| <i>Haddou EL GHAZI</i>      | PES, Université Hassan II, École Rapporteur/Examineur<br>nationale supérieure des arts et<br>métiers, Casablanca |
| <i>Rachid AHL LAAMARA</i>   | PH, Université Mohammed V, Rapporteur/Examineur<br>Faculté des sciences, Rabat                                   |
| <i>Abdelkader KARA</i>      | PES, Université de Floride Centrale, Examineur<br>Orlando (États-Unis)   |
| <i>Mohammed EL YADRI</i>    | PA, Université Mohammed V, École Invité<br>nationale supérieure des arts et<br>métiers, Rabat                    |
| <i>Lalla Btissam DRISSI</i> | PES, Université Mohamed V, Directeur de Thèse<br>Faculté des sciences, Rabat                                     |

---

---

## *Dédicace*

---

*Je dédie ce travail à :*

- *L'âme de mon père*
- *Maman*
- *Ma famille*
  - *Tous ceux qui me sont chères*

---

---

## *Remerciement*

---

*Cette thèse de doctorat rend compte des travaux menés durant des années sous la direction de Madame **Lalla Btissam Drissi**, Professeur de l'enseignement supérieur à la faculté des sciences de Rabat, au sein du laboratoire de Physique des Hautes Energies, Modélisation et Simulation, et avec le concours de l'académie Hassan II des Sciences et Techniques.*

*J'exprime ma grande reconnaissance à Monsieur **El Hassan Saidi**, Professeur de l'enseignement supérieur et directeur du LPHE-MS pour son encouragement et pour nous avoir inculqué les bases de la physique moderne avec lesquelles nous initions le monde de la recherche.*

*Je tiens tout d'abord à remercier ma directrice de thèse Madame **Lalla Btissam Drissi**, lui témoigner à travers ces lignes, mon admiration pour son sens du dur labeur qui n'ont d'égal que ses qualités humaines. Chère Professeur vous m'avez prodigué tant de précieux conseils et je vous en remercie. Puisse ce travail être pour moi l'occasion de vous exprimer ma gratitude et mon dévouement.*

*À Monsieur le Président de Jury, Monsieur **Omar El Fallah** , Professeur d'enseignement supérieur à la faculté des sciences de Rabat, c'est un grand honneur que vous présidez le comité de jury, permettez moi de vous adresser mes remerciements les plus sincères.*

*Monsieur **Ahmed Rtibi**, Professeur Habilité à la faculté des sciences de Rabat, je vous remercie de m'avoir fait l'honneur en acceptant d'examiner et de rapporter mon travail. Veuillez trouver ici cher professeur l'expression de ma reconnaissance et de mes sincères remerciements.*

*Mes vifs remerciements s'adressent à Monsieur **Haddou El Ghazi**, Professeur d'enseignement supérieur à l'école nationale supérieure des arts et métiers de Casablanca.*

*Veillez croire cher professeur, en l'expression de mon profond respect pour l'honneur que vous me faites en jugeant cette thèse.*

*J'adresse ma profonde gratitude au professeur Monsieur **Rachid Ahl Laamara**, Professeur Habilité à la faculté des sciences de Rabat pour son accompagnement tout au long de mon cursus depuis le master. Un grand merci à vous cher Professeur, que ce travail soit le fruits de vos efforts entrepris.*

*Monsieur Monsieur **Abelkader Kara**, Professeur d'enseignement supérieur à l'université de Floride Centrale. Merci pour cet immense privilège d'examiner et de juger de juger ce travail. Veillez croire cher professeur en ma très haute considération et mon profond respect.*

*Monsieur **Mohammed El Yadri**, Professeur Assistant à l'école nationale supérieure des arts et métiers de Rabat, vous me faites un grand honneur en acceptant de juger ce travail. Veillez accepter l'expression de ma vive gratitude et haute considération.*

---

---

# *Résumé*

---

Ce travail de thèse doctorale explore les mécanismes de la supraconductivité dans les matériaux bidimensionnels, en mettant particulièrement l'accent sur le couplage électron-phonon, un facteur déterminant dans les propriétés supraconductrices. Nos travaux de recherche concernent quelques systèmes 2D composés de matériaux de la troisième et de la quatrième colonne du tableau périodique, dans le but de réaliser des avancées significatives pour des applications technologiques d'envergure, en augmentant les températures critiques. Nos investigations portent particulièrement sur des matériaux fascinants, notamment l'aluminène et une nouvelle génération de chalcogènes à base de bore, tel que le borophène sulfure et le borophène sélénure ( $B_3S$  et  $B_3Se$ ), qui ont révélé des températures critiques remarquables d'environ  $20\text{ K}^\circ$  à pression ambiante pour le  $B_3S$ , entre autre. En parallèle, cette thèse propose une analyse détaillée du couplage électron-phonon, mettant en lumière l'impact essentiel des vibrations atomiques dans l'état solide sur les propriétés de transport des porteurs de charge, tout en explorant le gap supraconducteur, un indicateur clé de l'état supraconducteur des matériaux en question. Notre méthodologie s'appuie sur des outils avancés tels que la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et les fonctions de Wannier localisées, permettant ainsi une compréhension approfondie de ces phénomènes complexes. Les résultats obtenus promettent d'ouvrir de nouvelles perspectives passionnantes dans le domaine de la supraconductivité à 2D et de ses applications potentielles.

**Mots-clefs** : Supraconductivité, Couplage électron-phonon, Matériaux 2D, Théorie de la densité de la fonction, Théorie BCS, Fonctions de Wannier, Force de couplage, Fonction spectrale, Gap supraconducteur, Température critique.

---

---

# *Abstract*

---

This doctoral thesis work explores the mechanisms of superconductivity in two-dimensional materials, with particular emphasis on electron-phonon coupling, a determining factor in superconducting properties. Our research work concerns a few 2D systems composed of materials from the third and fourth columns of the periodic table, with the aim of making significant advances for large-scale technological applications, by increasing critical temperatures. Our investigations focus particularly on fascinating materials, including aluminene and a new generation of boron-based chalcogens, such as borophene sulfide and borophene selenide ( $B_3S$  and  $B_3Se$ ), which have revealed remarkable critical temperatures of around  $20\text{ K}^\circ$  at ambient pressure for  $B_3S$ , among others. In parallel, this thesis offers a detailed analysis of electron-phonon coupling, highlighting the essential impact of atomic vibrations in the solid state on the transport properties of charge carriers, while exploring the superconductor gap, a key indicator of the superconducting state of the materials in question. Our methodology leverages advanced tools such as density functional theory (DFT) and lumped Wannier functions, enabling an in-depth understanding of these complex phenomena. The results obtained promise to open up exciting new perspectives in the field of 2D superconductivity and its potential applications.

**Keywords :** Superconductivity, Electron-phonon coupling, 2D materials, Theory density function, BCS theory, Wannier function, Strength coupling, Spectral function, Superconducting gap, Critical temperature.

---

---

## *Table des figures*

---

|     |   |    |
|-----|---|----|
| 1.1 | Algorithme de l'approximation de Born-Oppenheimer . . . . .   | 9  |
| 1.2 | Approximations Hartree-Fock restreintes RHF et non restreintes UHF comparées à la solution exacte. . . . .  | 14 |
| 1.3 | Illustration des fonctions de Bloch (a) et fonctions de Wannier (b). . . . .  | 35 |
| 2.1 | Modèle de vibration dans un réseau monoatomique . . . . .   | 45 |
| 2.2 | Parité de la branche phononique au centre de la zone de Brillouin. . . . .  | 47 |
| 2.3 | Modèle de vibration d'un élément diatomique . . . . .   | 48 |
| 2.4 | Branches de phonons acoustiques et optiques . . . . .   | 48 |
| 2.5 | Distributions des six modes phonon/vibration de base de l'antimoine 2D : acoustique hors plan (ZA)(a), TA(b), LA(c),optique transversale(TO)(d), optique longitudinale(LO) (e) et modes optiques hors plan (ZO)(f), superposés à la dispersion des phonons (rouge). Les poids des modes de base sur le phonon sont indiqués par la noirceur et la taille des points. Les encarts montrent les vibrations n modèles des six modes de base, avec une vue de dessus à gauche et une vue latérale à droite. . . . . | 50 |
| 2.6 | Représentation schématique du processus de base de diffusion électron-phonon. Les lignes noires représentent les électrons, la ligne bleue en zigzag un phonon et le cercle rouge le vertex. . . . .  | 53 |
| 2.7 | Représentation schématique de la contribution d'ordre le plus bas à l'énergie propre des électrons du couplage électron-phonon. Les lignes bleues en zigzag et noires représentent respectivement les propagateurs de phonons et d'électrons. . . . .   | 57 |

|      |  |    |
|------|--|----|
| 2.8  | Illustration des processus de diffusion contribuant à l'auto-énergie d'une quasi-particule de trou d'impulsion $k$ et d'indice de bande $\nu$ . Les électrons (lignes rouges) peuvent se disperser virtuellement à partir d'états avec des énergies supérieures ou inférieures sous émission ou absorption simultanée d'un phonon (lignes bleues), respectivement. . . . .   | 59 |
| 2.9  | Illustration de la renormalisation d'un couplage de bande électronique à une branche de phonon de type Einstein d'énergie $\Omega$ . (a) Partie réelle et imaginaire de l'énergie propre de l'électron. (b) Dispersion de quasi-particules renormalisée, montrant un coude à la fréquence des phonons. (c) Realand (d) partie imaginaire de l'énergie propre de l'électron extraite de mesures de spectroscopie de photoémission à résolution angulaire prises pour une bande de surface électronique de la surface de Cu(110). Après Jianget al. [92] | 60 |
| 2.10 | (a) et (b) Représentation schématique des deux contributions de second ordre à l'énergie propre de l'électron. Les lignes bleues en zigzag représentent les propagateurs d'électrons de phonons et de lignes noires. (c) et (d) Dessin schématique de la surface de Fermi et des états contribuant aux graphiques (a) et (b), respectivement. . . . .  | 62 |
| 2.11 | (a) Représentation schématique de la partie imaginaire de l'énergie propre du phonon jusqu'au second ordre dans le vertex électron-phonon. Les lignes bleues en zigzag représentent les phonons, les propagateurs d'électron de lignes noires. . . . .   | 63 |
| 2.12 | Résistivité calculée de In en fonction de $T$ [116]. Les deux courbes théoriques sont calculées à l'aide des fonctions spectrales présentées en encadré. La ligne pointillée utilise $\alpha^2 F$ (constante de couplage correspondante $\lambda = 0.88$ ) et la ligne continue utilise $\alpha_{tr}^2 F$ (constante de couplage) $\lambda_{tr} = 0.74$ , l'encart montre la similarité de ces fonctions avec la densité d'états empirique des phonons. . . . .  | 71 |
| 2.13 | Résistivité électrique de quatre métaux de transition en fonction de la température, montrant l'expérience par rapport aux calculs. Les calculs ont utilisé des courbes expérimentales de dispersion des phonons et la théorie des bandes électroniques sans paramètres ajustables, comme indiqué dans le texte. [117] . . . . .   | 73 |
| 3.1  | Lévitiation magnétique par effet Meissner . . . . .  | 75 |
| 3.2  | Cortège électronique entre métaux et isolants. . . . .   | 77 |

|      |  |     |
|------|--|-----|
| 3.3  | Modèle de résistivité dans les supraconducteurs (à gauche) effet Meissner-Oschensfeld (à droite) . . . . .   | 78  |
| 3.4  | Couplage électron-électron dans le réseau . . . . .  | 78  |
| 3.5  | Structure de Graphene et ponts de haute symétrie dans la BZ. . . . .   | 80  |
| 3.6  | Vues de côté et de dessus d'une couche de silicène (bleu) sur Ag(111). . . . .   | 80  |
| 3.7  | Vues de côté et de dessus d'une couche de germanène (orange) sur Al(111) . . . . .   | 81  |
| 3.8  | Stanene composé d'une couche d'étain Sn (mauve) mise en évidence par épitaxie sur le $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ . . . . .  | 82  |
| 3.9  | Vue latérale et au dessus du phosphorène . . . . .   | 83  |
| 3.10 | Bismuthène dérive du Bismuth dans sa forme 2D . . . . .  | 83  |
| 3.11 | Feuille de borophene $\beta_{12}$ . . . . .  | 84  |
| 3.12 | Tableau périodique désignant l'éligibilité de supraconductivité dans les matériaux. . . . .  | 85  |
| 3.13 | Température critique du phosphorene en fonction des concentrations de porteurs de charges et de la contrainte [163]. . . . .   | 85  |
| 3.14 | Illustration du passage du paire de cooper dans le réseau. . . . .   | 87  |
| 3.15 | Représentation schématique de l'interaction électron-électron effective médiée par l'échange d'un phonon (ligne bleue en zigzag). Les lignes noires indiquent les états électroniques. . . . . | 88  |
| 3.16 | Vue de dessus et de côté de la structure cristallographique d'aluminène bâclé [8]. . . . .   | 101 |
| 3.17 | (a) structure de bande électronique et (b) dispersion de phonons d'aluminène bâclé. [8] . . . . .  | 102 |
| 3.18 | Largeur de raie d'électron et de phonon projetées sur la structure de bande et la dispersion de phonons respectivement. [8] . . . . .  | 103 |
| 3.19 | Fonction spectrale électronique de l'aluminène à 0 K et 300 K. [8] . . . . .   | 103 |
| 3.20 | Fonction spectrale d'Eliashberg (transport) et la force de couplage électron-phonon (transport) en fonction de fréquences de vibration. [8] . . . . .  | 105 |
| 3.21 | (a) Gap supraconducteur en fonction de la température, (b) ratio de densité d'états supraconducteurs sur celle au niveau de Fermi en fonction de la fréquence. [8] . . . . .                   | 105 |
| 3.22 | (a) évolution de la résistivité (b-c) mobilité et densité de porteurs de charges. [8] . . . . .  | 106 |

|      |   |     |
|------|---|-----|
| 4.1  | <i>É</i> volution des matériaux supraconducteurs les éléments bleus représentent les systèmes régis par la théorie (BCS) conventionnelles les couleurs rouges et verts pour les cuprates et les alliages fer-pnictogène respectivement. . . . .   | 110 |
| 4.2  | Maille élémentaire du cuprate LSCO [238] . . . . .  | 111 |
| 4.3  | Maille élémentaire du cuprate YBCO . . . . .  | 112 |
| 4.4  | Maille élémentaire du cuprate BSCCO . . . . .   | 112 |
| 4.5  | Diagramme de phase de cuprate . . . . .   | 114 |
| 4.6  | Alliages supraconducteurs à base de fer . . . . .   | 116 |
| 4.7  | Structures des supraconducteurs typiques dans le système à base de FeAs.<br>Abréviations : RE, terre rare ; AE, alcalino-terreux ; TM, (3d–5d) métaux de transition ; HP, haute pression [251] . . . . .  | 117 |
| 4.8  | Diagramme qui schématise les catégories des supraconducteurs monocouches. [255] . . . . .   | 117 |
| 4.9  | Vues de dessus et de côté du (a) type-I ort-MB <sub>6</sub> (M=Mg, Ca, Sc, Sr), (b) type-II ort-TiB <sub>6</sub> , (c) type-III ort-YB <sub>6</sub> , et (d) hex-MB <sub>6</sub> (M=Mg, Ca, Sc, Ti, Sr, Y) monocouches . . . . .  | 119 |
| 4.10 | Dispersion de phonon pondérées par les modes de mouvement des atomes (B,Ca), les cercles creux rouges, verts, bleus et orange en (e) représentent respectivement les modes B horizontal, B vertical, Ca horizontal et Ca vertical. (f) Dispersion de phonons pondérées par l'amplitude de $\lambda_{qv}$ , (g) Densité d'états de phonons (PhDOS), (h) Fonction spectrale d'Eliashberg $\alpha^2F(\omega)$ et dépendance en fréquence cumulée de l'EPC $\lambda(\omega)$ . . . . .  | 121 |
| 4.11 | Structure cristalline du MgB <sub>2</sub> hydrogéné. . . . .  | 122 |
| 4.12 | Propriétés supraconductrices de H-MgB <sub>2</sub> sous l'influence de la contrainte. (a) Fonction d'Eliashberg isotrope $\alpha^2F$ et la constante de couplage électron-phonon $\lambda$ pour une contrainte de traction appliquée de 5 %. Les données pour le cas non contraint sont représentées par l'ombre grise en comparaison. (b) Le spectre de gap supraconducteur sur la surface de Fermi, à partir de calculs entièrement anisotropes pour 5 % appliqués déformation de traction, et le code couleur correspondant $\Delta$ . (c) L'évolution de $\rho(\Delta)$ avec la température pour 5 % de déformation en traction, donnant $T_c \sim 103$ K. L'encart montre $T_c$ en fonction de la déformation. [266] . . . . . | 123 |
| 4.13 | (a) Structure cristalline et surface de Fermi du InB <sub>2</sub> , (b) Gap supraconducteurs en fonction de la température, (c) Densité d'états supraconducteurs en fonction de $\omega$ . [267] . . . . .  | 124 |

|      |   |     |
|------|---|-----|
| 4.14 | Disposition des aimants conçues pour le train Maglev. . . . .   | 126 |
| 4.15 | Composition du fil supraconducteur de Nexans. . . . .   | 127 |
| 4.16 | Coupe transversale représentative d'un aimant supraconducteur typique<br>(les conceptions varient). Les chambres à hélium liquide sont de couleur<br>aqua. Les bobines de blindage actives (non illustrées) se trouvent près des<br>bobines de calage aux deux extrémités du scanner. . . . . | 129 |
| 4.17 | Coupe transversale d'un enroulement d'un aimant supraconducteur avec<br>des nano films de NbTi noyés dans un noyau de Cu. . . . .   | 129 |
| 4.18 | Jonction de Josephson . . . . .   | 132 |
| 4.19 | Fonctionnement du SQUID . . . . .   | 133 |
| 4.20 | Vue de dessus des feuillets monocouches de $B_3S$ et $B_3Se$ . [9] . . . . .  | 139 |
| 4.21 | Dispersion de phonons de $B_3S$ (a) et $B_3Se$ (b) le long de la zone de Brillouin.<br>[9] . . . . .  | 140 |
| 4.22 | Fluctuation de la structure des monocouches $B_3S$ et $B_3Se$ à $773\text{ K}^\circ$ lors des<br>simulations de dynamique moléculaire MD. [9] . . . . .   | 141 |
| 4.23 | Un zoom sur la structure des bandes correspondant à a) $B_3S$ et b) $B_3Se$<br>autour du niveau de Fermi. [9] . . . . .   | 142 |
| 4.24 | Largeurs de raie correspondantes à $B_3S$ (a) et $B_3Se$ projetés sur la disper-<br>sion de phonons. [9] . . . . .  | 143 |
| 4.25 | Densité de phonons totale et partielle des états correspondant respective-<br>ment à a,c) $B_3S$ et b,d) $B_3Se$ . [9] . . . . .  | 143 |
| 4.26 | Densité électronique à la surface de Fermi de a) $B_3S$ et (b) $B_3Se$ . [9] . . . .  | 144 |
| 4.27 | Fonction spectrale d'Eliashberg et force de couplage électron-phonon accu-<br>mulée $\lambda$ . [9] . . . . .   | 145 |
| 4.28 | Distribution du couplage électron-phonon EPC dans BZ de $B_3S$ et $B_3Se$ . [9]   | 146 |
| 4.29 | Gap supraconducteur en fonction de la température pour $B_3S$ et $B_3Se$ . [9] .  | 147 |
| 4.30 | Distribution du gap supraconducteur unique sur l'espace k près de la tem-<br>pérature absolue $0,1\text{ K}^\circ$ . [9] . . . . .  | 148 |

---

---

## *Liste des tableaux*

---

|     |   |     |
|-----|---|-----|
| 3.1 | Température critique des monocouches mono-atomiques à pression ambiante   | 85  |
| 4.1 | Paramètres du réseau de différents éléments 2D à base de Bore. . . . .  | 118 |
| 4.2 | Température critique $T_c$ , potentiel effectif de coulomb $\mu^*$ et force de cou-<br>plage électron-phonon $\lambda$ de différents systèmes 2D. . . . . | 120 |
| 4.3 | Température critique en fonction du potentiel effectif de coulomb . . . . .   | 147 |

---

---

# *Table des matières*

---

|   |          |
|---|----------|
| Dédicace  | i        |
| Remerciement  | ii       |
| Résumé  | iii      |
| Abstract  | iv       |
| Table des figures   | v        |
| Table des tableaux  | vi       |
| Introduction générale   | 1        |
| <b>1 Outils computationnels et approche numérique</b>                 | <b>6</b> |
| 1 Résolution de l'équation de Schrödinger à N corps . . . . .         | 6        |
| 1.1 Approximation Born-Oppenheimer . . . . .                          | 7        |
| 1.2 Approximation Hartree-Fock . . . . .                              | 9        |
| 1.3 Théorème de Hohenberg-Kohn . . . . .                              | 15       |
| 1.4 Equation de Kohn-Sham . . . . .                                   | 19       |
| 1.5 Approximations d'échange-corrélation . . . . .                    | 24       |
| 2 Théorie de la densité de la fonctionnelle de perturbation . . . . . | 26       |
| 2.1 Réponse linéaire . . . . .  | 26       |
| 2.2 Relation avec la méthode variationnelle . . . . .                 | 30       |
| 2.3 États vibrationnels dans le solide cristallin . . . . .           | 32       |
| 3 Fonctions de Wannier maximale-ment localisées . . . . .             | 33       |
| 3.1 De la fonction de Bloch à la fonction de Wannier . . . . .        | 33       |
| 3.2 Représentation dans l'espace réel et réciproque . . . . .         | 37       |
| 3.3 Procédure de localisation . . . . .                               | 40       |

|          |  |            |
|----------|--|------------|
| <b>2</b> | <b>Couplage électron-phonon et transport électrique</b>  | <b>43</b>  |
| 1        | Théorie conventionnelle des vibrations du réseau . . . . .   | 43         |
| 1.1      | Matrice dynamique . . . . .  | 44         |
| 1.2      | Vibrations du réseau dans les métaux . . . . .   | 45         |
| 1.3      | Modes de phonons . . . . .   | 49         |
| 2        | Hamiltonien du couplage électron-phonon . . . . .  | 51         |
| 2.1      | Vertex électron-phonon . . . . .   | 52         |
| 2.2      | Fonctions de Green et auto énergie des électrons . . . . .   | 55         |
| 2.3      | Théorème de Migdal et auto-énergie des phonons . . . . .   | 61         |
| 3        | Théorie de transport de Boltzmann . . . . .  | 64         |
| 3.1      | Taux de diffusion . . . . .  | 65         |
| 3.2      | Résistivité et mobilité dans les métaux . . . . .  | 71         |
| <b>3</b> | <b>Supraconductivité dans les éléments mono-atomiques bi-dimensionnels</b>   | <b>75</b>  |
| 1        | Supraconductivité : Description du phénomène . . . . .   | 76         |
| 1.1      | Aspects électroniques et magnétiques d'un supraconducteur . . . . .  | 76         |
| 1.2      | Évolution des matériaux bi-dimensionnels . . . . .   | 79         |
| 1.3      | Supraconductivité dans les matériaux bi-dimensionnels mono-atomiques   | 84         |
| 2        | Théorie de Migdal-Eliashberg . . . . .   | 86         |
| 2.1      | Couplage électron-phonon . . . . .   | 86         |
| 2.2      | Gap supraconducteur . . . . .  | 92         |
| 2.3      | Température critique $T_c$ . . . . .   | 95         |
| 3        | Contribution du couplage électron-phonon à la supraconductivité et aux<br>propriétés de transport dans l'Aluminene . . . . . | 97         |
| 3.1      | Introduction : Méthodes computationnelles et propriétés structu-<br>raux de l'Aluminene . . . . .                            | 98         |
| 3.2      | Supraconductivité médiée par le couplage électron-phonon dans l'Alu-<br>minene . . . . .                                     | 102        |
| 3.3      | Propriétés de transports de porteurs de charges en Aluminene . . . . .   | 106        |
| <b>4</b> | <b>Supraconductivité dans les matériaux composés et applications</b>   | <b>109</b> |
| 1        | État d'art des matériaux supraconducteurs . . . . .  | 109        |
| 1.1      | Cuprates à haute température . . . . .   | 109        |
| 1.2      | Alliages supraconducteurs à base de Fer . . . . .  | 115        |
| 1.3      | Matériaux mono-couches composés . . . . .  | 116        |

|     |  |            |
|-----|--|------------|
| 2   | Applications de la supraconductivité . . . . .                                   | 125        |
| 2.1 | Transports et circuits électriques . . . . .                                     | 125        |
| 2.2 | Imagerie à résonance magnétique . . . . .  | 128        |
| 2.3 | Effet Josephson et applications en information quantique . . . . .               | 130        |
| 3   | Contribution à la supraconductivité dans les chalcogenides à base de bore .      | 133        |
| 3.1 | Propriétés structurales et stabilité des systèmes . . . . .                      | 139        |
| 3.2 | Couplage électron-phonon dans le B3S et B3Se . . . . .                           | 140        |
| 3.3 | Propriétés supraconductrices des B <sub>3</sub> S et B <sub>3</sub> Se . . . . . | 147        |
|     | <b>Conclusion</b>  | <b>150</b> |

---

---

# *Introduction générale*

---

La supraconductivité est l'un des phénomènes physiques les plus fascinants depuis sa découverte au début du 20<sup>ème</sup> siècle par Heike Kamerlingh Onnes en 1911 [1] ce qui lui a valu le prix Nobel en 1913. Cet exploit a pu susciter une grande attention de la communauté scientifique dans le but de comprendre le fonctionnement de la conductivité électrique parfaite, ainsi que le paramagnétisme du système supraconducteur qui le rend impénétrable par le champ magnétique.

La supraconductivité revient à l'existence de paires de Cooper introduites dans la théorie BCS par (Bardeen-Cooper et Schiffer) [2] qui ont obtenu le prix Nobel en 1972. Ces paires sont créés par l'attraction de deux électrons (chargés négativement), ce qui enfreint les lois d'attraction et de répulsion connus jusqu'à ce moment. En plus l'effet de la basse température et des mouvements des noyaux qui sont supposés interagir avec, rentrent en vigueur en rectifiant tout ce que le monde admettait comme étant un axiome. Les deux électrons forment une entité bosonique (spin entier) qui traverse le réseau cristallin sans interagir avec les noyaux ; ce qui provoque la non dissipation de ces électrons et donc la conductivité parfaite sans la moindre perte. La théorie BCS connaît des modifications légères par Migdal-Eliashberg [3, 4] en faisant rentrer plus significativement le couplage électron-phonon dans leur modèle. En dépit que les phonons sont des éléments non massiques, leurs contribution en étant un médiateur dans l'interaction électron-électron est très importante. Ce constat impose leurs rôles sur d'innombrable effets physiques à citer la supraconductivité, la conduction thermique dans les réseaux, la physique plasmonique entre autres.

Le verrou principal de la supraconductivité consiste à ce que ce phénomène ne se produit qu'à basse température. Ceci a entraîné à mener des recherches sur des supraconducteurs capables de fonctionner à des températures critiques plus élevées au lieu des matériaux simples mono-atomiques qui ne possèdent que quelques Kelvins pour passer à l'état normal. Parmi les alliages lourds les plus performants, on trouve les cuprates à base d'oxyde

de cuivre qui présentent une température critique avoisinant les 100 Kelvins pouvant être acceptable pour un large éventail d'applications. En vain, les supraconducteurs à haute température déjà découverts sont difficiles à fabriquer. À titre d'exemple les cuprates sont des composés céramiques [5], qui sont cassants et difficiles à transformer en fils. Tandis que les supraconducteurs à base d'hydrogène ne peuvent être synthétisés que sous une pression extrêmement élevée, similaire aux pressions trouvées près du Noyau de la Terre. Les supraconducteurs ont révolutionné la technologie moderne, à citer les appareils IRM (Imagerie à résonance magnétique), les accélérateurs de particules, les trains Maglev, l'informatique quantique, ainsi que le secteur d'armement et de défense.

Par ailleurs les supraconducteurs à base de niobium les plus couramment utilisés surtout dans les accélérateurs de particules fonctionnent à des températures extrêmement basses  $\sim$  environ 10 degrés Kelvin, équivaut à -263 degrés Celsius. Les sciences des matériaux ont connu un grand renouvellement ces dernières décennies avec la découverte du graphène [6]. Cette monocouche à base de carbone exfoliée à partir du graphite a montré des caractéristiques révolutionnaires en terme de propriétés de conduction électrique ainsi que des propriétés mécaniques exemplaires alliant la flexibilité et la résistance. Cette découverte a conduit à d'autres essais avec de nouveaux systèmes appelés les Xènes, fournissant un horizon illimité d'exploits à venir.

Dans ce sens, cette thèse s'intéresse à l'étude de nouveaux matériaux bidimensionnels, en inspectant leurs propriétés autant que supraconducteurs. En particulier nous analysons minutieusement les aspects du couplage électron-phonon, allant du mécanisme de diffusion par le biais de la matrice de couplage et l'auto énergie des électrons et des phonons. À savoir les phonons regroupent une variété de types de vibrations atomiques reposant sur deux genres de modes, acoustiques et optiques qui se décomposent à leurs tours en trois modes de base chacun (longitudinal L, transversal T et hors plan Z). Chaque type de mouvement contribue différemment de l'autre d'où la priorité d'analyse effectuée dans nos travaux publiés. Afin de procéder, on a fait appel à la méthode de résolution des problèmes à N corps connue sous le nom de la Théorie de la fonctionnelle de la densité, (DFT) "Density functional theory". Cette théorie qui se base sur le traitement de la densité des électrons au lieu de la discrétisation de la résolution de l'équation de Schrödinger, ce qui donne des résultats intéressants et proches de l'expérience.

En plus des fonctions de Bloch qui constituent une base pour la DFT, on utilise aussi dans notre thèse les fonctions de Wannier, qui sont leurs fonctions réciproques par

transformation de Fourier. Ces fonctions de Wannier maximales localisées, largement utilisées pour l'état des supraconducteurs, constituent une percée significative à travers l'exactitude des résultats prédits. [7]

Dans notre première contribution, publiée dans le journal "Superlattices and microstructures" [8], nous avons exploré l'aluminène. Ce matériau, existant dans un réseau à deux dimensions, est la dérivée bidimensionnelle de l'aluminium. L'examen de la stabilité dynamique en utilisant la dispersion de phonons, est examinée avant d'entamer l'analyse du couplage "électron-phonon", en calculant l'énergie de l'électron et du phonon. En identifiant ainsi la contribution de chaque branche de phonon à la création de la force de couplage "électron-phonon" (EPC) présentée par la théorie de Migdal Eliashberg. Un élément déterminant pour le reste des propriétés supraconductrices comme la température critique, donnée par la relation pseudo empirique d'Allen Dynes, et le gap supraconducteur qui représente l'énergie de liaison entre les paires de Cooper. Ce qui permet de donner une idée sur la force de la supraconductivité face à l'augmentation de la température dans le système étudié.

Dans un autre volet les propriétés de transport électriques sont évoquées dans notre première publication. Ces résultats sont obtenus par l'application du formalisme de Migdal Eliashberg dédié au transport, ajoutant à ça les mobilités de porteurs de charges "électrons et trous d'électrons" via l'utilisation de la théorie de Boltzmann de transport (BTS). La mobilité des charges est étroitement liée à la durée de vie des électrons et par conséquent avec le taux de diffusion et l'énergie des électrons. Le deuxième article de recherche publié sur "Annalen der Physik" [9] est consacré à deux matériaux composés de bore et de chalcogène (BX, X= S,Se). Les systèmes métalliques à base de chalcogènes ont connu un grand intérêt grâce à leurs propriétés qui répondent à une marge importante de requis technologiques, d'où la motivation de notre découverte pour ces deux systèmes formés par une couche surfacique planaire d'une forme hexagonale. Nous avons vérifié la stabilité thermique et dynamique des deux matériaux, ce qui donne l'éligibilité d'avancer vers des optimisations et des calculs plus poussés notamment dans le cadre du couplage électron-phonon. En ajoutant la visualisation de la force de couplage électron-phonon au long de la surface de Fermi pour pouvoir mettre le lien entre la densité d'électrons et les zones perméables à la diffusion. Le B<sub>3</sub>S présente un couplage fort tandis que le B<sub>3</sub>Se contient un couplage plus modéré ce qui implique des conséquences sur leurs températures critiques.

Ce manuscrit est réparti de la façon suivante, dans le premier chapitre on présente les méthodes numériques conçues à la résolution de l'équation de Schrödinger par le biais de la densité électronique, ainsi que les équations de kohn-Sham. En finissant par la méthode de la fonction de la densité de perturbation et comme évoqué auparavant les fonctions de Wannier maximales localisées.

Dans le deuxième chapitre, les modes de vibrations sont présentés en détail ce qui ouvre la route pour introduire le couplage électron-phonon en se basant sur l'hamiltonien de Fröhlich. La matrice électron-phonon qui explique l'appariement des deux électrons à travers le théorème de Migdal est détaillée et dans la dernière partie les propriétés de transport des porteurs de charges sont discutées.

Le troisième chapitre englobe l'étude de la supraconductivité ainsi que le passage des informations collectées lors de l'analyse du couplage électron-phonon vers les propriétés supraconductrices. Nous donnons aussi un bref aperçu bibliographique sur la production des éléments bidimensionnels monoatomiques à réseau hexagonal et leurs propriétés supraconductrices, alors que la dernière partie de ce chapitre est consacrée aux résultats de notre article qui traite l'aluminène bâclé.

Au dernier chapitre nous présentons l'état d'art de la supraconductivité à haute température notamment les cuprates, ainsi qu'une mise à jour sur les matériaux bidimensionnels composés, récemment étudiés. Nous discutons aussi les applications de la supraconductivité dans trois divers domaines, notamment le transport et les circuits électriques, l'imagerie à résonance magnétique et son effet dans la jonction Josephson et sa contribution à l'informatique quantique. Le reste du chapitre est dédié à notre contribution sur la supraconductivité dans les chalcogènes à base de Bore. On clôture par une conclusion générale et des perspectives.

Lors de la préparation de cette thèse, nous avons publié deux articles de recherche et participé à de nombreux événements par communication orale et affiche.

### **Liste des articles scientifiques :**

1) I.Serifi, N.B-J. Kanga, L. B. Drissi, E.H. Saidi, Electron-phonon contribution in aluminene : superconductive and transport properties, Superlattices and microstructures , 151, 106822, (2021).

2) I.Serifi, N.B-J. Kanga, L. B. Drissi, A. Kara, E. H. Saidi, Electron-phonon superconductivity in Boron based chalcogenide (X=S,Se) , Annalen der Physik , 535(5), 2200539,

(2023).

### **Communications Orales**

1) Falling walls lab Morocco, organisé le 26 septembre 2018, à la Faculté des Sciences de Rabat.

2) Journées doctorales des doctorants et jeunes chercheurs JNDJC2021, organisé le 15 juillet 2021, à la Faculté des Sciences de Rabat.

3) Doctoriales 2022 organisé le 19 juillet 2022, à la Faculté des Sciences de Rabat.

### **Communications affiches**

1) Propriétés supraconductrices des matériaux Pb et MgB<sub>2</sub>, présentée lors des journées nationales des doctorants et des jeunes chercheurs, organisé le 18 juillet 2018, à la Faculté des Sciences de Rabat.

2) Anisotropic Electron-Phonon superconductivity in Borophene for electric transport, présentée lors du international workshop on advanced applications of emergent materials, organisé le 04 décembre 2019, à la Faculté des Sciences de Rabat.

# *Outils computationnels et approche numérique*

---

Ce chapitre aborde les méthodes numériques employées dans cette thèse, en mettant particulièrement l'accent sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Destinée à résoudre l'équation de Schrödinger pour un système de  $N$  électrons, la DFT permet d'appréhender tous les aspects énergétiques quantiques en se fondant sur diverses approximations telles que celles d'Oppenheimer et de Hartree-Fock, parmi d'autres. Les méthodes de perturbation et de variation sont utilisées pour examiner la stabilité dynamique des réseaux bidimensionnels à travers les vibrations phononiques du réseau cristallin. Les fonctions de Wannier maximale-ment localisées, comparables aux fonctions de Bloch dans la DFT, présentent une importance cruciale pour l'étude des propriétés physiques liées à la supraconductivité du couplage électron-phonon qui seront traitées dans les prochains chapitres.

## **1** *Résolution de l'équation de Schrödinger à $N$ corps*

En général, les calculs, selon les premiers principes visent à donner un aperçu en calculant les propriétés physiques des matériaux et en utilisant uniquement les configurations chimiques ou atomiques comme entrées. À l'aide des ordinateurs modernes, de nombreux problèmes de mécanique quantique qui nécessitent une grande puissance de calcul sont désormais traitables. Cependant, malgré une forme analytique des interactions entre les électrons et les noyaux, le calcul du comportement émergent dans les systèmes complexes est resté une tâche difficile. Parce qu'un système massif contient un très grand nombre d'électrons et de noyaux atomiques, le nombre de degrés de liberté nécessaires pour dé-

crire un tel système est beaucoup trop grand pour résoudre l'équation de Schrödinger à plusieurs particules. Alors que les calculs selon les premiers principes effectués sans aucune approximation simplificatrice sont encore au-delà de la capacité de la physique computationnelle actuelle, avec l'utilisation de quelques approximations physiques importantes, les physiciens computationnels sont capables d'arriver à des résultats satisfaisants pour une large gamme de problèmes. La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) fournit un cadre pratique dans lequel il est possible de calculer de nombreuses propriétés des systèmes complexes à plusieurs corps examinés dans le domaine de la physique du solide. Les fondements de DFT ont été exposés dans une paire d'articles bien connus : P. Hohenberg et W. Kohn [10] et W. Kohn et L. J. Sham [11]. Ces documents contiennent une grande partie du formalisme utilisé dans les calculs de structure électronique modernes. La prémisse essentielle de la DFT est que de nombreuses propriétés intéressantes et importantes d'un matériau ne sont fonction que de la densité électronique de l'état fondamental. L'énergie totale est l'une de ces propriétés intéressantes. Dans ce cadre, les détails de la fonction d'onde à plusieurs corps totale extrêmement lourde ne sont pas calculés. Ce fait, en soi, rend les calculs modernes à la portée.

## 1.1 Approximation Born-Oppenheimer

Avant de considérer les simplifications qui viennent avec DFT, nous regardons le problème de mécanique quantique de décrire les électrons dans un solide. Dans ce cas, nous résolvons l'équation de Schrödinger (1.1) pour obtenir la fonction d'onde de l'état fondamental.

$$H\psi = E\psi \quad (1.1)$$

C'est la fonction d'onde totale des électrons du système. Elle contient donc de grandes quantités d'informations à travers les coordonnées électroniques  $r_i$

$$\psi = \psi(r_1, r_2, \dots, r_i) \quad (1.2)$$

Considérons un système à  $N$ -électrons (atome, molécule ou solide) dans l'approximation de Born-Oppenheimer et non relativiste. L'Hamiltonien électronique dans la représentation de position est, en unités atomiques est représenté dans (1.3),

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}_{ext} + \hat{V}_{ee} \quad (1.3)$$

Le premier terme  $\hat{T}$  représente l'énergie cinétique,  $\hat{V}_{ext}$  est l'interaction avec un potentiel extérieur qui comporte la répulsion entre les noyaux  $\hat{V}_{N-N}$ , l'attraction noyau-électron  $\hat{V}_{N-e^-}$  et  $\hat{V}_{e^-e^-}$  qui représente l'interaction de Coulomb électron-électron.

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_i \nabla_i^2 + \sum_i V_{ext}(r_i) + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \sum_{i=1; i \neq j}^n \frac{1}{|r_i - r_j|} \quad (1.4)$$

$$\hat{V}_{N-N} = \sum_{\alpha \neq \beta} \frac{Z_\alpha Z_\beta}{r_{\alpha\beta}} \quad (1.5)$$

$$\hat{V}_{e^-e^-} = \frac{Z_\alpha}{r_{i\alpha}} \quad (1.6)$$

Où le  $Z_\alpha Z_\beta$  sont les charges des noyaux et  $r_{\alpha\beta}$  c'est la distance entre eux. Malheureusement la résolution de (1.4) est impossible pour les systèmes de la matière condensée au lieu de cela, dans la DFT, le problème est refondu en termes de densité électronique totale qui est une somme sur les états occupés.

D'Après Born-Oppenheimer (Max Born (1882-1970)) et Robert Oppenheimer (1904-1967)), la seule possibilité qui permet la simplification de ce problème est le traitement des électrons et des noyaux d'une façon séparée ce qui permet la résolution de l'équation de Schrödinger, cette séparation se fait en deux parties nucléaire et électronique. Cette approximation connue sous le nom de "l'approximation adiabatique de BO" [12] qui se base sur la grande différence de masse entre les électrons et noyaux [13]. Les électrons ont une masse très faible par rapport aux noyaux (environ 2000 fois) ainsi, ils peuvent se déplacer dans le solide beaucoup plus rapidement que les noyaux. Donc, le mouvement de noyaux est négligeable par conséquent leur énergie cinétique est nulle et l'énergie potentielle d'interaction entre les noyaux devienne constante [14]. Cette approche conduit à un Hamiltonien pour lequel les électrons se déplacent dans un champ créé par une configuration statique des noyaux [15].

Comme affiché dans la (1.1) la boucle tient comme critère de convergence la minimisation de l'énergie totale du système et permet de faire un balayage sur un intervalle de positions des noyaux.

Cette approximation réduit d'une façon significative le degré de complexité mais aussi, la nouvelle fonction d'onde du système dépend de N corps alors que d'autres approximations supplémentaires sont requises pour pouvoir résoudre effectivement cette équation.

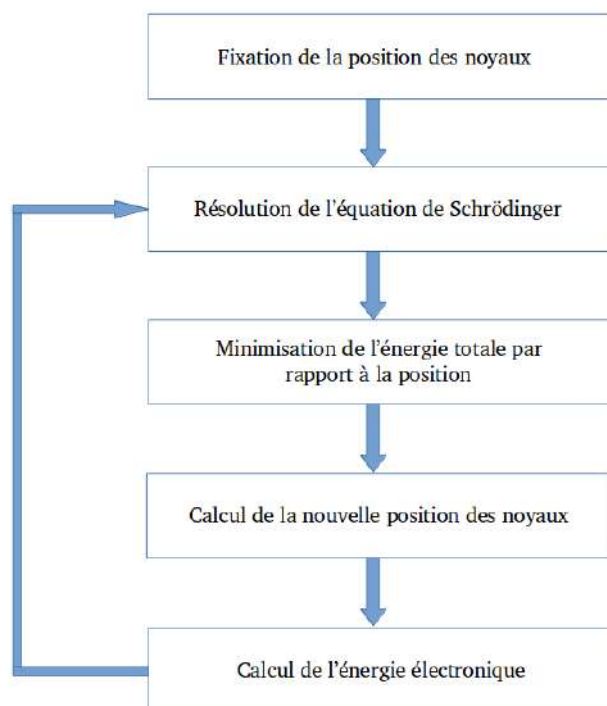


Figure 1.1. – Algorithme de l'approximation de Born-Oppenheimer

## 1.2 Approximation *Hatree-Fock*

Bien que l'approximation de Born-Oppenheimer a traité la partie électronique seulement, nous sommes devant un problème à  $N$  corps à cause du terme d'interaction électron-électron. Elle ne peut pas être résolue exactement pour un seul électron. Douglas Hartree (1928) [16] proposa une méthode permettant de calculer les fonctions d'onde et les énergies approchées d'ions et d'atomes. Pour cela, l'idée de base de cette approximation consiste à considérer que les électrons se déplacent indépendamment les uns des autres, leur mouvement est décorrélé. Ainsi, si on considère deux électrons 1 et 2, la probabilité de présence de l'électron de coordonnées  $r_1$  dans l'orbitale 1 est indépendante de celle de l'électron de coordonnées  $r_2$  où chaque électron possède son propre Hamiltonien qui s'exprime comme suit :

$$H = \sum_{i=1}^n h_i \quad (1.7)$$

Cette approximation est basée sur l'hypothèse d'électrons libres ce qui ne prend pas en considération les interactions entre les électrons et des états de spin. Un grand mérite de cette approche est d'avoir proposé une solution auto-cohérente au problème du système électronique. Elle a quatre conséquences importantes :

- La répulsion coulombienne totale  $\hat{V}_{ee}$  du système électronique est surestimée.
- Simple à résoudre, mais ne donne pas de très bons résultats.
- Chaque électron ressent sa propre charge.
- Le principe d'exclusion de Pauli n'est pas pris en compte. Une fonction d'onde plus raisonnable doit être antisymétrique lorsqu'on fait un échange de deux électrons [17].

Cette dernière conséquence étant plus grave, l'approximation de «Hartree-Fock» [18] prend en compte le spin pour la résolution de l'équation de Schrödinger. L'approximation de Hartree ne présente pas encore une solution de l'équation de Schrödinger. En effet, pour que le système décrit soit physiquement acceptable, les électrons doivent obéir au principe d'exclusion de Pauli (antisymétrique) c-à-d que l'échange de deux électrons dans la fonction d'onde doit entraîner l'apparition d'un signe négatif :

$$\psi_1(x_1, x_2) = -\psi_2(x_1, x_2) \quad (1.8)$$

D'abord, on cherche une solution approximative pour l'équation de Schrödinger électronique. La généralisation de la méthode de Hartree qui prend en considération ces derniers critères est proposée en 1930 par Fock [19], Slater est connu par sa généralisation qui est assurée en remplaçant les fonctions d'onde de Hartree par un déterminant de Slater ; on définit le déterminant de Slater comme un déterminant d'ordre  $N$  formé sur  $N$  spin d-orbitales distinctes qui sont des fonctions mono-électroniques des variables d'espace et de spin. Ce théorème permet d'exprimer les fonctions d'ondes poly-électroniques en termes de combinaison linéaire de déterminant de Slater, c-à-d le déterminant comprend les fonctions d'onde mono-électroniques comme combinaison linéaire de toutes les fonctions de Hartree. On écrit le déterminant de Slater comme [20] :

$$\psi^s = |\varphi_i(\vec{x}_1), \varphi_j(\vec{x}_2), \dots, \varphi_k(\vec{x}_N) \rangle \quad (1.9)$$

$$\psi^s = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \varphi_i(\vec{x}_1) & \varphi_j(\vec{x}_1) & \cdots & \varphi_k(\vec{x}_1) \\ \varphi_i(\vec{x}_2) & \varphi_j(\vec{x}_2) & \cdots & \varphi_k(\vec{x}_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \varphi_i(\vec{x}_N) & \varphi_j(\vec{x}_N) & \cdots & \varphi_k(\vec{x}_N) \end{vmatrix} \quad (1.10)$$

$$\psi^s = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_{q=1}^{N!} (-1^{t_p}) P(\varphi_i(\vec{x}_1), \varphi_j(\vec{x}_2) \cdots \varphi_k(\vec{x}_N)) \quad (1.11)$$

Où  $P$  est un opérateur de permutation (1.11),  $t_p$  est le nombre de transpositions nécessaires pour obtenir la permutation. Le facteur  $\frac{1}{\sqrt{N!}}$  assure que la condition de normalisation est réalisée, comme pour les spin-orbitales. Ce déterminant présente la propriété d'être orthonormé :  $\langle \psi^s | \psi^s \rangle = 1$ .

La permutation des coordonnées de deux électrons correspond à la permutation de deux lignes ou deux colonnes où le déterminant change le signe c-à-d le déterminant satisfait le principe d'anti-symétrie. Cette méthode cherche l'état fondamental à partir du principe variationnel [21] pour trouver le  $\varphi_{SD}$  qui correspond à la plus petite valeur de l'énergie. On fait varier les orbitales de spin ( $\varphi_i$ ) (à condition qu'ils gardent l'orthonormalité) pour obtenir l'énergie minimale [18] :

$$E_{HF} = \min_{\varphi_{SD} \rightarrow N} E[\varphi_{SD}] \quad (1.12)$$

$$E_{HF} = \sum_i^N \langle i | h | i \rangle + \frac{1}{2} \sum_i^N \sum_j^N \langle ii | jj \rangle - \langle ij | ji \rangle \quad (1.13)$$

Avec :

$$\langle i | h | i \rangle = \int |\varphi_i^*(\vec{x}_1) \left\{ \frac{-1}{2} \nabla^2 - \sum_A^M \frac{Z_A}{r_{1A}} \right\} \varphi_i(\vec{x}_1) d\vec{x}_1 \quad (1.14)$$

définit la contribution due à l'énergie cinétique et à l'attraction électron-noyau et :

$$\langle ii | jj \rangle = \int \int |\varphi_i(\vec{x}_1)|^2 \frac{1}{r_{12}} |\varphi_j(\vec{x}_2)| d\vec{x}_1 d\vec{x}_2 \quad (1.15)$$

$$\langle ij | ji \rangle = \int \int \varphi_i(\vec{x}_1) \varphi_j^*(\vec{x}_1) \frac{1}{r_{12}} \varphi_j(\vec{x}_2) \varphi_i^*(\vec{x}_2) d\vec{x}_1 d\vec{x}_2 \quad (1.16)$$

sont les intégrales Coulombiennes et d'échange, respectivement, qui représentent l'interaction entre deux électrons.  $\{\varphi_i\}$  doit respecter l'orthonormalisation doit être satisfaite tout au long de la minimisation, ce qui introduit les multiplicateurs Lagrangiens  $\varepsilon_i$  dans les équations résultantes. Ces équations (1.17) représentent les équations de Hartree-Fock,

qui déterminent les meilleures orbitales de spin, les  $\{\varphi_i\}$  pour lesquels  $E_{HF}$  atteint sa valeur la plus basse.

$$\hat{f}\varphi_i = \varepsilon_i\varphi_i \quad \text{avec} \quad \{i = 1, 2, \dots, n\} \quad (1.17)$$

L'opérateur de Fock  $\hat{f}$  est un opérateur effectif d'un électron défini comme [19].

$$\hat{f}_i = -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_A^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + V_{HF}(i) \quad (1.18)$$

Les deux premiers termes sont l'énergie cinétique et l'énergie potentielle due à l'attraction électron-noyau.  $V_{HF}(i)$  est le potentiel de Hartree-Fock, c'est le potentiel répulsif moyen subit par le i-ème électron causé par les N-1 électrons restants. Ainsi, l'opérateur de répulsion à deux électrons  $\frac{1}{r_{ij}}$  dans l'Hamiltonien est remplacé par l'opérateur d'un électron  $V_{HF}(i)$  où la répulsion électron-électron n'est prise en compte que de façon moyenne. Explicitement,  $V_{HF}$  possède les deux composantes suivantes :

$$V_{HF}(\vec{x}_i) = \sum_j^N (\hat{J}_j(\vec{x}_i) - \hat{K}_j(\vec{x}_i)) \quad (1.19)$$

L'opérateur de Coulomb  $\hat{J}_j$  est défini comme [22] :

$$\hat{J}_j(\vec{x}_1) = \int |\vec{x}_2|^2 \frac{1}{r_{12}} d\vec{x}_2 \quad (1.20)$$

et représente le potentiel qu'un électron en position  $\vec{x}_1$  subit en raison de la répartition moyenne de charges d'un autre électron dans l'orbite de spin  $\varphi_j$ .

Rappelons ici que  $(|\varphi_j(\vec{x}_2)|^2 d\vec{x}_2)$  représente la probabilité que l'électron soit dans l'élément de volume  $d\vec{x}_2$ . Ainsi, la répulsion de Coulomb correspondant à une distance particulière entre l'électron de référence à  $\vec{x}_1$  et un autre à la position  $\vec{x}_2$  est pondérée par la probabilité que l'autre électron soit à ce point dans l'espace. Enfin, cette interaction est intégrée sur toutes les coordonnées spatiales et de spins. Puisque le résultat de l'application de  $\hat{J}_j(\vec{x}_1)$  sur une orbite de spin  $\varphi_i(\vec{x}_1)$  dépend uniquement de la valeur de  $\varphi_i$  à la position  $\vec{x}_1$ , cet opérateur et le potentiel correspondant sont locaux. Le deuxième terme dans l'équation (1.19) est la contribution d'échange au potentiel HF. L'opérateur d'échange  $\hat{K}_j$  n'a pas d'interprétation classique et ne peut être défini que par son effet lorsqu'il opère

sur une orbite de spin :

$$\hat{K}_j(\vec{x}_1)\varphi(\vec{x}_1) = \int \varphi_j^*(\vec{x}_2)\frac{1}{r_{12}}\varphi_i(\vec{x}_2)d(\vec{x}_2)\varphi_j(\vec{x}_1) \quad (1.21)$$

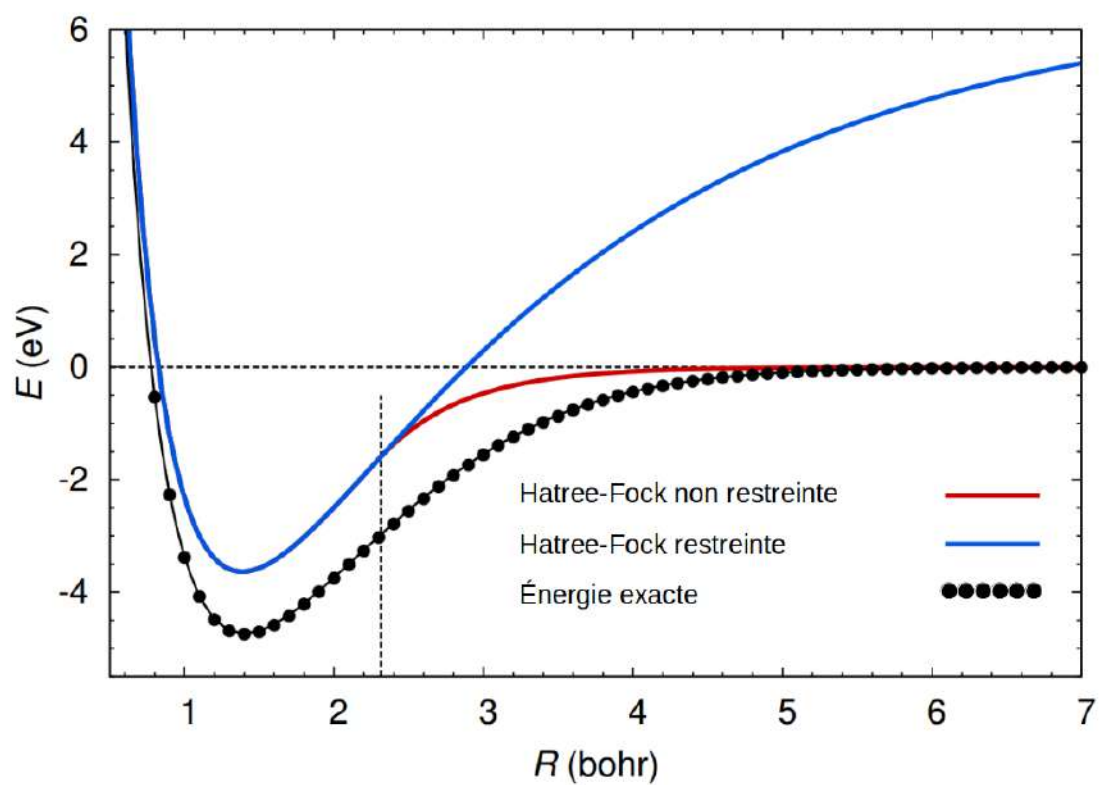
$$\hat{H}_{HF}\Psi^s = \sum_i^N \hat{f}_i\Psi^s = \sum_i^N \varepsilon_i\psi^s \quad (1.22)$$

Sachant que l'opérateur de Fock est un opérateur effectif à un électron singulier, l'équation (1.22) représente un système de N électrons non interagissants entre eux se déplaçant tout en subissant le champ potentiel effectif  $V_{HF}$ . Comme nous l'avons vu dans la partie précédente, un seul déterminant de Slater  $\psi^s$  comme fonction d'onde approximative prend en compte une partie importante de la physique d'un système électronique multiple. Cependant, cela ne correspond pas à la fonction d'onde exacte. Ainsi, en raison du principe variationnel,  $E_{HF}$  est nécessairement toujours plus grand (soit, moins négatif) que l'énergie de l'état fondamental  $E_0$  (dans l'approximation de Born-Oppenheimer et négligeant les effets relativistes). La différence entre ces deux énergies est, l'énergie de corrélation  $E_{HF}^c$  défini par Löwdin comme suit (1.23) :

$$E_{HF}^c = E_0 - E_{HF} \quad (1.23)$$

L'énergie  $E_{HF}^c$  présente une valeur négative car  $|E_0| > |E_{HF}|$  avec  $E_0 < 0$ . C'est une mesure pour l'erreur introduite par le schéma HF. La corrélation des électrons est principalement due à la répulsion instantanée des électrons, qui n'est pas couverte par le potentiel HF efficace. En effet, les électrons sont souvent trop proches l'un de l'autre dans le schéma de Hartree-Fock, car l'interaction électrostatique n'est traitée que d'une manière moyenne. En conséquence, le terme de répulsion électron-électron est trop important, ce qui permet à  $E_{HF}$  d'être supérieur à  $E_0$ . Cette partie de l'énergie de corrélation est directement reliée au terme  $\frac{1}{r_{12}}$  contrôlant la répulsion électron-électron dans l'Hamiltonien et elle est plus grande, plus la distance  $r_{12}$  entre les électrons 1 et 2 est faible. On l'appelle généralement la corrélation dynamique des électrons car elle est liée aux mouvements réels des électrons individuels et est connue pour être un effet à courte portée. La deuxième contribution principale à  $E_{HF}$  c'est la corrélation non dynamique ou statique. Il est lié au fait que, dans certaines circonstances, le déterminant de Slater de l'état fondamental n'est pas une bonne approximation de l'état fondamental réel, car il existe d'autres déterminants de Slater avec des énergies comparables [20].

Un exemple typique est la molécule  $H_2$  (1.2). À la distance d'équilibre, le schéma de la



**Figure 1.2.** – Approximations Hartree-Fock restreintes RHF et non restreintes UHF comparées à la solution exacte.

fonction de Hartree-fock restreinte (RHF) fournit une bonne approximation de la molécule  $H_2$ . L'erreur de corrélation, qui est presque exclusivement due à une corrélation dynamique, est faible et ne représente que  $0,04E_h$ . Cependant, au fur et à mesure que nous étirons la liaison, la corrélation augmente et, dans la limite des très grandes distances, on atteint environ  $0,25 E_h$  comme le montre la Figure 1.2 qui affiche les courbes calculées de RHF et de la fonction de Hartree-fock non restreinte (UHF) ainsi que les courbes de potentiel exactes pour l'état fondamental de la molécule d'hydrogène. De toute évidence, cela ne peut pas être une corrélation dynamique car lorsque  $r_{HH} \rightarrow \infty$ , nous avons deux atomes d'hydrogène indépendants avec un seul électron à chaque centre et aucune interaction électron-électron (quoique ce soit  $\frac{1}{r_{HH}} \rightarrow 0$ ). Enfin, soulignons que  $E_C^{HF}$  ne se limite pas aux contributions directes liées à l'interaction électron-électron. Comme cette quantité mesure la différence entre la valeur attendue de  $\hat{H}$  avec un déterminant de Slater  $\langle \psi^s | \hat{T} + \hat{V}_{ext} + \hat{V}_{ee} | \psi^s \rangle$  et l'énergie correcte obtenue à partir de la fonction d'onde  $|\psi^s\rangle$ , ainsi il y a également les contributions de corrélation en raison de l'énergie cinétique ou même du terme noyau-électron. Si, par exemple, la distance moyenne entre les électrons est trop petite au niveau Hartree-Fock, cela entraînera automatiquement une énergie cinétique qui est trop grande et une attraction noyau-électron trop petite. Ces contributions indirectes peuvent être assez importantes et, dans certains cas, constituent même la partie décisive de  $E_{HF}^c$  [23].

### 1.3 Théorème de Hohenberg-Kohn

**Densité électronique** Les électrons sont définis comme étant des particules indiscernables et indissociables. Au tour de cette réalité, un électron ne peut être localisé autant qu'une particule individuelle [10]. Chaque particule possède la probabilité de présence dans un élément de volume.

$$\rho(\vec{r}) = N \int |\psi(\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_N)|^2 d\vec{x}_1 \dots d\vec{x}_N \quad (1.24)$$

En 1964, Hohenberg et Kohn ont prouvé les deux théorèmes [10]. Le premier théorème peut être formulé comme suit : la densité électronique détermine le potentiel externe (à une constante additive près). Si cette affirmation est vraie, il s'ensuit immédiatement que la densité électronique détermine de manière unique l'opérateur hamiltonien (1.3). Cela s'ensuit que l'Hamiltonien est spécifié par le potentiel externe et le nombre total d'élec-

trons,  $N$ , qui peuvent être calculés à partir de la densité simplement par intégration sur tout l'espace. Ainsi, en principe, étant donné la densité de charge, l'opérateur Hamiltonien pourrait être déterminé de manière unique et ce sont les fonctions d'onde  $\psi$  (de tous les états) et toutes les propriétés matérielles calculées. Hohenberg et Kohn ont donné une preuve simple de ce théorème, qui a été généralisé pour inclure des systèmes avec des états dégénérés dans la preuve donnée par Levy en 1979 [24]. On dit que le spectroscopiste théoricien E. B. Wilson a proposé une preuve très simple de ce théorème lors d'une réunion au cours de laquelle il a été présenté. L'observation de Wilson consiste que la densité électronique détermine de manière unique les charges des noyaux, les positions et trivialement l'hamiltonien du système.

Considérons un système électronique obtenu en remplaçant le potentiel  $\hat{V}_{ext}$  par un potentiel local externe arbitraire  $v(r)$  tel que l'Hamiltonien correspondant  $\hat{H}$  possède un état fondamental (lié) à  $N$  électrons. Une fonction d'onde d'état fondamental  $\psi$  (il peut y en avoir plusieurs si l'état fondamental est dégénéré). Peut être obtenue en résolvant l'équation de Schrödinger, d'où l'on peut déduire la densité d'état fondamentale  $n(r)$  associée. Par conséquent, on a une application du potentiel  $v(r)$  à la densité d'état fondamentale considérée  $n(r)$  (1.25).

$$v(r) \longmapsto n(r) \quad (1.25)$$

Hohenberg et Kohn [10] ont montré que cette application peut être inversée, c'est-à-dire que la densité de l'état fondamental  $n(r)$  détermine le potentiel  $v(r)$  à une valeur réelle additive arbitraire près

$$n(r) \longmapsto v(r) + cte \quad (1.26)$$

Preuve : La preuve en deux étapes par contradiction se déroule comme suit (voir, par exemple, la réf. [25]). Nous considérons deux potentiels locaux  $v_1(r)$  et  $v_2(r)$  différent de plus d'une constante additive,  $v_1(r) \neq v_2(r) + cte$ , et on note  $E_1$  et  $E_2$  les énergies de l'état fondamental des hamiltoniens  $\hat{H}_1$  et  $\hat{H}_2$ , respectivement. Supposons que les deux hamiltoniens ont la même fonction d'onde  $\psi$  à l'état fondamental, soit  $\hat{H}_1 | \psi \rangle = E_1 | \psi \rangle$  et  $\hat{H}_2 | \psi \rangle = E_2 | \psi \rangle$ . Ensuite, en soustrayant ces deux équations donne :

$$(\hat{V}_1 - \hat{V}_2) | \psi \rangle = (E_1 - E_2) | \psi \rangle \quad (1.27)$$

Ou en représentation spatiale

$$\sum_{i=1}^n [v_1(r_i) - v_2(r_i)] \psi(x_1, x_2, \dots, x_n) = (E_1 - E_2) \psi(x_1, x_2, \dots, x_n) \quad (1.28)$$

Ceci implique que  $v_1(r_i) - v_2(r_i) = cte$ , en contradiction avec l'hypothèse de départ. Notez que, pour éliminer  $\psi$  dans l'Eq (1.28) précédente, on suppose que  $\psi(x_1, x_2, \dots, x_n) \neq 0$  pour au moins un ensemble fixe de coordonnées de spin  $(\sigma_1, \sigma_2, \dots, \sigma_N)$  et pour « presque » toutes les coordonnées spatiales  $(r_1, r_2, \dots, r_N)$  (c'est-à-dire sauf éventuellement sur un ensemble de mesure nulle). C'est en fait vrai pour les potentiels "raisonnablement bien élevés". Dans ce cas, nous concluons donc que deux potentiels locaux différant de plus d'une constante additive ne peuvent pas partager la même fonction d'onde de l'état fondamental. Supposons que  $\psi_1$  et  $\psi_2$  ont la même densité d'état fondamental  $n(r)$ . Le théorème variationnel conduit à l'inégalité suivante :

$$E_1 = \langle \psi_1 | \hat{H}_1 | \psi_1 \rangle < \langle \psi_2 | \hat{H}_1 | \psi_2 \rangle = \langle \psi_2 | \hat{H}_2 - \hat{V}_1 - \hat{V}_2 | \psi_2 \rangle = \int [v_1(r) - v_2(r)] n(r) dr \quad (1.29)$$

Où l'inégalité stricte vient du fait que  $\psi_2$  ne peut pas être une fonction d'onde de l'état fondamental de  $\hat{H}_1$ , comme montré dans la première étape de la preuve. Symétriquement, en échangeant le rôle des systèmes 1 et 2, on a l'inégalité stricte.

$$E_2 < E_1 + \int [v_2(r) - v_1(r)] n(r) dr. \quad (1.30)$$

En additionnant les deux equations précédentes (1.29),(1.30) un résultat inconsistant apparaît.

$$E_1 + E_2 < E_2 + E_1 \quad (1.31)$$

Ce qui conduit finalement à la conclusion qu'il ne peut exister, deux potentiels locaux différant de plus d'une constante additive qui ont la même densité d'état fondamentale. Notez que cette preuve ne suppose pas d'états fondamentaux non dégénérés (contrairement à la preuve originale de Hohenberg-Kohn).

Ainsi, la densité de l'état fondamental  $n(r)$  détermine le potentiel  $v(r)$ , qui à son tour détermine l'Hamiltonien, et donc tout ce qui concerne le problème à plusieurs corps. En d'autres termes, le potentiel vis-à-vis d'une fonctionnelle unique (jusqu'à une constante additive) de la densité de l'état fondamental  $n$ , ainsi que de toutes les autres propriétés. La fonction d'onde de l'état fondamental  $\psi$  pour le potentiel  $v(r)$  est elle-même une fonctionnelle de  $n$ , notée  $\psi[n]$ , qui a été exploitée par Hohenberg et Kohn pour définir la fonctionnelle de densité universelle (c'est-à-dire indépendante du potentiel externe).

$$F[n] = \langle \psi[n] | \hat{T} + \hat{V}_{ee} | \psi[n] \rangle \quad (1.32)$$

qui peut être utilisé pour définir la fonctionnelle de l'énergie électronique totale.

$$E[n] = F[n] + \int v_{ne}(r)n(r)dr, \quad (1.33)$$

Pour le potentiel extérieur spécifique  $v_{ne}(r)$  du système considéré. Notez que, pour les états fondamentaux dégénérés,  $\psi[n]$  n'est pas unique, mais représente toute fonction d'onde d'état fondamental dégénéré. Cependant, tous les  $\psi[n]$  donnent le même  $F[n]$ , qui est donc une unique fonctionnelle de  $n$ . Notez également que la fonctionnelle de Hohenberg-Kohn dans Eq. (1.32) n'est défini que pour des densités d'électrons à  $N$  qui sont des densités d'état fondamental associées à un potentiel local, l'ensemble des densités  $v$ -représentables que nous désignons par  $A$ .

Hohenberg et Kohn ont en outre montré que la fonctionnelle de densité  $E[n]$  satisfait une propriété variationnelle : l'énergie de l'état fondamental  $E_0$  du système considéré est obtenue en minimisant cette fonctionnelle par rapport aux densités  $v$ -représentables.

$$E_0 = \min_{n \in A} \int F[n] + v_{ne}(r)n(r)dr, \quad (1.34)$$

Le minimum étant atteint pour une densité d'état fondamental  $n_0(r)$  correspondant au potentiel  $v_{ne}(r)$ . L'existence d'une application d'une densité d'état fondamental à un potentiel local additionnée à la fonctionnelle de densité universelle est la propriété sur laquelle se constitue le théorème de Hohenberg-Kohn.

En 1979, Levy [24, 26], et plus tard Lieb [27], ont proposé de redéfinir la fonctionnelle de densité universelle  $F[n]$  en utilisant une formulation à recherche contrainte.

$$F[n] = \min_{\substack{\psi \in w \\ \psi \rightarrow n}} \langle \psi | \hat{T} + \hat{V}_{ee} | \psi \rangle = \langle \psi[n] | \hat{T} + \hat{V}_{ee} | \psi[n] \rangle \quad (1.35)$$

Où  $\psi \rightarrow n$  signifie que la fonction d'onde  $\psi$  est contrainte de produire la densité fixe  $n$  [via (1.24)]. Pour une densité  $n$  donnée, la fonction d'onde minimisante est notée  $\psi[n]$  (éventuellement non unique en cas de dégénérescence). Cette fonction dite de Levy-Lieb  $F[n]$  ne nécessite pas l'existence d'un potentiel local associé à la densité. C'est une extension de la fonctionnelle de Hohenberg-Kohn : elle est définie sur l'ensemble plus large des densités d'électrons  $N$  provenant d'un fonction d'onde  $\psi \in w$ , l'ensemble dit des densités  $N$ -représentables que nous noterons  $D$ .  $D = n \in L^1(\mathbb{R}^3) \mid n \geq 0, \int n(r)dr = N, \sqrt{N} \in H^1(\mathbb{R}^3)$ .

La propriété variationnelle de la fonctionnelle d'énergie électronique totale peut facilement être démontrée en utilisant la formulation de recherche contrainte. On part du théorème variationnel usuel et on décompose la minimisation sur  $\psi$  en deux étapes : une minimisation contrainte sur  $\psi$  donnant une densité fixe  $n$ , suivie d'une minimisation sur  $n$ ,

$$\begin{aligned}
E_0 &= \min_{\psi \in w} \langle \psi | \hat{T} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{ext} | \psi \rangle \\
&= \min_{n \in D} \min_{\substack{\psi \in w \\ \psi \rightarrow n}} \langle \psi | \hat{T} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{ext} | \psi \rangle \\
&= \min_{n \in D} \left\{ \min_{\substack{\psi \in w \\ \psi \rightarrow n}} \langle \psi | \hat{T} + \hat{V}_{ee} | \psi \rangle + \int v_{ne}(r) dr \right\} \\
&= \min_{n \in D} \left\{ F[n] + \int v_{ne}(r) dr \right\}
\end{aligned}$$

et à nouveau le minimum est atteint pour une densité d'état fondamental  $n_0(r)$  correspondant au potentiel  $v_{ne}(r)$  de 3 variables, ce qui est une énorme simplification par rapport à la minimisation sur une fonction d'onde compliquée à plusieurs corps  $\psi$ . Cependant, l'expression explicite de  $F[n]$  en termes de densité n'est pas connue, et les approximations directes de  $F[n]$  qui ont été essayées jusqu'à présent s'avèrent insuffisamment précises, en particulier pour la partie d'énergie cinétique  $T[n]$  inclus dans  $F[n]$  :

$$F[n] = T[n] + V_{ee}[n] \quad (1.36)$$

Avec  $T[n] = \langle \psi | \hat{T} | \psi \rangle$  et  $V_{ee}[n] = \langle \psi | \hat{V}_{ee} | \psi \rangle$  Notez que la décomposition de cette equation (1.36) est bien défini si la fonction d'onde minimisante  $\psi[n]$  est unique (à un facteur de phase près).

## 1.4 Equation de Kohn-Sham

Face à la difficulté d'approximer directement  $F[n]$ , Kohn et Sham (KS) [28] ont proposé de décomposer  $F[n]$  en :

$$F[n] = T_s[n] + E_{Hxc} \quad (1.37)$$

Avec  $T_s[n]$  est la fonctionnelle d'énergie cinétique sans interaction qui peut être définie avec une formulation à recherche contrainte.

$$T_s[n] = \min_{\substack{\xi \in S \\ \xi \rightarrow n}} \langle \xi | \hat{T} | \xi \rangle = \langle \xi[n] | \hat{T} | \xi[n] \rangle \quad (1.38)$$

où la minimisation est effectuée sur des fonctions d'onde à un seul déterminant  $\xi \in S = \xi \{ \psi_1 \wedge \psi_2 \dots \wedge \psi_N \mid \psi_i \in H^1(\mathbf{R}_3 \times (\uparrow, \downarrow)), \mathbf{C} \langle \psi_i | \psi_j \rangle = \delta_{i,j} \}$  donnant la densité fixe  $n$ . Pour une densité  $n$  donnée, la fonction d'onde à déterminant unique minimisant (non nécessairement unique) est appelée fonction d'onde KS et notée  $\xi[n]$ . La fonctionnelle  $E_{Hxc}[n]$  restante dans l'Eq. (1.37) est appelée la fonctionnelle de corrélation d'échange de Hartree. Même si la fonction d'onde est limitée à une fonction d'onde à un seul déterminant dans l'Eq. (1.38), la fonctionnelle  $T_s[n]$  est toujours définie sur l'ensemble des densités  $N$ -représentables  $D$ . En effet, toute densité  $N$ -représentable peut être obtenue à partir d'une fonction d'onde à un seul déterminant. Par conséquent, la décomposition dans l'Eq. (1.37) n'introduit aucune approximation. L'idée de la méthode KS est alors d'utiliser l'expression exacte de  $T_s[n]$  en reformulant la propriété variationnelle de  $F[n]$  en termes de fonctions d'onde à un seul déterminant  $\xi$ .

$$\begin{aligned} E_0 &= \min_{n \in D} \left\{ \min_{\substack{\psi \in w \\ \psi \rightarrow n}} F[n] + \int v_{ne}(r)n(r)dr \right\} \\ &= \min_{n \in D} \left\{ \min_{\substack{\xi \in S \\ \xi \rightarrow n}} \langle \xi | \hat{T} | \xi \rangle + E_{Hxc} + \int v_{ne}(r)n(r)dr \right\} \\ &= \min_{n \in D} \min_{\substack{\xi \in S \\ \xi \rightarrow n}} \left\{ \langle \xi | \hat{T} + \hat{V}_{ext} | \xi \rangle + E_{Hxc}[n_\xi] \right\} \\ &= \min_{\xi \in S} \left\{ \langle \xi | \hat{T} + \hat{V}_{ext} | \xi \rangle + E_{Hxc}(n_\xi) \right\} \end{aligned}$$

La fonction d'onde KS à déterminant unique minimisant donne la densité exacte de l'état fondamental  $n_0(r)$ . Ainsi, l'énergie et la densité exactes de l'état fondamental peuvent en principe être obtenues en minimisant uniquement les fonctions d'onde à déterminant unique. Même si une fonction d'onde a été réintroduite par rapport à la minimisation précédente, il ne s'agit que d'une fonction d'onde à un seul déterminant  $\xi$  et représente donc toujours une énorme simplification par rapport au théorème variationnel habituel impliquant une fonction d'onde à plusieurs déterminants  $\psi$ . L'avantage de cette nouvelle énergie minimale est qu'une grande partie de l'énergie cinétique peut être trai-

tée explicitement avec la fonction d'onde à un seul déterminant  $\xi$ , et que seule  $E_{Hxc}[n]$  doit être approchée comme une fonctionnelle de la densité. En pratique,  $E_{Hxc}[n]$  s'écrit comme :

$$E_{Hxc}[n] = E_H[n] + E_{xc}[n], \quad (1.39)$$

où  $E_H[n]$  est la fonctionnelle d'énergie de Hartree :

$$E_H[n] = \frac{1}{2} \int \int \frac{n(r_1)n(r_2)}{|r_1 - r_2|} dr_1 dr_2, \quad (1.40)$$

représentant l'énergie de répulsion électrostatique classique pour la distribution de charge  $n(r)$ , et  $E_{xc}[n]$  est la fonctionnelle d'échange-corrélation qu'il reste à approximer. En supposant que la fonction d'onde KS  $\xi[n]$  est unique (jusqu'à un facteur de phase), cette dernière fonctionnelle peut encore être décomposée en :

$$E_{xc}[n] = E_x[n] + E_c[n], \quad (1.41)$$

où  $E_x[n]$  est la fonctionnelle de l'énergie d'échange :

$$E_x[n] = \langle \xi[n] | \hat{V}_{ee} | \xi[n] \rangle - E_H[n], \quad (1.42)$$

et  $E_c[n]$  est la fonctionnelle de l'énergie de corrélation :

$$E_c[n] = \langle \xi[n] | \hat{T} + \hat{V}_{ee} | \xi[n] \rangle - \langle \xi[n] | \hat{T} + \hat{V}_{ee} | \xi[n] \rangle = T_c[n] + U_c[n], \quad (1.43)$$

qui contient une contribution cinétique  $T_c[n] = \langle \xi[n] | \hat{T} | \xi[n] \rangle - \langle \xi[n] | \hat{T} | \xi[n] \rangle$  et une contribution potentielle  $U_c[n] = \langle \xi[n] | \hat{V}_{ee} | \xi[n] \rangle - \langle \xi[n] | \hat{V}_{ee} | \xi[n] \rangle$ . Les fonctionnelles d'échange et de corrélation sont toujours négatives, soit  $E_x[n] \leq 0$  et  $E_c[n] \leq 0$ .

La fonction d'onde à un seul déterminant  $\xi$  est construite à partir d'un ensemble de  $N$  orbitales de spin occupées orthonormées  $\{\psi_i(x)\}$   $i=1, \dots, N$ . Pour appliquer la symétrie  $\hat{S}_z$  chaque spin-orbitale est factorisée comme  $\psi_i(x) = \varphi_i(r)\chi\sigma_i(\sigma)$  où  $\varphi_i(r)$  est une orbitale spatiale et  $\chi\sigma_i(\sigma) = \delta_{\sigma_i, \sigma}$  est une fonction de spin ( $\sigma_{ii}$  est le spin de spin-orbitale). Alternativement, lorsque cela est pratique, nous réindexerons parfois les orbitales spatiales,  $\varphi_i(r) \rightarrow \varphi_{i\sigma}(r)$ , en incluant explicitement le spin  $\sigma$  dans l'index. En écrivant l'énergie électronique totale dans l'énergie minimale en termes de spin-orbitales et en intégrant sur

les variables de spin, on obtient :

$$E[\varphi_i] = N \sum_{i=1}^N = \int \varphi_i^*(r) \left( \frac{-1}{2} \nabla^2 + v_{ne}(r) \right) \varphi_i(r) dr + E_{Hxc}[n] \quad (1.44)$$

où la densité est exprimée en termes d'orbitales comme :

$$n(r) = N \sum_i |\varphi_i(r)|^2. \quad (1.45)$$

La minimisation sur  $\xi$  peut alors être refondue en une minimisation de  $E[\varphi_i]$  par rapport aux orbitales spatiales  $\varphi_i(\mathbf{r})$  avec la contrainte de garder les orbitales orthonormalisées. En utilisant la méthode des multiplicateurs de Lagrange, nous introduisons le Lagrangien suivant :

$$\mathcal{L}[\varphi_i] = E[\varphi_i] - N \sum_{i=1}^N \varepsilon_i \left( \int \varphi_i^*(r) \varphi_i(r) dr - 1 \right), \quad (1.46)$$

où  $\varepsilon_i$  est le multiplicateur de Lagrange associé à la condition de normalisation de  $\varphi_i(\mathbf{r})$ . Le Lagrangien doit alors être stationnaire par rapport aux variations des orbitales  $\varphi_i(\mathbf{r})$ .

$$\frac{\delta \mathcal{L}}{\delta \varphi_i^*(r)} = 0 \quad (1.47)$$

où  $\delta \mathcal{L} / \delta \varphi_i^*(r)$  est la dérivée fonctionnelle de  $\mathcal{L}$  par rapport à  $\varphi_i^*(r)$ . Le calcul de cette dérivée fonctionnelle donne :

$$\left( -\frac{1}{2} \nabla^2 + v_{ne}(r) \varphi_i(r) + \frac{\delta E_{Hxc}[n]}{\delta \varphi_i^*(r)} = \varepsilon_i \varphi_i(r) \right) \quad (1.48)$$

Notant que  $\delta n(r') / \delta \varphi_i^*(r) = \varphi_i(r) \delta(r - r')$  [de l'Eq. (1.45)], et définissant le potentiel de corrélation d'échange Hartree  $v_{Hxc}(r)$  comme la dérivée fonctionnelle de  $E_{Hxc}[n]$  par rapport à  $n(r)$ .

$$v_{Hxc}(r) = \frac{\delta E_{Hxc}[n]}{\delta n(r)} \quad (1.49)$$

Les orbitales satisfaisant l'Eq. (1.48) sont appelées les orbitales KS. Ce sont les fonctions propres de l'hamiltonien à un électron KS.

$$h_s = \frac{-1}{2} \nabla^2 + v_s(r) \quad (1.50)$$

Avec

$$v_s(r) = v_{ne}(r) + v_{Hxc}(r) \quad (1.51)$$

est le potentiel KS, et  $\varepsilon_i$  sont alors les énergies orbitales KS. Notez que l'éq. (1.48) constitue un ensemble d'équations autocohérentes couplées puisque le potentiel  $v_{Hxc}(r)$  dépend de toutes les orbitales occupées  $\varphi_i$   $\{i = 1, \dots, N\}$  par la densité [(1.45)]. À la convergence, les orbitales obtenues par résoudre l'éq. (1.48) doivent être les mêmes que les orbitales utilisées pour construire  $v_{Hxc}(r)$ . L'opérateur définit le système KS qui est un système de  $N$  électrons sans interaction dans un potentiel externe effectif  $v_s(r)$  garantissant que sa densité d'état fondamental  $n(r)$  est la même que la densité exacte d'état fondamental  $n_0(r)$  du système physique des électrons en interaction  $N$ . L'énergie exacte de l'état fondamental  $E_0$  est alors obtenue en injectant les orbitales KS dans l'Eq. (1.44). Notez que l'éq. (1.48) permet également de définir des orbitales virtuelles KS  $\varphi_{a \geq N+1}$ . Notez que pour définir le potentiel  $v_{Hxc}(r)$  dans l'Eq. (1.49) une forme de dérivabilité de  $E_{Hxc}[n]$  a été supposée. Cela ne peut en fait tenir que sur un ensemble restreint de densités. C'est ce qu'on appelle le problème de  $v$ -représentation. Notez également que le potentiel KS dans l'Eq. (1.51) n'est défini qu'à une constante additive près. Pour les densités atomiques et moléculaires de l'état fondamental, nous choisissons la constante de sorte que le potentiel s'annule à l'infini,  $v_s(\infty) = 0$ .

Notez que pour définir le potentiel  $v_{Hxc}(r)$  dans Eq. (1.49) une forme de dérivabilité de  $E_{Hxc}[n]$  a été supposée. Cela ne peut en fait tenir que sur un ensemble restreint de densités. C'est ce qu'on appelle le problème de  $v$ -représentation. Notez également que le potentiel KS dans l'Eq. (1.51) n'est défini qu'à une constante additive près. Pour les densités atomiques et moléculaires de l'état fondamental, nous choisissons la constante pour que le potentiel s'annule à l'infini,  $v_s(\infty) = 0$ . Suite à la décomposition de  $E_{Hxc}[n]$  dans l'Eq. (1.39), le potentiel  $v_{Hxc}(r)$  se décompose en :

$$v_{Hxc}(r) = v_H(r) + v_{xc}(r) \quad (1.52)$$

où  $v_H(r) = \frac{\delta E_H[n]}{\delta n(r)}$  est le potentiel de Hartree et  $v_{xc}(r) = \frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta n(r)}$  est le potentiel d'échange-corrélation. De même, suite à la décomposition de  $E_{xc}[n]$  dans l'Eq. (1.41), le potentiel  $v_{xc}(r)$  se décompose en :

$$v_{xc}(r) = v_x(r) + v_c(r), \quad (1.53)$$

où  $v_x(r) = \delta E_x[n]/\delta n(r)$  est le potentiel d'échange et  $V_c(r) = \delta E_c[n]/\delta n(r)$  est le potentiel de corrélation. Ainsi, les équations de Kohn-Sham sont similaires aux équations de Hartree-Fock, à la différence près qu'elles font intervenir un potentiel d'échange local

$v_x(\mathbf{r})$  au lieu d'un non local, et un potentiel de corrélation supplémentaire.

## 1.5 Approximations d'échange-corrélation

Les principales classes d'approximations usuelles de l'énergie d'échange-corrélation sont ordonnées des plus simples aux plus sophistiquées. La discussion se concentre sur le contenu des approximations, pas sur leur performance dans les calculs pratiques. En moyenne, les approximations plus sophistiquées sont généralement plus précises que les simples, même si de nombreuses exceptions peuvent être trouvées. Pour une revue contenant les expressions explicites des principales fonctionnelles approchées, voir Réf. [29]. Pour des références étendues de fonctions approximatives, voir par ex. Réfs. [30, 31]. Le cas plus compliqué des fonctionnelles d'échange-corrélation dites dépendantes de l'orbite tel que l'échange exact et l'approximation de phase aléatoire, au-delà des approximations hybrides ou double-hybrides habituelles, peuvent être trouvés dans les références suivantes [32, 33].

Dans l'approximation de densité locale (LDA), introduite par Kohn et Sham [11], la fonctionnelle d'échange-corrélation vaut :

$$E_{xc}^{LDA}[n] = \int n(r) \varepsilon_{xc}^{UEG}(n(r)) dr, \quad (1.54)$$

où  $\varepsilon_{xc}^{UEG}(n)$  est l'énergie d'échange-corrélation par particule du gaz d'électrons uniforme infini (UEG) avec la densité  $n$ . Le gaz d'électrons uniforme représente une famille de systèmes d'électrons en interaction avec une densité spatialement constante arbitraire qui agit comme un paramètre. Ainsi, dans la LDA, l'énergie d'échange-corrélation par particule d'un système non-homogène à un point spatial de densité  $n(\mathbf{r})$  est approchée comme l'énergie d'échange-corrélation par particule du gaz d'électrons uniforme de même densité. La fonction  $\varepsilon_{xc}^{UEG}(n)$  est une somme des contributions d'échange et de corrélation,  $\varepsilon_{xc}^{UEG}(n) = \varepsilon_x^{UEG}(n) + \varepsilon_c^{UEG}(n)$ . L'énergie d'échange par particule du gaz d'électrons uniforme peut être calculée analytiquement.

$$\varepsilon_x^{UEG}(n) = C_x n^{\frac{1}{3}} \quad (1.55)$$

où  $C_x = -(3/4)(3/\pi)^{1/3}$ . La fonctionnelle d'échange LDA est associée aux noms de Dirac [20] et Slater [21]. L'énergie de corrélation par particule  $\varepsilon_c^{UEG}(n)$  du gaz d'électrons uniforme ne peut pas être calculée analytiquement. Cette quantité a été obtenue numéri-

quement pour un certain nombre de densités  $n$  en utilisant des calculs quantiques précis de Monte Carlo [34], et ajustée à une fonction paramétrée de  $n$  satisfaisant les expansions connues à haute et basse densité. Exprimés en fonction du rayon de Wigner-Seitz  $r_s = (3/(4\pi n))^{1/3}$ , les premiers termes du développement à haute densité ( $r_s \rightarrow 0$ ) ont la forme :

$$\varepsilon_c^{UEG} = A.lnr_s + B + C.r_s.ln(r_s) + O(r_s) \quad (1.56)$$

et les premiers termes du développement à basse densité ( $r_s \rightarrow \infty$ ) ont la forme :

$$\varepsilon_c^{UEG} = \frac{a}{r_s} + \frac{b}{r_s^{3/2}} + \frac{C}{r_s^2} + O\left(\frac{1}{r_s^{5/2}}\right) \quad (1.57)$$

Où A,B,C,a,b et c sont des constantes. Les deux paramétrisations les plus utilisées sont celles de Vosko, Wilk et Nusair (VWN) [35] et celle de Perdew et Wang (PW92) [36]. Leurs formes sont trop compliquées pour être données ici. Ces paramétrisations incluent également la généralisation aux densités de spin,  $\varepsilon_c^{UEG}(n_\uparrow, n_\downarrow)$  différant de  $\varepsilon_c^{UEG}(n)$  pour les systèmes polarisés en spin ( $n_\uparrow \neq n_\downarrow$ ), qui est parfois spécifiquement appelée densité de spin locale approximation (LSD). Pour une revue récente sur les calculs des énergies d'échange et de corrélation du gaz d'électrons uniforme, voir Réf [37]. La prochaine étape logique au-delà de la LDA est l'approximation de l'expansion du gradient (GEA), initiée par Kohn et Sham [11]. Une façon de dériver le GEA est de partir du gaz électronique uniforme, d'introduire un potentiel externe  $v(r)$  faible et variant lentement, et d'étendre l'énergie d'échange-corrélation en termes de gradients de densité. Alternativement, on peut effectuer une expansion semi-classique de l'exact  $E_{xc}[n]$ . Au second ordre, on obtient une fonctionnelle de la forme :

$$E_{xc}^{GEA}[n] = E_{xc}^{LDA}[n] + \int n(r)^{4/3} C_{xc}^{(2)}(n(r)) \left( \frac{|\nabla n(r)|}{n(r)^{4/3}} \right)^2 dr, \quad (1.58)$$

où  $C_{xc}^{(2)}(n) = C_{xc}^{(2)} + C_c^{(2)}(n)$  est la somme des coefficients d'échange et de corrélation de l'expansion du gradient du second ordre. Notez que l'expansion du gradient s'écrit le plus naturellement en termes de gradient de densité réduit  $\frac{|\nabla n|}{n^{4/3}}$  qui est une quantité sans dimension. La GEA devrait s'améliorer par rapport à la LDA à condition que le gradient de densité réduit soit faible. Malheureusement, pour les systèmes réels, le gradient de densité réduit peut être important dans certaines régions de l'espace, et le GEA s'avère être une moins bonne approximation que le LDA. L'échec du GEA a conduit au développement d'approximations à gradient généralisé (GGA), qui a vraiment commencé dans les années

1980, de la forme générique :

$$E_{xc}^{GGA}[n] = \int e_{xc}^{GGA}(n(r), \nabla n(r)) dr \quad (1.59)$$

où  $e_{xc}^{GGA}$  est une fonction. Les GGA sont des approximations semi-locales dans le sens où  $e_{xc}^{GGA}$  utilise non seulement la valeur locale de la densité  $n(r)$  mais aussi son gradient  $\nabla n(r)$ . Pour simplifier, nous ne considérons ici que la forme indépendante du spin, mais en pratique les fonctionnelles GGA sont plus généralement formulées en termes de densités de spin ( $n_{\uparrow}, n_{\downarrow}$ ) et de leurs gradients ( $\nabla n_{\uparrow}, \nabla n_{\downarrow}$ ). De nombreuses fonctionnelles GGA ont été proposées. Nous passons très brièvement en revue ici quelques-uns des plus utilisés. La fonctionnelle d'échange-corrélation de Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) [38] est une simplification de la fonctionnelle PW91. Les énergies d'échange et de corrélation par particule sont exprimées par des fonctions plus simples de  $n$  et  $|\nabla n|$  appliquant des conditions moins exactes et sans paramètres ajustés. Plus précisément, la fonction utilisée pour la corrélation applique l'expansion à petit gradient de second ordre dans la limite de haute densité, de corrélation dans la limite de grand gradient, et supprime la divergence logarithmique de la LDA dans la limite de haute densité [voir Eq (1.56)]. La fonction utilisée pour l'échange est choisie pour annuler l'expansion à petit gradient de second ordre de la corrélation et applique la borne de Lieb-Oxford dans la limite à grand gradient.

## 2 Théorie de la densité de la fonctionnelle de perturbation

### 2.1 Réponse linéaire

La réponse linéaire représente un élément important dans la compréhension d'interaction et de forces entre les nucléons à travers l'approximation adiabatique, l'approche de l'équilibre géométrique se base sur l'annihilation de toute les forces agissant sur ce nucléon et qui sont dérive de l'énergie.

$$\mathbf{F}_I = \frac{\partial E(R)}{\partial R_I} \quad (1.60)$$

l'Hamiltonien de Born-Oppenheimer (1.4) dépend de la position  $R$  via l'interaction électron-ion qui se couple aux degrés de liberté électroniques uniquement via la densité de

charge électronique. Le théorème de Hellmann-Feynman [39, 40] stipule dans ce cas que :

$$\mathbf{F}_I = \int n_R(r) \frac{\partial V_R(r)}{\partial R_I} dr - \frac{\partial E_N(R)}{\partial R_I} \quad (1.61)$$

Voyons maintenant comment cette réponse peut être obtenue au sein de DFT. La procédure décrite ci-après est généralement appelée théorie des perturbations fonctionnelles de la densité (DFPT) (Zein 1984 [41], Baroni et al. 1987 [42] et Gonze 1995 [43]).

Afin de simplifier la notation et de rendre l'argument plus général, nous supposons que le potentiel externe agissant sur les électrons est une fonction différentiable d'un ensemble de paramètres,  $\lambda \equiv \lambda_i$  ( $\lambda_i \equiv R_I$  dans le cas de la dynamique de réseau). Selon le théorème Hellmann-Feynmann, les dérivées première et seconde de l'énergie de l'état fondamental se lisent :

$$\frac{\partial E}{\partial \lambda_i} = \int \frac{\partial V_\lambda(r)}{\partial \lambda_i} n_\lambda(r) dr \quad (1.62)$$

$$\frac{\partial^2 E}{\partial \lambda_i \partial \lambda_j} = \int \frac{\partial^2 V_\lambda(r)}{\partial \lambda_i \partial \lambda_j} n_\lambda(r) dr + \int \frac{\partial n_\lambda(r)}{\partial \lambda_i} \frac{\partial V_\lambda(r)}{\partial \lambda_j} dr \quad (1.63)$$

La réponse de densité électronique,  $\partial n_\lambda(r)/\partial \lambda_i$ , apparaissant dans l'Eq.(1.63) peut être évalué en linéarisant les équations d'approximations de densités locales en ce qui concerne la fonction d'onde, la densité et les variations de potentiel et conduit à :

$$\Delta n(r) = 4Re \sum_{n=1}^{N/2} \psi_n^*(r) \Delta \psi_n(r), \quad (1.64)$$

où l'opérateur de différences finies  $\Delta^\lambda$  est défini comme :

$$\Delta^\lambda F = \sum_i \frac{\partial F_\lambda}{\partial \lambda_i} \Delta \lambda_i. \quad (1.65)$$

L'exposant  $\lambda$  a été omis dans l'Eq. (1.64), ainsi que dans toutes les formules ultérieures où une telle omission ne donne pas lieu à des ambiguïtés. Puisque le potentiel externe (à la fois non perturbé et perturbé) est réel, chaque fonction propre KS et son conjugué complexe sont dégénérés. En conséquence, la partie imaginaire de la somme apparaissant dans (1.64) s'annule, de sorte que la prescription de ne conserver que la partie réelle peut être abandonnée. La variation des orbitales KS,  $\Delta \psi_n(r)$ , est obtenue par la théorie standard des perturbations du premier ordre (Messiah1962) [44] :

$$(H_{SCF} - \epsilon_n) | \Delta \psi_n \rangle = -(\Delta V_{SCF} - \Delta \epsilon_n) | \psi_n \rangle \quad (1.66)$$

Où

$$H_{SCF} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial r^2} + V_{SCF}(r) \quad (1.67)$$

est l'hamiltonien KS non perturbé,

$$\Delta V_{SCF}(r) = \Delta V(r) + e^2 \int \frac{\Delta n(r')}{|r - r'|} dr' + \frac{dv_{xc}(n)}{dn} \Delta n(r) \quad (1.68)$$

est la correction de premier ordre du potentiel auto-cohérent, et  $\Delta \epsilon_n = \langle \psi_n | \Delta V_{SCF} | \psi_n \rangle$  est la variation de premier ordre de la valeur propre de KS,  $\epsilon_n$ . Dans la littérature de physique atomique, une équation analogue à Eq. (1.66) est connue sous le nom d'équation de Sternheimer [45], après les travaux dans lesquels elle a été utilisée pour la première fois pour calculer les polarisabilités atomiques (Sternheimer 1954). Une version auto-cohérente de l'équation de Sternheimer a été introduite par Mahan (1980) [46] pour calculer les polarisabilités atomiques dans DFT dans le LDA. Des méthodes similaires sont connues dans la littérature de chimie quantique sous le nom générique d'évaluation analytique des dérivées énergétiques du second ordre (Gerratt et Mills 1968 [47], Amos 1987 [48]).

Dans le contexte spécifique de l'approximation Hartree-Fock, l'algorithme résultant est appelé la méthode couplée Hartree-Fock [47]. Les équations (1.64) à (1.68) forment un ensemble d'équations auto-cohérentes pour le système perturbé complètement analogues aux équations de Kohn-Sham dans le cas non perturbé avec l'équation aux valeurs propres de KS étant remplacée par la solution d'un système linéaire, Eq. (1.66). Dans le cas présent, l'exigence d'auto-cohérence se manifeste dans la dépendance du côté droit de la solution du système linéaire.

Comme  $\Delta V_{SCF}(r)$  est une fonctionnelle linéaire de  $\Delta n(r)$  qui à son tour dépend linéairement des  $\Delta \psi$ , l'ensemble du calcul auto-cohérent peut être exprimé en termes de problème linéaire généralisé.

Notez cependant que le côté droit de l'Eq. (1.66) car  $\Delta \psi_n$  dépend par  $\Delta n$  de la solution de toutes les équations similaires valables pour les  $\Delta \psi (m \neq n)$ . Par conséquent, toutes les N équations, (1.66), sont linéairement couplés les uns aux autres, et l'ensemble de tous les  $\Delta \psi$  est la solution d'un problème linéaire dont la dimension est  $(NM/2 \times NM/2)$ , M étant la taille de l'ensemble de base utilisé pour décrire ceux de  $\psi$ . La forme explicite de cette grande équation linéaire peut être élaborée directement à partir des équations. ((1.64)-(1.68)), ou il peut être dérivé de manière équivalente d'un principe variationnel. Si ce grand système linéaire est mieux résolu directement par des méthodes itératives ou

par la solution auto-cohérente des systèmes linéaires plus petits donnés par Eq (1.66) est une question de stratégie de calcul. La correction du premier ordre à une fonction propre donnée de l'équation de Schrödinger, donnée par (1.66), est souvent exprimé en termes de somme sur le spectre de l'hamiltonien non perturbé,

$$\Delta\psi_n(r) = \sum_{m \neq n} \psi_m(r) \frac{\langle \psi_m | \Delta V_{SCF} | \psi_m(r) \rangle}{\epsilon_n - \epsilon_m}, \quad (1.69)$$

En traitant tous les états du système, occupés et vides, à l'exception de l'état considéré, pour lequel le dénominateur d'énergie s'annulerait. En utilisant Eq. (1.69), la réponse de densité de charge électronique, Eq (1.64), peut être exprimé sous la forme :

$$\Delta n(r) = 4 \sum_{n=1}^{N/2} \sum_{n=1}^{N/2} \sum_{m \neq n} \psi_n^*(r) \psi_m(r) \frac{\langle \psi_m | \Delta V_{SCF} | \psi_n \rangle}{\epsilon_n - \epsilon_m} \quad (1.70)$$

Cette équation montre que les contributions à la réponse de densité électronique provenant des produits d'états occupés s'annulent, de sorte que leur indice peut être considéré comme ne s'appliquant qu'aux états de conduction. Cela revient à dire que la distribution de densité électronique ne répond pas à une perturbation qui n'agit que sur la variété des états occupés (ou, plus généralement, à la composante de toute perturbation qui couple les états occupés entre eux). L'évaluation explicite de  $\Delta\psi_n(r)$  de l'Éq. (1.69) nécessiterait la connaissance du spectre complet de l'Hamiltonien KS et des sommations étendues sur les bandes de conduction. Dans l'éq.(1.66), seule la connaissance des états occupés du système est nécessaire pour construire le côté droit de l'équation, et des algorithmes itératifs efficaces, tels que le gradient conjugué (Press et al. 1989 [49], Stich et al. 1989 [50], Payne et al. 1992 [51]) ou les méthodes résiduelles minimales (Saad et Schultz 1986 [52]) peuvent être utilisées pour la résolution du système linéaire. De cette manière, le coût de calcul de la détermination de la réponse de densité à une seule perturbation est du même ordre que celui nécessaire pour le calcul de la densité de l'état fondamental non perturbé. Le côté gauche de(1.66) est singulier, car l'opérateur linéaire qui y apparaît a une valeur propre nulle. Cependant, nous avons vu plus haut que la réponse du système à une perturbation externe ne dépend que de la composante de la perturbation qui couple la variété à l'état occupé avec le premier état vide. La projection sur la variété à l'état vide de la correction du premier ordre aux orbitales occupées peut être obtenue à partir de l'Eq. (1.66) en remplaçant son membre de droite par  $-P_c \Delta V_{SCF} | \psi_n \rangle$ , où  $P_c$  est le projecteur sur la variété d'état vide, et en ajoutant à l'opérateur linéaire de son côté

gauche,  $H_{SCF} - \epsilon_n$ , un multiple du projecteur sur la variété d'état occupé,  $P_\nu$ , de manière à le rendre non singulier :

$$(H_{SCF} + \alpha P_\nu - \epsilon_n) | \Delta \psi_n \rangle = -P_c \Delta V_{SCF} | \psi_n \rangle \quad (1.71)$$

En pratique, si le système linéaire est résolu par le gradient conjugué ou toute autre méthode itérative et que la solution d'essai est choisie orthogonale à la variété d'état occupée, l'orthogonalité est maintenue pendant l'itération sans avoir à se soucier du terme  $P_\nu$  supplémentaire sur le côté gauche de l'équation (1.71). La discussion ci-dessus s'applique aux isolateurs où l'écart est fini. Dans les métaux une densité finie d'états (DOS) se produit à l'énergie de Fermi, et un changement du nombre d'occupation orbitale peut se produire lors de l'application d'une perturbation infinitésimale. Les modifications de DFPT nécessaires pour traiter la réponse linéaire des métaux ont été discutées par Gironcoli (1995) [53] et jouent un rôle primordial dans les calculs à venir.

## 2.2 Relation avec la méthode variationnelle

Les équations de Kohn-Sham sont les équations d'Euler qui résolvent le principe variationnel de Hohenberg-Kohn. Les équations de DFPT introduites dans la réponse linéaire peuvent être considérées comme un ensemble d'équations qui résolvent approximativement le principe de variation lorsque le potentiel externe est perturbé. Alternativement, ces équations peuvent être considérées comme celles qui minimisent exactement une fonctionnelle d'énergie approchée (Gonze [43] [54]). Pour voir ce point en détail, considérons la fonction énergétique comme dépendant explicitement de l'ensemble des orbitales KS,  $\psi \equiv \{\psi_n\}$  (supposé réel) et paramétriquement du potentiel externe,  $V(r)$  :

$$E[\psi; V] = -2 \frac{\hbar^2}{2m} \sum_{n=1}^{N/2} \int \psi_n(r) \frac{\partial^2 \psi_n(r)}{\partial r^2} dr + \int V(r) n(r) dr + \frac{e^2}{2} \int \frac{n(r)n(r')}{|r-r'|} dr dr' + E_{xc}[n(r)] \quad (1.72)$$

La dérivée fonctionnelle de la fonction ci-dessus par rapport à  $\psi_n$  est :

$$\frac{\delta E}{\delta \psi_n(r)} = 2H_{SCF} \psi_n(r) \quad (1.73)$$

Les équations d'Euler se lisent donc :

$$H_{SCF} | \psi_n \rangle = \sum_{m=1}^{N/2} \Lambda_{mn} | \psi_m \rangle \quad (1.74)$$

Où les  $\Lambda$  sont un ensemble de multiplicateurs de Lagrange introduits de manière à renforcer l'orthonormalité des  $\psi$  (1.74) sont invariants par rapport à une transformation unitaire dans la variété des  $\psi$ , de sorte que l'équation KS habituelle est récupéré dans la représentation qui diagonalise la matrice  $\Lambda$ . Indiquons maintenant par  $\psi(0)$  les solutions des équations de KS correspondant à un choix particulier du potentiel externe,  $V(0)(r)$  (le potentiel non perturbé), et indiquons par  $\Delta V$  et  $\Delta\psi$  les différences entre le potentiel réel et les orbitales et leurs valeurs non perturbées. La fonctionnelle énergétique, Eq. (50), peut également être vu comme dépendant de  $\Delta\psi$  et  $\Delta V$  :  $E \equiv E[\psi(0) + \Delta\psi; V(0) + \Delta V]$ . Maintenant on considère la fonctionnelle approchée qui est obtenue à partir de  $E^{(2)}$  en tronquant son développement de Taylor en termes de  $\Delta\psi$  et  $\Delta V$  au second ordre :

$$\begin{aligned}
 E^{(2)}[\Delta\psi; \Delta V] = & E[\psi(0); V(0)] + \int \frac{\delta E}{\delta V(r)} \Delta V(r) dr \sum_{n=1}^{N/2} \frac{\delta E}{\delta \psi_n(r)} \Delta \psi_n(r) dr + \\
 & \frac{1}{2} \sum_{n=1}^{N/2} \int \frac{\delta^2 E}{\delta \psi_n(r) \delta V(r')} \Delta \psi_n(r) \Delta V(r') dr dr' + \\
 & \frac{1}{2} \int \sum_{n,m=1}^{N/2} \frac{\delta^2 E}{\delta \psi_n(r) \delta \psi_m(r')} \Delta \psi_n(r) \Delta \psi_m(r') dr dr'
 \end{aligned} \tag{1.75}$$

Où nous avons omis la dérivée seconde par rapport à  $V$  car  $E$  est linéaire en  $V$ . En plus de l'éq (1.73), les dérivées fonctionnelles requises sont :

$$\left. \frac{\delta E}{\delta V(r)} \right|_{\psi=\psi^{(0)}} \tag{1.76}$$

$$\left. \frac{\delta^2 E}{\delta \psi_n(r) \delta V(r')} \right|_{\psi=\psi^{(0)}} = 2\psi_n^{(0)}(r) \delta(r - r') \tag{1.77}$$

$$\left. \frac{\delta^2 E}{\delta \psi_n(r) \delta \psi_m(r')} \right|_{\psi=\psi^{(0)}} = 2h_{SCF}^{(0)}(r, r') + 4K(r, r') \psi_n^{(0)}(r) \psi_m^{(0)}(r'), \tag{1.78}$$

Où

$$K(r, r') = \frac{e^2}{|r - r'|} + \frac{\delta^2 E_{xc}}{\delta n(r) \delta n(r')} \tag{1.79}$$

et  $h_{SCF}^{(0)}(r-r')$  est le noyau de l'hamiltonien KS non perturbé. La fonctionnelle énergétique, Eq (1.75), doit être minimisée sous la contrainte que les solutions résultantes conduisent à un ensemble orthonormé d'états occupés :

$$\langle \psi^{(0)n} + \Delta\psi_n | \psi^{(0)m} + \Delta\psi_m \rangle = \delta_{nm}. \tag{1.80}$$

Cela conduit aux équations d'Euler :

$$H_{SCF}^{(0)} | \Delta\psi_n \rangle - \sum_{m=1}^{N/2} \Lambda_{nm} | \Delta\psi_m \rangle = -\Delta V_{SCF} | \psi_n^{(0)} \rangle + \sum_{m=1}^{N/2} (\Lambda_{nm} - \epsilon_n \delta_{nm}) | \psi_m^{(0)} \rangle \quad (1.81)$$

Avec

$$\Delta V_{SCF} = \Delta V(r) + 2 \sum_{n=1}^{N/2} \int k(r, r') \psi_n^{(0)}(r') \Delta(\psi_n(r')) dr' \quad (1.82)$$

Enfin

$$(H^{(0)SCF} - \epsilon_n) | \Delta\psi_n \rangle = -P_c \Delta V_{SCF} | \psi^{(0)n} \rangle \quad (1.83)$$

qui est essentiellement le même que l'Eq. (1.71). L'ensemble des orbitales perturbées,  $\Delta\psi$ , est la solution de N systèmes linéaires couplés dont la dimension est la taille de l'ensemble de base, M(Eq. (1.83) ou Eq. (1.71), où le couplage provient de la dépendance de le potentiel autocohérent sur toutes les orbitales). Alternativement, il peut être vu comme un énorme système linéaire de dimension  $M \times N/2$ , qui est obtenu en insérant l'expression  $\Delta V_{SCF}$ , (1.82), dans les équations (1.83) ou (1.71). Cette dernière dérive naturellement de la minimisation de la fonctionnelle  $E^{(2)}$ , Eq. (1.75), qui est quadratique. Cette approche variationnelle montre que l'erreur sur la fonctionnelle à minimiser, Eq. (1.75), est proportionnel au carré de l'erreur sur les variables de minimisation,  $\Delta\psi$ . Ce fait peut être exploité dans le calcul des dérivées mixtes du second ordre, Eq. (1.63). On peut montrer qu'une expression variationnelle peut également être construite pour les dérivés mixtes [54].

## 2.3 États vibrationnels dans le solide cristallin

Dans les solides cristallins, les positions des nucléons apparaissant dans la définition des constantes de forces interatomiques sont marqués par un indice I, qui indique la cellule unitaire à laquelle appartient un atome donné, l, et la position de l'atome dans cette cellule unitaire, s :  $I \equiv \{l, s\}$ . La position du I-ème atome est donc :

$$RI_I \equiv R_l + \tau_s + u_s(l) \quad (1.84)$$

où  $R_l$  est la position de la l-ème cellule unitaire dans le réseau de Bravais,  $\tau_s$  est la position d'équilibre du ième atome dans la cellule unitaire, et  $u_s(l)$  indique l'écart par rapport à l'équilibre de la position nucléaire. En raison de l'invariance translationnelle, la matrice des (IFC) " Forces interatomiques", ne dépend de l et m que par la différence :

$R \equiv R_l - R_m$ .

$$C_{st}^{\alpha\beta}(l, m) \equiv \frac{\partial^2 E}{\partial u_s^\alpha(l) \partial u_t^\beta(m)} = C_{st}^{\alpha\beta}(R_l - R_m), \quad (1.85)$$

Où les exposants grecs indiquent les composantes cartésiennes. La transformée de Fourier de  $C_{st}^{\alpha\beta}(R)$  par rapport à  $R$ ,  $\tilde{C}_{st}^{\alpha\beta}(q)$  peut être considérée comme la dérivée seconde de la surface d'énergie de Born Oppenheimer par rapport à l'amplitude de la distorsion de réseau du vecteur d'onde défini :

$$\tilde{C}_{st}^{\alpha\beta}(q) \equiv \sum_R e^{-iqR} C_{st}^{\alpha\beta}(R) = \frac{1}{N_c} \frac{\partial^2 E}{\partial u_s^{*\alpha}(q) \partial u_t^\beta(q)} \quad (1.86)$$

où  $N_c$  est le nombre de cellules unitaires dans le cristal, et le vecteur  $(u_s q)$  est défini par le motif de distorsion :

$$R_I[u_s(q)] = R_l + \tau_s + u_s(q) e^{iqR_l} \quad (1.87)$$

Les fréquences de phonons  $\omega(q)$ , sont des solutions de l'équation :

$$\det \left| \frac{1}{\sqrt{M_s M_t}} \tilde{C}_{st}^{\alpha\beta}(q) - \omega^2(q) \right| = 0. \quad (1.88)$$

L'invariance translationnelle peut être alternativement énoncée dans ce contexte en disant qu'une distorsion de réseau du vecteur d'onde  $q$  n'induit pas de réponse de force dans le cristal à vecteur d'onde  $q' \neq q$ . En raison de cette propriété, les IFC sont plus facilement calculés dans l'espace réciproque et, lorsqu'ils sont nécessaires dans l'espace direct, ils peuvent être facilement obtenus par transformée de Fourier.

## 3 Fonctions de Wannier maximale-ment localisées

### 3.1 De la fonction de Bloch à la fonction de Wannier

L'état fondamental électronique d'un solide périodique, dans l'approximation des particules indépendantes, est naturellement étiqueté selon les prescriptions du théorème de Bloch : les orbitales à une seule particule se voient attribuer un nombre quantique  $k$  pour l'impulsion cristalline, ainsi qu'un indice de bande  $n$ . Bien que ce choix soit largement utilisé dans les calculs de structure électronique, des représentations alternatives

sont disponibles. La représentation de Wannier essentiellement une image en espace réel d'orbitales localisées [55–57], attribue comme nombres quantiques le vecteur de réseau  $R$  de la cellule où l'orbitale est localisée, ainsi qu'un indice de type bande  $n$ . Les fonctions de Wannier peuvent être un outil puissant dans l'étude des propriétés électroniques et diélectriques des matériaux : elles sont l'équivalent à l'état solide des « orbitales moléculaires localisées » [58–61], et fournissent ainsi une image perspicace de la nature de la liaison chimique, autrement absence de l'image de Bloch des orbitales étendues. En transformant la variété électronique occupée en un ensemble de fonctions de Wannier localisées au maximum (MLWF), il devient possible d'obtenir une meilleure compréhension de la coordination chimique et propriétés de liaison via une analyse de facteurs tels que les changements de forme ou de symétrie des MLWF, ou les changements dans les emplacements de leurs centres de charge. En particulier, le centre de charge d'un MLWF fournit une sorte de correspondance classique pour la "localisation d'un électron" (ou paire d'électrons) dans un isolant de mécanique quantique, permettant la définition de fonctions de distribution de paires perspicaces entre les électrons et les ions. Cette analogie est encore étendue par la théorie moderne de la polarisation de masse [62, 63], qui relie directement la somme vectorielle des centres des fonctions de Wannier à la polarisation macroscopique d'un isolant cristallin. Ainsi, l'identification heuristique par laquelle les déplacements des centres de Wannier fournissent une carte microscopique du champ de polarisation locale complétée, via la théorie de la polarisation, par un énoncé exact reliant la somme des déplacements à la polarisation mécanique quantique exacte du système. Outre les points ci-dessus, qui présentent un intérêt physique et chimique évident, les MLWF sont désormais également utilisés comme base minimale très précise pour une variété de développements algorithmiques ou théoriques, avec des applications récentes allant des approches d'échelle linéaire [64] à la construction d'hamiltoniens effectifs pour l'étude du transport balistique [65], des électrons fortement corrélés [66–68], des corrections d'auto-interaction et des réseaux photoniques [69, 70]. Les fonctions de Wannier sont fortement non uniques. Ceci est une conséquence de l'indétermination de phase  $e^{i\Phi_n(k)}$  que les orbitales de Bloch  $\psi_n(k)$  ont à chaque vecteur d'onde  $k$ . Cette indétermination est en fait plus générale que les seuls facteurs de phase ; Orbitales de Bloch appartenant à un groupe isolé Un groupe de bandes (c'est-à-dire un ensemble de bandes reliées entre elles par des dégénérescences, mais séparées des autres par des écarts d'énergie) peut subir des transformations unitaires arbitraires  $U^{(k)}$  entre elles à chaque  $k$ . Le développement de cette procédure [71] qui peut affiner itérativement ces degrés de liberté autrement arbitraires, de sorte qu'ils conduisent à des fonctions de Wannier bien définies et localisées autour

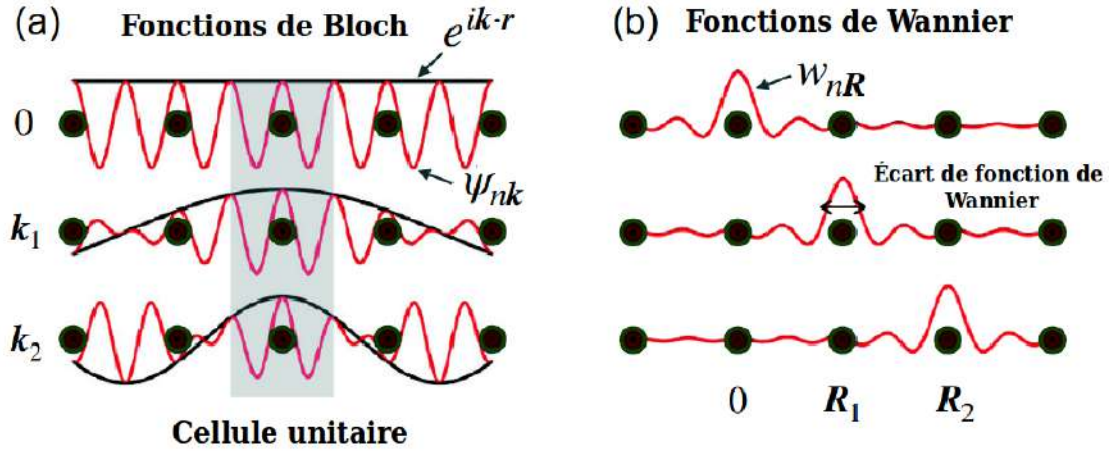


Figure 1.3. – Illustration des fonctions de Bloch (a) et fonctions de Wannier (b).

de leurs centres (en particulier, elles minimisent le second moment autour des centres). Une telle procédure peut être appliquée soit à un complexe de bande entière d'orbitales de Bloch, soit seulement à quelques sous-groupes isolés. Les calculs de structure électronique sont souvent effectués en utilisant des conditions aux limites périodiques. C'est le choix le plus naturel pour l'étude des cristaux parfaits et pour minimiser les effets finis dans l'étude de plusieurs systèmes non-périodiques (par exemple, les surfaces ou les impuretés). L'Hamiltonien effectif à une particule  $\hat{H}$  commute alors avec l'opérateur de translation de réseau  $\hat{T}_R$ , permettant de choisir comme états propres communs les orbitales de Bloch  $\psi_{nk}$ .

$$[\hat{H}, \hat{T}_R] = 0 \Rightarrow \psi_{nk}(r) = e^{i\Phi_n(k)} u_{nk}(r) e^{ikr}, \quad (1.89)$$

Où  $u_{nk}(r)$  a la périodicité de l'Hamiltonien. Il existe une phase arbitraire  $\Phi_n(k)$ , périodique dans l'espace réciproque, qui n'est pas assignée par l'équation de Schrödinger et que nous avons écrite explicitement. Nous obtenons une représentation de Wannier (non-unique) en utilisant n'importe une transformation unitaire de la forme  $\langle nk | R_n \rangle = e^{i\varphi_n(k) - ikR}$ .

$$| R_n \rangle = \frac{V}{(2\pi)^3} \int_{BZ} \sum_{m=1}^N U_{mn}^{(k)} | \psi_{mk} \rangle e^{-ikR} dk \quad (1.90)$$

Où  $U_{mn}$  est une matrice unitaire de dimension N. Alternativement, nous pouvons considérer cela comme un processus en deux étapes dans lequel on construit d'abord des orbitales de Bloch :

$$| \tilde{\psi}_{nk} \rangle = \sum_{m=1}^N U_{mn}^{(k)} | \psi_{mk} \rangle \quad (1.91)$$

Puis on construit la fonction de Wannier  $|w_n\rangle$  de la variété des états  $\tilde{\psi}_{nk}$ . Le mélange unitaire supplémentaire peut être facultatif dans le cas d'un ensemble de bandes discrètes qui ne se touchent nulle part dans la zone de Brillouin, mais il est obligatoire pour décrire un cas comme celui des quatre bandes occupées de silicium, où il y a des dégénérescences aux points de symétrie dans la zone de Brillouin. Une tentative de construire une seule fonction de Wannier à partir de la seule bande d'énergie la plus faible ou la plus élevée serait vouée à l'échec dans ce cas, en raison de la non-analyticité des fonctions de Bloch au voisinage des points de dégénérescence. Au lieu de cela, l'introduction des matrices unitaires  $U_{mn}^{(k)}$  permet la construction d'états  $\tilde{\psi}_{nk}$  qui sont partout des fonctions lisses de  $k$ . Dans ce cas, les fonctions de Wannier  $w_n(r-R) = |R_n\rangle$  peuvent être montrés qu'ils sont localisés : pour un  $R_i$  éloigné de  $R$ ,  $w_n(R_i - R)$  est une combinaison de termes comme  $\int_{BZ} u_{mk}(0) e^{ik(R_i - R)} dk$ , qui sont petits en raison du caractère rapidement variable du facteur exponentiel [72]. Plusieurs approches heuristiques ont été développées qui construisent des ensembles raisonnables de fonctions de Wannier, réduisant l'arbitraire dans l' $U_{mn}^{(k)}$  avec des considérations de symétrie et exigences d'analyticité [73, 74], ou employant explicitement des techniques de projection sur le sous-espace occupé couvert par les orbitales de Bloch [75, 76]. En contradiction avec ces approches, nous introduisons un critère de localisation bien défini, en choisissant la fonctionnelle :

$$\Omega = \sum_n [\langle 0n | r^2 | 0n \rangle - \langle 0n | r | 0n \rangle^2] = \sum_n [\langle r^2 \rangle_n - \bar{r}_n^2] \quad (1.92)$$

Comme mesure de la propagation des fonctions de Wannier. La somme s'étend sur les  $n$  fonctions  $|0n\rangle$ ;  $\langle r^2 \rangle_n$  et  $\bar{r}_n = \langle r \rangle_n$  sont les valeurs attendues  $\langle 0n | r^2 | 0n \rangle$  et  $\langle 0n | r | 0n \rangle$ , donnant un ensemble d'orbitales de Bloch  $|\psi_{mk}\rangle$ , le but est de trouver le choix de  $U_{mn}^{(k)}$  qui minimise  $d\Omega$  les valeurs de la fonctionnelle de localisation (1.92). Nous pouvons exprimer le gradient  $G = \frac{d\Omega}{dW}$  de la fonctionnelle de localisation par rapport à une rotation unitaire infinitésimale de notre ensemble d'orbitales de Bloch :

$$|u_{nk}\rangle \rightarrow |u_{nk}\rangle + \sum_m dW_{mn}^{(k)} |u_{mk}\rangle \quad (1.93)$$

où  $dW$  une matrice antiunitaire infinitésimale  $dW^\dagger = -dW$  telle que :

$$U_{mn}^{(k)} = \delta_{mn} + dW_{mn}^{(k)} \quad (1.94)$$

Ceci fournit une « équation de mouvement » pour l'évolution de  $U_{mn}^{(k)}$ , et de  $|R_n\rangle$  dérivée en (1.90), vers le minimum de  $\Omega$ ; par exemple, dans l'approche de la descente la plus raide, de petits pas finis dans la direction opposée au gradient diminuent la valeur de  $\Omega$ , jusqu'à un minimum est atteint. Les matrices unitaires sont ensuite utilisées pour construire les fonctions de Wannier via (1.90).

### 3.2 Représentation dans l'espace réel et réciproque

**Représentation dans l'espace réel** : Il y a plusieurs conséquences intéressantes découlant du choix du  $\Omega$  comme fonctionnelle de localisation, que nous résumons brièvement ici. Additionner et soustraire les composants hors diagonaux,

$\tilde{\Omega} = \sum_n \sum_{R_m \neq O_n} |\langle R_m | r | 0n \rangle|^2$  nous obtenons la décomposition :

$$\Omega = \Omega_I + \tilde{\Omega} = \Omega_I + \Omega_D + \Omega_{OD} \quad (1.95)$$

Avec  $\Omega_I, \tilde{\Omega}, \Omega_D$  et  $\Omega_{OD}$  sont exprimées comme suit :

$$\begin{aligned} \Omega_I &= \sum_n \left[ \langle R_m | r^2 | 0n \rangle - \sum_{R_m} |\langle R_m | r | O_n \rangle|^2 \right] \\ \tilde{\Omega} &= \sum_n \sum_{R_m \neq O_n} |\langle R_m | r | O_n \rangle|^2 \\ \Omega_D &= \sum_n \sum_{R_m \neq O} |\langle R_m | r | O_n \rangle|^2 \\ \Omega_{OD} &= \sum_{m \neq n} \sum_R |\langle R_m | r | O_n \rangle|^2 \end{aligned} \quad (1.96)$$

On peut montrer que chacune de ces grandeurs est définie positive (en particulier  $\Omega_I$ , voir [71]); de plus,  $\Omega_I$  est également invariant de jauge, c'est-à-dire qu'il est invariant sous toute transformation unitaire arbitraire (3) des orbitales de Bloch. La procédure de minimisation correspond donc  $\tilde{\Omega} = \Omega_D + \Omega_{OD}$ . Au minimum, les éléments  $|\langle R_m | r | O_n \rangle|^2$  sont aussi petits que possible, réalisant le meilleur compromis dans la diagonalisation simultanée, dans l'espace des bandes de Bloch considérées, des trois opérateurs de position  $x, y$  et  $z$  (qui ne commutent en général pas lorsqu'ils sont projetés dans cet espace).

**Représentation dans l'espace réciproque** : Comme le montre Blount [72], les éléments matriciels de l'opérateur position entre les fonctions de Wannier prennent la

forme

$$\langle R_n | r | O_m \rangle = i \frac{V}{(2\pi)^3} \int dk e^{ikR} \langle u_{nk} | \nabla_k | \rangle \quad (1.97)$$

et

$$\langle R_n | r^2 | O_m \rangle = -\frac{V}{(2\pi)^3} \int dk e^{ikR} \langle u_{nk} | \nabla_k^2 | \rangle \quad (1.98)$$

Ces expressions fournissent la connexion nécessaire avec notre formalisme de Bloch sous-jacent, puisqu'elles nous permettent d'exprimer la fonctionnelle de localisation  $\Omega$  en termes d'éléments de matrice de  $\nabla_k$  et  $\nabla_k^2$ . De plus, ils nous permettent de calculer les effets sur la localisation de toute transformation unitaire du  $|u_{nk}\rangle$  sans avoir à recalculer des produits scalaires coûteux (au moins lorsque des ensembles de base d'onde plane sont utilisés). Nous déterminons ainsi les orbitales de Bloch  $|u_{mk}\rangle$  sur un maillage régulier de k-points, et utiliserons les différences finies pour évaluer les dérivés ci-dessus.

Pour aller plus loin, nous faisons l'hypothèse tout au long de ce travail que la zone de Brillouin a été discrétisé en un maillage uniforme de Monkhorst-Pack, et les orbitales de Bloch déterminées sur ce maillage. Soit  $b$  un vecteur reliant un k-point à l'un de ses proches voisins, et soit  $Z$  le nombre de ces voisins à inclure dans la différence finie. Nous utilisons la formule de différences finies la plus simple possible pour  $\nabla_k$ , c'est-à-dire celle impliquant le plus petit  $Z$  possible. Lorsque le groupe de points du réseau de Bravais est cubique, il ne sera nécessaire d'inclure que la première couche de  $Z = 6, 8,$  ou  $12$  k-voisins pour les maillages cubiques simples, bcc ou fcc k-space, respectivement. Sinon, d'autres coquilles doivent être incluses jusqu'à ce qu'il soit possible de satisfaire la condition :

$$\sum_b w_b b_\alpha b_\beta = \delta_{\alpha\beta} \quad (1.99)$$

Par un choix approprié d'un poids  $w_b$  associé à chaque coque  $|b| = B$ . (Pour les trois types de mailles cubiques, l'équation (1.99) est satisfaite avec  $w_b = 3/Zb^2$  et une seule coque de 6, 8 ou 12 voisins ; même dans le pire des cas de symétrie minimale, seulement six paires de voisins ( $Z = 12$ ) sont nécessaires, car la liberté de choisir six poids permet de satisfaire les six conditions indépendantes constituant l'équation (1.99). Maintenant, si  $f(k)$  est une fonction lisse de  $k$ , son gradient peut être exprimé comme :

$$\nabla f(k) = \sum_b w_b b [f(k+b) - f(k)] \quad (1.100)$$

D'une manière similaire,

$$|\nabla f(k)|^2 = \sum_b w_b [f(k+b) - f(k)]^2 \quad (1.101)$$

Il devient maintenant simple de calculer les produits scalaires impliquant les dérivées de l'espace réciproque des équations. (1.97) et (1.98), puisque les seuls éléments nécessaires seront les éléments de matrice entre les orbitales de Bloch aux points  $k$  voisins.

$$M_{mn}^{(k,b)} = \langle u_{mk} | u_{n,k+b} \rangle \quad (1.102)$$

Les  $M_{mn}$  sont une quantité centrale dans notre formalisme, puisque nous exprimerons en leurs termes toutes les contributions à la fonctionnelle de localisation. Après quelques algèbres [71], nous pouvons obtenir les quantités pertinentes nécessaires pour calculer la fonctionnelle de propagation, que nous rapportons ici à partir du centre de la  $n^{\text{ème}}$  orbitale.

$$\bar{r}_n = -\frac{1}{N} \sum_{k,b} w_b \text{Im} \ln(M_{nn}^{(k,b)}) \quad (1.103)$$

à son second moment,

$$\langle r^2 \rangle_n = \frac{1}{N} \sum_{k,b} w_b \left\{ [1 - |M_{nn}^{(k,b)}|^2] + [\text{Im} \ln(M_{nn}^{(k,b)})]^2 \right\} \quad (1.104)$$

et les différents termes de la fonctionnelle de localisation,

$$\Omega_I = \frac{1}{N} \sum_{k,b} w_b \left( N_{bands} - \sum_{mn} |M_{mn}^{(k,b)}|^2 \right) \quad (1.105)$$

$$\Omega_{OD} = \frac{1}{N} \sum_{k,b} w_b \sum_{m \neq n} |M_{mn}^{(k,b)}|^2 \quad (1.106)$$

$$\Omega_D = \frac{1}{N} \sum_{k,b} w_b \sum_n (-\text{Im} \ln M_{nn}^{(k,b)} - b \bar{r}_n)^2 \quad (1.107)$$

À partir de celles-ci, on peut calculer l'évolution de la fonctionnelle de localisation en réponse à une transformation unitaire infinitésimale  $(k,b)$  des orbitales de Bloch en fonction des  $M_{mn}^{(k,b)}$ ; une fois ces gradients disponibles, il est aisé de construire une procédure mettant à jour les  $U_{mn}^{(k)}$  (et par conséquent les  $M_{mn}^{(k,b)}$ ) vers la localisation minimale.

### 3.3 Procédure de localisation

On considère maintenant le changement de premier ordre de la fonctionnelle d'écart  $\Omega$  résultant d'une transformation de jauge infinitésimale, donnée par  $U_{mn}^{(k)} = \delta_{mn} + dW_{mn}^{(k)}$  où  $dW$  est une matrice anti-unitaire infinitésimale  $dW^\dagger = -dW$  de sorte que  $|u_{nk}\rangle \rightarrow |u_{nk}\rangle + \sum_m dW_{mn}^{(k)} |u_{mk}\rangle$ . On cherche une expression pour  $d\Omega/dW_{mn}$  en utilisant la convention :

$$\left( \frac{d\Omega}{dW} \right)_{nm} = \frac{d\Omega}{dW_{mn}} \quad (1.108)$$

(notons l'inversion des indices) et introduisons  $A$  et  $S$  comme super-opérateurs  $A[B] = (B - B^\dagger)/2$  et  $S[B] = (B + B^\dagger)/2i$ .

$$q_n^{(k,b)} = \text{Im} \ln M_{nn}^{(k,b)} + b \cdot \bar{r}_n \quad (1.109)$$

$$R_{mn}^{(k,b)} = M_{mn}^{(k,b)} M_{nn}^{(k,b)*}, \tilde{R}_{mn}^{(k,b)} = \frac{M_{mn}^{(k,b)}}{M_{nn}^{(k,b)}}, T_{mn}^{(k,b)} = \tilde{R}_{mn}^{(k,b)} q_n^{(k,b)} \quad (1.110)$$

et se référant à Réf [71] pour les détails, on arrive à l'expression explicite du gradient de la fonctionnelle d'écart :

$$G^{(k)} = \frac{d\Omega}{dW^{(k)}} = 4 \sum_b w_b (A[R^{(k,b)}] - S[T^{(k,b)}]) \quad (1.111)$$

Afin de minimiser la fonctionnelle d'écart  $\Omega$  par les descentes les plus raides, nous effectuons de petites mises à jour des matrices unitaires, comme dans l'Eq. (1.94), en choisissant

$$dW^{(k)} = \epsilon \cdot G^{(k)} \quad (1.112)$$

où  $\epsilon$  est un infinitésimalement positif. On a alors, au premier ordre dans  $\epsilon$ ,

$$d\Omega = \sum_k \text{tr}[G^{(k)} dW^{(k)}] = -\epsilon \sum_k \|G^{(k)}\|^2 \quad (1.113)$$

En pratique, on prend un pas fini fixe  $\Delta W^{(k)}$ , et les fonctions d'onde sont alors mises à jour selon la matrice  $\exp[\Delta W^{(k)}]$ , qui est unitaire puisque  $\Delta W^{(k)}$  est antihermitienne. La matrice  $\exp[\Delta W^{(k)}]$  peut être directement construite à partir des valeurs propres et vecteurs de  $i\Delta W^{(k)}$ , soit une matrice hermitienne régulière. Des stratégies de minimisation plus efficaces doivent être utilisées lorsqu'il s'agit de grands systèmes ou de maillages de points  $k$  très fins (par exemple, minimisations de gradients conjugués). Il faut souligner que

l'évolution vers le minimum ne nécessite que la mise à jour relativement peu coûteuse des matrices unitaires, et non des fonctions d'onde. Nous commençons à partir d'un ensemble de références d'orbitales de Bloch  $|u_{nk}\rangle$  obtenu dans notre calcul des premiers principes, et calculons une fois pour toutes les :

$$M_{mn}^{(0)(k,b)} = \langle u_{mk}^{(0)} | u_{n,k+b}^{(0)} \rangle \quad (1.114)$$

On représente alors les  $|u_{nk}\rangle$  (et donc, indirectement, les fonctions de Wannier) en fonction des  $|u_{nk}^{(0)}\rangle$  et d'un ensemble de matrices unitaires  $U_{mn}^{(k)}$ ,

$$|u_{nk}\rangle = \sum_m U_{mn}^{(k)} |u_{mk}^{(0)}\rangle \quad (1.115)$$

On commence par tous les  $U_{mn}^{(k)}$  initialisés à  $\delta_{mn}$ . Ensuite, chaque étape de la procédure de descente la plus raide consiste à calculer  $\Delta W$  pour un petit pas dans la direction opposée à la pente, en mettant à jour les matrices unitaires selon :

$$U^{(k)} \rightarrow U^{(k)} \exp[\Delta W^{(K)}] \quad (1.116)$$

puis en calculant un nouvel ensemble de M matrices selon :

$$M^{(k,b)} = U^{(k)\dagger} M^{(0)(k,b)} U^{(k+b)} \quad (1.117)$$

Dans le cas le plus général, la fonctionnelle de localisation peut afficher des minima locaux « non-physiques » artificiels ; pour les éviter, nous préparons généralement un ensemble d'orbitales de Bloch de référence  $|u_{nk}^{(0)}\rangle$  par projection à partir d'un ensemble d'orbitales d'essai initiales  $g_n(\mathbf{r})$  correspondant à une estimation initiale  $g_n(\mathbf{r})$  pour les fonctions de Wannier. Les  $g_n(\mathbf{r})$  sont projetés sur la variété de Bloch au vecteur d'onde  $\mathbf{k}$ ,

$$|\Phi_{nk}\rangle = \sum_m |\Psi_{mk}\rangle \langle \Psi_{mk} | g_n \rangle \quad (1.118)$$

sont orthonormalisés via la transformation de Löwdin :

$$u_{nk}^{(0)}(\mathbf{r}) = e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \tilde{\Phi}_{nk}(\mathbf{r}) \quad (1.119)$$

(où  $S_{mn} = \langle \Phi_{mk} | \Phi_{nk} \rangle$ ), et finalement reconverties en fonctions périodiques cellulaires avec :

$$| \tilde{\Phi}^{nk} \rangle = \sum_m (S^{-1/2})_{mn} | \Phi_{mk} \rangle \quad (1.120)$$

D'où la procédure de minimisation se base sur cet ensemble d'orbitales de Bloch.

# *Couplage électron-phonon et transport électrique*

---

Dans le présent chapitre, nous abordons l'étude des phonons, quanta d'énergie générés par les vibrations du réseau atomique. Nous examinons également le couplage électron-phonon qui revêt une importance fondamentale dans divers phénomènes physiques des solides, tel qu'expliqué par l'hamiltonien de Fröhlich. Par ailleurs, une attention particulière est portée à l'équation de transport de Boltzmann et à la mobilité des porteurs de charges, étroitement liées aux grandeurs physiques associées à l'auto-énergie des phonons.

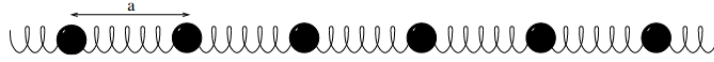
## *1 Théorie conventionnelle des vibrations du réseau*

La théorie des vibrations du réseau représente l'un des piliers fondamentaux de la physique moderne de l'état solide, et de nombreux succès remarquables dans ce domaine ont été rendus possibles grâce aux bases établies par cette théorie. Un large éventail de propriétés physiques des solides est tributaire de leur dynamique de réseau : spectres infrarouge, Raman et de diffraction des neutrons ; chaleurs spécifiques, dilatation thermique et conduction thermique ; les phénomènes associés à l'interaction électron-phonon tels que la résistivité des métaux, la supraconductivité et la variation en fonction de la température des spectres optiques figurent parmi ces derniers. En fait, leur compréhension en termes de phonons est considérée comme l'une des preuves les plus convaincantes que notre image quantique actuelle des solides est correcte. La théorie de base des vibrations de réseau remonte aux années 30 et le traité de Born et Huang (1954) [77] est toujours considéré aujourd'hui le manuel de référence dans ce domaine. Ces premières formulations concernaient principalement l'établissement des propriétés générales des matrices dynamiques,

telles que par exemple leur symétrie et/ou leurs propriétés analytiques, sans même tenir compte de leurs connexions avec les propriétés électroniques qui les déterminent réellement. Une étude systématique de ces connexions n'a été réalisée que dans les années 70 (De Cicco et Johnson 1969 [78], Pick, Cohen et Martin 1970 [79]). La relation entre les propriétés électroniques et les propriétés dynamiques du réseau d'un système est importante non seulement en tant que question de principe, mais aussi parce que ce n'est qu'en exploitant ces relations qu'il est possible de calculer la dynamique du réseau. L'état de l'art de la physique théorique de la matière condensée et de la science computationnelle des matériaux est tel qu'il est aujourd'hui possible de calculer des propriétés spécifiques de matériaux spécifiques (simples) en utilisant des techniques mécaniques quantiques *ab initio* dont la seule information d'entrée est la composition chimique des matériaux. Dans le cas spécifique des propriétés dynamiques du réseau, un grand nombre de calculs *ab initio* basés sur la théorie de la réponse linéaire des vibrations du réseau [78, 79] ont été rendus possibles au cours des dernières décennies par les réalisations de la DFT (Théorie de la fonctionnelle de la densité) [28], et par le développement de la DPFT (Théorie des perturbations de la fonctionnelle de la densité) ([41, 42]) qui est une méthode pour appliquer la DFT dans le cadre théorique général fourni par la DPFT. Grâce à ces avancées théoriques et algorithmiques, il est maintenant possible d'obtenir des dispersions précises de phonons sur une fine grille de vecteurs d'onde couvrant toute la zone de Brillouin, qui se comparent directement aux données de diffraction neutronique, et à partir desquelles plusieurs propriétés physiques du système (telles que capacité calorifique la fonction spectrale dans la seconde quantification, la dilatation thermique...) peuvent être examinées.

## 1.1 Matrice dynamique

Les phonons, provoqués par des vibrations du réseau cristallin, affectent tous les processus physiques dans les solides. Ils limitent la mobilité des électrons près de la température ambiante et affectent les propriétés optiques des matériaux cristallins. Les phonons acoustiques sont les principaux vecteurs de chaleur dans les isolants et les semi-conducteurs [80]. Les phonons de grande longueur d'onde donnent naissance à des ondes sonores, ce qui explique le nom de phonon qui provient du grec ancien. Semblables aux électrons, les phonons sont caractérisés par leur dispersion  $\omega(\mathbf{q})$ , où  $\omega$  est une fréquence angulaire et  $\mathbf{q}$  est un vecteur d'onde d'un phonon. Dans les semi-conducteurs massifs avec  $n$  atomes par cellule unitaire, il y a  $3n$  branches de dispersion de phonons pour chaque  $\mathbf{q}$ . Trois types de vibrations décrivent le mouvement de la cellule unitaire et forment trois



**Figure 2.1.** – Modèle de vibration dans un réseau monoatomique

branches de phonons acoustiques. Les autres modes  $3(n-1)$  décrivent le mouvement relatif des atomes à l'intérieur d'une cellule unitaire et forment les branches des phonons optiques. Les branches de polarisation acoustiques sont communément appelées acoustique longitudinale (LA) et acoustique transversale (TA). Dans le cas du graphène, les vibrations transversales hors du plan sont appelées phonons acoustiques d'axe z (ZA) [81]. Dans la limite des grandes longueurs d'onde, les phonons acoustiques dans les cristaux massifs ont une dispersion presque linéaire, qui peut être écrite comme  $\omega = V_S q$ , où  $V_S$  est la vitesse du son, tandis que les phonons optiques sont presque sans dispersion et ont une petite vitesse de groupe,  $V_G = d\omega/dq$ . Les phonons acoustiques sont les principaux vecteurs de chaleur dans le graphène [82], tandis que les phonons optiques sont utilisés pour déterminer le nombre de plans atomiques dans le graphène à quelques couches via la spectroscopie Raman. L'unicité du transport des phonons dans les matériaux bidimensionnels (2D) se traduit par des propriétés thermiques inhabituelles [83], qui peuvent être modifiées plus radicalement que dans les cristaux en états massifs correspondants.

## 1.2 Vibrations du réseau dans les métaux

### Chaîne mono-atomique :

Nous commençons avec un simple réseau unidimensionnel composé de  $N$  atomes identiques équidistants, chacun de masse  $m$ . Ceci est illustré dans fig(2.1). On note la position de chaque atome par  $x_n$ , avec  $n=1, \dots, N$ , à l'équilibre, les atomes siègent à :

$$x_n = na \quad (2.1)$$

Avec  $a$  c'est l'espace du réseau qui est périodique dans ce cas.

Le potentiel qui maintient les atomes en place prend la forme  $\sum_n V(x_n - x_{n-1})$ . Pour de petites déviations par rapport à l'équilibre, un potentiel générique ressemble toujours à un oscillateur harmonique. L'écart par rapport à l'équilibre pour le  $n$ -ème atome est donné par :

$$u_n(t) = x_n(t) - na \quad (2.2)$$

L'hamiltonien régissant la dynamique est alors un ensemble d'oscillateurs harmoniques couplés :

$$H = \sum_n \frac{p_n^2}{2m} + \frac{\lambda}{2} \sum_n (u_n - u_{n-1})^2 \quad (2.3)$$

Avec  $p_n = m\dot{u}_n$  "quantité de mouvement" et  $\lambda$  est la constante du ressort. (Il ne doit pas être confondu avec la longueur d'onde), les équations de mouvement résultantes sont :

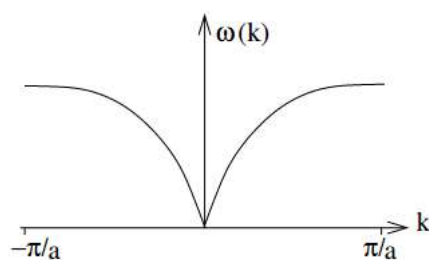
$$m\ddot{u}_n = -\lambda(2u_n - u_{n-1} - u_{n+1}) \quad (2.4)$$

Pour résoudre cette équation, nous devons stipuler des conditions aux limites. Le plus simple est d'imposer des conditions aux limites périodiques, s'étendant sur  $n \in \mathbb{Z}$  et nécessitant  $u_{n+N} = u_n$ . Pour  $N \gg 1$  ce qui est notre intérêt, les autres conditions aux limites ne changent pas qualitativement la physique. On peut alors écrire la solution de (2.4) sous la forme :

$$u_n = Ae^{-i\omega t - ikna} \quad (2.5)$$

Comme l'équation est linéaire, nous pouvons toujours prendre des parties réelles et imaginaires de cette solution. De plus, la linéarité garantit que l'amplitude globale  $A$  restera arbitraire. Les propriétés du réseau imposent des restrictions sur les valeurs autorisées de  $k$ . Remarquons tout d'abord que la solution est invariante sous  $k \rightarrow k + 2\pi/a$ . Cela signifie que nous pouvons restreindre  $k$  à se situer dans la première zone de Brillouin,  $k \in \left[-\frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{a}\right]$ . Ensuite, les conditions aux limites périodiques  $u_{N+1} = u_1$  nécessitent que  $k$  prenne des valeurs  $k = \frac{2\pi}{Na}l$  avec ( $l = -\frac{N}{2}, \dots, \frac{N}{2}$ ) où, pour nous faciliter un peu la vie, nous supposons que  $N$  est pair. Nous voyons que, comme dans les sections précédentes, la structure à courte distance du réseau détermine la plage de  $k$ . Pendant ce temps, la taille macroscopique du réseau détermine la structure à courte distance de  $k$ . Ceci, bien sûr, est l'essence de la transformée de Fourier. Avant de poursuivre, il convient de mentionner que le nombre d'onde minimum  $k = 2\pi/Na$  a été quelque chose dont nous avons besoin lors de la discussion du modèle de Debye des phonons dans les cours de physique statistique. Notre tâche finale est de déterminer la fréquence  $\omega$  en termes de  $k$ . En remplaçant l'ansatz dans la formule (2.4), nous avons :

$$m\omega^2 = \lambda(2 - e^{ika} - e^{-ika}) = 4\lambda \sin^2\left(\frac{ka}{2}\right) \quad (2.6)$$



**Figure 2.2.** – Parité de la branche phononique au centre de la zone de Brillouin.

Nous trouvons la relation de dispersion

$$\omega = 2\sqrt{\frac{\lambda}{m}} \left| \sin\left(\frac{ka}{2}\right) \right| \quad (2.7)$$

Cette relation de dispersion est esquissée Figure (2.2), avec  $k$  allant sur la première zone de Brillouin. De nombreux aspects de la discussion ci-dessus sont familiers à partir de la discussion des électrons dans le modèle de liaison forte. Dans les deux cas, on aboutit à une relation de dispersion sur la zone de Brillouin. Mais il y a des différences importantes. En particulier, aux petites valeurs de  $k$ , la relation de dispersion des phonons est linéaire  $\omega \approx \sqrt{\frac{\lambda}{m}}ak$ . Ceci est en contraste avec la propagation des électrons où nous obtenons la relation de dispersion pour une particule massive non-relativiste. Au lieu de cela, la relation de dispersion pour les phonons rappelle davantage la relation de dispersion relativiste sans masse pour la lumière. Pour les phonons, les ondulations se déplacent avec la vitesse :

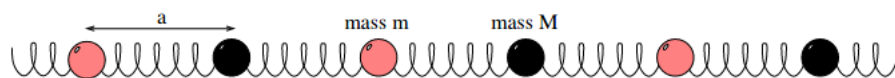
$$c_s = \sqrt{\frac{\lambda}{m}}a \quad (2.8)$$

C'est la vitesse de propagation sonore dans un matériau.

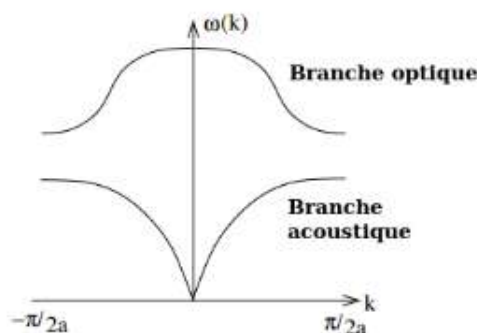
### Chaîne di-atomique :

Considérons maintenant une chaîne linéaire d'atomes, constituée d'atomes alternés de différents types. Les atomes sur les sites pairs ont une masse  $m$  ; ceux sur les sites impairs ont une masse  $M$ . Pour simplifier, nous prendrons les forces de rappel entre ces atomes pour être les mêmes. Les équations du mouvement sont :

$$\begin{aligned} m\ddot{u}_{2n} &= -\lambda(2u_{2n} - u_{2n-1} - u_{2n+1}) \\ M\ddot{u}_{2n+1} &= -\lambda(2u_{2n+1} - u_{2n} - u_{2n+2}) \end{aligned}$$



**Figure 2.3.** – Modèle de vibration d'un élément diatomique



**Figure 2.4.** – Branches de phonons acoustiques et optiques

On propose  $u_{2n} = Ae^{-i\omega t - 2ikna}$  et  $u_{2n+1} = Be^{-i\omega t - 2ikna}$ . Notons que ces solutions sont maintenant invariantes par  $k \rightarrow k + \pi/a$ . Cela traduit le fait que, si l'on tient compte de l'identité des atomes, la périodicité du réseau est doublée. En conséquence, la zone de Brillouin est divisée par deux et  $k$  se situe maintenant dans la gamme  $k \in \left[-\frac{\pi}{2a}, \frac{\pi}{2a}\right]$ . En branchant notre ansatz sur les deux équations du mouvement, nous trouvons une relation entre les deux amplitudes  $A$  et  $B$ ,

$$\omega^2 \begin{pmatrix} m & 0 \\ 0 & M \end{pmatrix} \begin{pmatrix} A \\ B \end{pmatrix} = \lambda \begin{pmatrix} 2 & -(1 + e^{-2ika}) \\ -(1 + e^{2ika}) & 2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} A \\ B \end{pmatrix}$$

Ceci est considéré comme une équation aux valeurs propres. La fréquence  $\omega$  est déterminé en termes de nombre d'onde  $k$  en exigeant que le déterminant approprié s'annule. Cette fois, nous constatons qu'il existe deux fréquences pour chaque vecteur d'onde, données par :

$$\omega_{\pm}^2 = \frac{\lambda}{mM} [m + M \pm \sqrt{(m - M)^2 + 4mM + mM \cos^2(ka)}] \quad (2.9)$$

La relation de dispersion résultante est esquissée sur la figure (2.4) dans la première zone de Brillouin. À noter qu'il y a un trou dans le spectre à la limite de la zone de Brillouin,

$k = \pm\pi/2a$  donné par :

$$\Delta E = \hbar(\omega_+ - \omega_-)\hbar\sqrt{2\lambda} \left| \frac{1}{\sqrt{m}} - \frac{1}{\sqrt{M}} \right| \quad (2.10)$$

Pour  $m=M$ , l'écart se referme et on produit la relation de dispersion précédente, maintenant tracée sur la moitié de la zone de Brillouin originale. les fréquences situées en bas  $\omega_-$  sont appelées les branches acoustiques et ceux au-dessus les branches optiques. Pour comprendre d'où viennent ces noms, il faut regarder d'un peu plus près l'origine physique de ces deux branches. Cela vient de l'étude des vecteurs propres qui nous renseigne sur les amplitudes relatives des deux types d'atomes.

C'est plus simple à faire dans la limite  $k \rightarrow 0$  dans laquelle la branche acoustique  $\omega_- = 0$  et associé au vecteur propre :

$$\begin{pmatrix} A \\ B \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix} \quad (2.11)$$

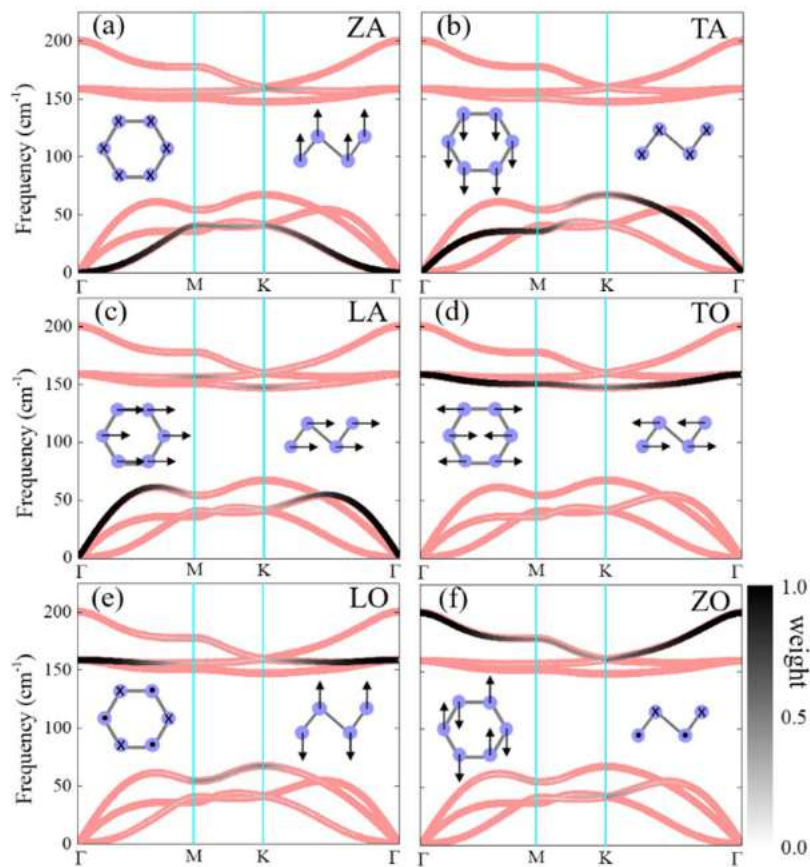
Les atomes se déplacent en phase dans la branche acoustique. Pendant ce temps, dans la branche optique, nous avons  $\omega_+^2 = 2\lambda(M^{-1} + m^{-1})$  avec le vecteur propre :

$$\begin{pmatrix} A \\ B \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} M \\ -m \end{pmatrix} \quad (2.12)$$

Dans la branche optique, les atomes se déphasent. Maintenant, nous pouvons expliquer le nom. Souvent, dans un réseau, différents sites contiennent des ions de charges alternées : disons, + sur des sites pairs et - sur des sites impairs. Mais des charges alternatives oscillant hors phase créent un dipôle électrique de fréquence  $\omega_+(k)$  Cela signifie que ces vibrations du réseau peuvent émettre ou absorber de la lumière. C'est la raison pour laquelle ils sont appelés phonons « optiques ».

### 1.3 Modes de phonons

En ce qui concerne les phonons dans les matériaux bi-dimensionnels, prenons l'exemple du 2D Sb ( $\beta$ -antimonène) [84], Il a une structure hexagonale déformée avec 2 atomes par cellule, comme le montre la figure (2.5). La dispersion des phonons et les vecteurs propres sont calculés à partir des premiers principes basés sur la théorie de la fonctionnelle de perturbation.



**Figure 2.5.** – Distributions des six modes phonon/vibration de base de l'antimoine 2D : acoustique hors plan (ZA)(a), TA(b), LA(c), optique transversale(TO)(d), optique longitudinale(LO) (e) et modes optiques hors plan (ZO)(f), superposés à la dispersion des phonons (rouge). Les poids des modes de base sur le phonon sont indiqués par la noirceur et la taille des points. Les encarts montrent les vibrations n modèles des six modes de base, avec une vue de dessus à gauche et une vue latérale à droite.

En examinant les caractéristiques de vibration des phonons par rapport à  $q$  près du point, nous identifions 6 BM (Basic modes) : 3 acoustiques dont : hors plan (ZA), transversal TA, longitudinal LA, et 3 optiques transversal (TO), longitudinal (LO) et optique hors plan (ZO). Alors pour un phonon donné, les poids des BM sur le type de vibration, sont visualisés par les cartes de couleurs de la figure (2.5). Ces figures montrent que les phonons proches du point ne comprennent qu'un seul BM (comme prévu), cependant, la plupart des autres phonons, en particulier ceux autour des limites et des coins de la BZ, sont un mélange de différents BM. En d'autres termes, les BM sont localisés sur une seule branche près du point, alors qu'ils sont répartis sur plusieurs branches dans d'autres régions. Il est intéressant de constater que bien qu'il existe un écart d'énergie des phonons ( $\sim 10$  meV) entre les branches basse énergie et les branches haute énergie, cela n'empêche pas le mélange des BM. En revanche, les méthodes conventionnelles classent chaque phonon dans l'un des BM.

Il convient de noter que dans la méthode de continuité, les phonons TA approchant le point  $\Gamma$  de la ligne K- $\Gamma$  ont une énergie plus élevée que les phonons LA, ce qui contredit leur ordre sur la ligne  $\Gamma$ -M. Ceci est incorrect car près du point  $\Gamma$ , l'ordre d'énergie entre les phonons TA et LA avec le même vecteur d'onde doit être fixe, quelle que soit la direction du vecteur d'onde.

Les poids obtenus à partir cette méthode peuvent être utilisés pour décomposer les propriétés relatives aux phonons. Ici, [84] le taux de diffusion des électrons dans Sb 2D comme exemple. Il existe un grand intérêt pour la découverte de semi-conducteurs 2D à haute mobilité pour l'électronique de nouvelle génération, et 2D Sb s'est avéré expérimentalement être un candidat prometteur [85], alors que ses facteurs, gouvernant la mobilité restent flous. La mobilité des porteurs est affectée par de nombreux mécanismes de diffusion, et la diffusion par les phonons définit la mobilité intrinsèque.

## 2 Hamiltonien du couplage électron-phonon

L'interaction électron-phonon est, avec l'interaction de Coulomb, l'une des interactions fondamentales des quasi-particules dans les solides. Elle joue un rôle important pour une variété de phénomènes physiques. En particulier dans les métaux, les excitations électroniques à basse énergie sont fortement modifiées par le couplage aux vibrations du réseau, ce qui influence, par exemple, leur transport et leurs propriétés thermodynamiques. Le couplage électron-phonon (EPC) fournit également de manière fondamentale une interac-

tion électron-électron attrayante, qui est toujours présente et, dans de nombreux métaux, est à l'origine de l'appariement électronique sous-jacent au phénomène quantique macroscopique de supraconductivité.

## 2.1 Vertex électron-phonon

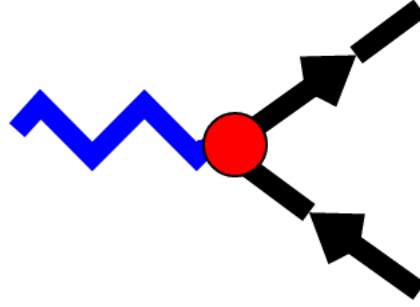
Le processus d'ordre le plus bas impliquant l'interaction électron-phonon est la diffusion d'un seul électron par la création ou l'annihilation simultanée d'un seul phonon, comme le montre schématiquement la figure (2.6). La probabilité du processus de diffusion est appelée le vertex électron-phonon  $g$ . Nous allons brièvement esquisser sa dérivation à partir de bases assez générales. Pour plus de détails, on peut se référer au livre de Grimvall [85]. En raison du grand rapport de la masse ionique et électronique, la dynamique des ions et des électrons peut être systématiquement élargie en fonction du petit paramètre  $\kappa = (m/M)^{1/4}$ , ce qui se traduit par un découplage partiel [86, 87]. À l'ordre plus bas en  $\kappa$ , appelé approximation adiabatique ou Born-Oppenheimer, la fonction d'onde totale du système couplé électron-ion peut être écrite comme un produit  $\psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \chi(\mathbf{R})\psi(\mathbf{r}; \mathbf{R})$ , où  $\mathbf{r}$  et  $\mathbf{R}$  désignent les ensembles de coordonnées d'électrons et d'ions, respectivement. La fonction d'onde électronique obéit à l'équation :

$$[T_e + V_{ee} + H_{e-i}(\mathbf{R})]\psi_n(\mathbf{r}; \mathbf{R}) = E_n(\mathbf{R})\psi_n(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \quad (2.13)$$

où  $T_e$  et  $V_{ee}$  désignent respectivement l'énergie cinétique et l'interaction coulombienne du système électronique. (2.13) dépend paramétriquement des positions ioniques  $\mathbf{R}$  via l'interaction électron-ion  $H_{e-i}$ . Le vertex électron-phonon apparaît au premier ordre au-delà de l'approximation adiabatique. On peut montrer qu'il induit des éléments de matrice hors diagonale parmi les états propres électroniques  $\psi_n$  et à la forme :

$$\langle n | \delta_R V | n' \rangle. \quad (2.14)$$

L'opérateur  $\delta_R V$  représente la variation linéaire du potentiel ressenti par les électrons lors du déplacement d'un atome de sa position de repos :  $\mathbf{R} = \mathbf{R}_0 + \mathbf{u}$ . Si le potentiel  $V$  est tout juste le potentiel électron-ion  $V^0$ , alors  $\delta_R V = \mathbf{u} \cdot \nabla V^0 |_{\mathbf{R}_0}$ . (2.14) représente le sommet fondamental. Or, dans les solides, et en particulier dans les métaux, le potentiel électron-ion fondamental est masqué par les autres électrons. Le criblage modifie également le vertex de manière significative. Dans la théorie de la réponse linéaire, cet opérateur prend



**Figure 2.6.** – Représentation schématique du processus de base de diffusion électron-phonon. Les lignes noires représentent les électrons, la ligne bleue en zigzag un phonon et le cercle rouge le vertex.

la forme :

$$\delta_R V = u \cdot \epsilon^{-1} \nabla V^0 |_{R_0} \quad (2.15)$$

où  $\epsilon^{-1}$  est la matrice diélectrique inverse [88], qui est une mesure du blindage. Notez que dans Eq (2.15), l'opérateur de projection ne commute pas avec l'opération de gradient, et ne peut donc pas être écrit en termes de gradient d'un potentiel projeté.

Hamiltonien de *fröhlich* :

Nous visons maintenant à développer un traitement perturbatif systématique de l'influence mutuelle des sous-systèmes électroniques et phononiques dans un solide. De ce fait, la question se pose de savoir quelles sont les quasi-particules sans interaction appropriées pour commencer. La bonne réponse nécessite de connaître la solution dans une certaine mesure. Comme nous le verrons, les états électroniques sont significativement influencés par les vibrations du réseau, principalement à proximité immédiate de l'énergie de Fermi. Il convient donc de partir d'électrons se déplaçant dans le potentiel statique d'un réseau ionique rigide, sans aucune renormalisation par les vibrations du réseau. En revanche, les vibrations du réseau ionique seraient un mauvais point de départ, car elles sont fortement altérées par l'écrantage des électrons. Ce criblage doit être intégré à la description des vibrations du réseau harmonique qui définit les phonons non interagissants.

$$H = H_e + H_{ph} + H_{e-ph}. \quad (2.16)$$

Ici, le système d'électrons est décrit par des quasi-particules sans interaction avec dispersion  $\varepsilon_k$ . Ces quasi-particules sont considérées comme les solutions stationnaires d'électrons de bande dans un réseau périodique parfait, et incluent déjà la renormalisation de l'interaction de Coulomb.

$$H_e = \sum_{k\nu\sigma} \varepsilon_{k\nu} c_{k\nu\sigma}^\dagger c_{k\nu\sigma}. \quad (2.17)$$

Ici  $c_{k\nu\sigma}$  ( $c_{k\nu\sigma}^\dagger$ ) sont les opérateurs d'annihilation (création) pour un état électronique avec le moment  $k$ , indice de bande  $\nu$ , spin  $\sigma$  et énergie de bande  $\varepsilon_{k\nu}$ . L'hamiltonien de réseau est exprimé en termes de vibrations harmoniques quantifiées et représente des phonons sans interaction.

$$H_{ph} = \sum_{qj} \omega_{qj} (b_{qj}^\dagger b_{qj} + \frac{1}{2}), \quad (2.18)$$

où  $b_{qj}$  ( $b_{qj}^\dagger$ ) sont les opérateurs d'annihilation (création) pour un phonon d'impulsion  $q$ , d'indice de branche  $j$  et d'énergie  $\omega_{qj}$ . Les phonons sont les quanta des vibrations en mode normal. L'opérateur des déplacements d'atomes est exprimé en termes de d'opérateurs de phonons par :

$$u_{ls\alpha} = e^{iqR_{ls}^0} \frac{1}{\sqrt{N_q}} \sum_{qj} A_{s\alpha}^{qj} (b_{qj} + b_{-qj}^\dagger); A_{s\alpha}^{qj} = \frac{\eta_{s\alpha}(qj)}{\sqrt{2M_s\omega_{qj}}} \quad (2.19)$$

Les atomes sont caractérisés par deux indices désignant la cellule unitaire ( $l$ ) et les atomes à l'intérieur d'une cellule unitaire ( $s$ ), respectivement, avec  $M_s$  la masse d'atome correspondante.  $\alpha$  désigne les indices cartésiens et  $\eta_{s\alpha}(qj)$  est le vecteur propre du mode normal  $qj$ . Le nombre de points dans la sommation sur  $q$  est  $N_q$ . Le troisième terme décrit le couplage d'ordre le plus bas entre les électrons et les phonons dérivé de l'Eq. (2.15). En utilisant la relation (2.19) il a la forme :

$$H_{e-ph} = \sum_{k\nu\nu'\sigma} \sum_{qj} g_{k+q\nu',q\nu}^{qj} c_{k+q\nu'\sigma}^\dagger c_{k\nu\sigma} (b_{qj} + b_{-qj}^\dagger). \quad (2.20)$$

$g_{k+q\nu',q\nu}^{qj}$  est l'élément de matrice électron-phonon et décrit l'amplitude de probabilité pour la diffusion d'un électron d'impulsion  $k$  de la bande  $\nu$  à un état d'impulsion  $k+q$  dans la bande  $\nu'$  sous l'absorption (émission) simultanée d'un phonon avec quantité de mouvement  $q(-q)$  et indice de branche  $j$ .

$$g_{k+q\nu',q\nu}^{qj} = \sum_{s\alpha} A_{s\alpha}^{qj} \langle k+q\nu'\sigma | \delta_{s\alpha}^q V | k\nu\sigma \rangle \quad (2.21)$$

Là encore, la variation de premier ordre filtrée entre dans les éléments de la matrice. Ils sont indépendants du spin pour les états fondamentaux non magnétiques. Cette forme générale de l'hamiltonien de *Fröhlich* sera le point de départ de la perturbation à plusieurs corps décrite dans les sections suivantes. Pour simplifier le traitement, nous utiliserons une notation compacte combinant impulsion et indice de bande/branche en un seul symbole :  $k = (k\nu)$ ,  $k' = (k'\nu')$  et  $q = (qj)$ . Les éléments de la matrice EPC sont alors notés :

$$g_{k',k}^q = g_{k'\nu',k\nu}^{qj} \delta_{k',k+q}, \quad (2.22)$$

qui prend implicitement en compte la conservation de la quantité de mouvement.

## 2.2 Fonctions de Green et auto énergie des électrons

Dans cette section, nous discuterons des effets de l'interaction électron-phonon dans l'état normal d'un métal. Cela sera fait en utilisant des techniques de perturbation à plusieurs corps [89–91]. L'accent sera mis sur la renormalisation des quasi-particules électroniques et phononiques, qui fournit des moyens d'obtenir expérimentalement des informations sur la force de couplage. Cela préparera le terrain pour la discussion de la supraconductivité médiée par les phonons dans le chapitre suivant. Le traitement suivant est basé sur l'Hamiltonien de *Fröhlich* (2.16), où  $H_0 = H_e + H_{ph}$  désigne l'Hamiltonien des quasi-particules non perturbées et la perturbation  $H_{e-ph}$  est linéaire dans le couplage électron-phonon. Nous allons travailler avec les fonctions de Green en temps imaginaire,

$$G(k, \tau) = -\langle T_\tau c_{k\sigma}(\tau) c_{k\sigma}^\dagger(0) \rangle \quad (2.23)$$

pour les quasi-particules fermioniques, où les opérateurs de champ sont donnés dans une image de Heisenberg en utilisant un temps imaginaire  $-i\tau$ ,  $c_{k\sigma}(\tau) = e^{H\tau} c_{k\sigma} e^{-H\tau}$  avec  $-\beta < \tau < \beta$ ,  $\beta = 1/T$ . L'opérateur de Wick  $T_\tau$  réordonne les opérateurs pour augmenter  $\tau$  de droite à gauche. Pour les quasi-particules bosoniques, la fonction de Green des opérateurs de déplacement est définie comme :

$$U_{s\alpha, s'\alpha'}(q, \tau) = -\langle T_\tau u_{qs\alpha}(\tau) u_{-qs'\alpha'}(0) \rangle = \sum_j A_{s\alpha}^{qj} A_{s'\alpha'}^{-qj} D(qj, \tau), \quad (2.24)$$

où  $D$  désigne la fonction de Green du phonon ( $q = (qj)$ ).

$$D(q, \tau) = -\langle T_\tau (b_q(\tau) + b_{-q}^\dagger(\tau))(b_{-q}(0) + b_q^\dagger(0)) \rangle \quad (2.25)$$

$G(k, \tau)$  et  $D(q, \tau)$  peuvent être définies comme des fonctions périodiques dans  $\tau$  avec des propriétés de symétrie  $G(k, \tau + \beta) = -G(k, \tau)$  et  $D(k, \tau + \beta) = D(k, \tau)$ , respectivement. Leurs transformées de Fourier sont données par :

$$G(k, i\omega_n) = \frac{1}{2} \int_{-\beta}^{\beta} d\tau e^{i\omega_n \tau} G(k, \tau) \quad (2.26)$$

$$D(q, i\nu_m) = \frac{1}{2} \int_{-\beta}^{\beta} d\tau e^{i\nu_m \tau} D(q, \tau) \quad (2.27)$$

où  $\omega_n = (2n + 1)\pi T$ ,  $\nu_m = 2m\pi T$ , avec  $n, m$  valeurs entières, dénotent respectivement les fréquences fermioniques et bosoniques de Matsubara. Deux autres simplifications ont été supposées : (i) la fonction de Green électronique peut être supprimée ; (ii) la perturbation  $H_{e-ph}$  ne mélange pas différentes bandes électroniques ou modes phononiques, de sorte que les fonctions de Green en interaction peuvent toujours être représentées par un seul indice de bande/mode. Les fonctions de Green de l'hamiltonien non perturbé  $H_0 = H_e + H_{ph}$  sont :

$$G_0(k, i\omega_n) = \frac{1}{i\omega_n - \varepsilon_k} \quad (2.28)$$

$$D_0(q, i\nu_m) = \frac{1}{i\nu_m - \omega_q} - \frac{1}{i\nu_m + \omega_q} \quad (2.29)$$

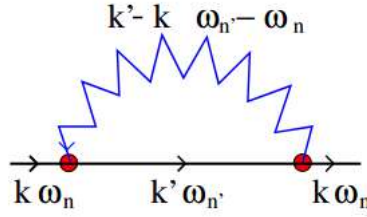
Les énergies électroniques sont mesurées par rapport au potentiel chimique. En appliquant la théorie des perturbations à plusieurs corps à l'Hamiltonien de *Fröhlich*, les fonctions de Green en interaction sont exprimées par une série infinie de diagrammes de Feynman contenant les fonctions de Green fondamentales et un nombre croissant de sommets électron-phonon. La reprise partielle conduit aux équations de Dyson :

$$G(k, i\omega_n)^{-1} = G_0(k, i\omega_n)^{-1} - \Sigma(k, i\omega_n) \quad (2.30)$$

Et

$$D(q, i\nu_m)^{-1} = G_0(q, i\nu_m)^{-1} - \Pi(q, i\nu_m), \quad (2.31)$$

qui relie les fonctions de Green fondamentales et renormalisées via l'énergie propre de l'électron et du phonon,  $\Sigma$  et  $\Pi$ , respectivement. Les auto-énergies sont définies comme la somme de tous les diagrammes de Feynman irréductibles à une particule, c'est-à-dire



**Figure 2.7.** – Représentation schématique de la contribution d'ordre le plus bas à l'énergie propre des électrons du couplage électron-phonon. Les lignes bleues en zigzag et noires représentent respectivement les propagateurs de phonons et d'électrons.

comme la somme de tous les diagrammes de Feynman, qui ne peuvent pas être séparés en deux graphiques distincts en coupant une seule ligne d'électron ou de phonon. Dans ce qui suit, nous discuterons plus en détail des contributions les plus importantes aux auto-énergies. Le diagramme d'ordre le plus bas de l'énergie propre des électrons représente l'échange virtuel d'un phonon, comme illustré à la Fig (2.7).

$$\Sigma_{ep}(k, i\omega_n) = \frac{-1}{\beta} \sum_{n'} \frac{1}{N_q} \sum_{k', q} g_{k', k}^q G_0(k', i\omega_{n'}) (g_{k', k}^q)^* D_0(q, i\omega_{n'} - i\omega). \quad (2.32)$$

Après avoir effectué la somme de Matsubara sur  $\omega_{n'}$ , on obtient :

$$\Sigma_{ep}(k, i\omega_n) = \frac{1}{N_q} \sum_{k', q} |g_q^{k', k}|^2 \left( \frac{b(\omega_q) + f(\varepsilon_{k'})}{i\omega_n + \omega_q - \varepsilon_{k'}} + \frac{b(\omega_q) + 1 - f(\varepsilon_{k'})}{i\omega_n - \omega_q - \varepsilon_{k'}} \right). \quad (2.33)$$

$\Sigma_{ep}$  dépend de la température  $T$  via les fonctions de distribution de Fermi et de Bose, respectivement  $f(\varepsilon) = (e^{\varepsilon/T} + 1)^{-1}$  et  $b(\omega) = (e^{\omega/T} - 1)^{-1}$ . Pour discuter de la renormalisation des quasi-particules, on considère la fonction de Green retardée, qui est obtenue par continuation analytique vers l'axe réel via  $i\omega_n \rightarrow \varepsilon + i\delta$  avec un  $\delta$  positif infinitésimal. Elle est reliée à la suite analytique de l'auto-énergie via l'équation de Dyson :

$$G(k, \varepsilon) = (\varepsilon - \varepsilon_k - \Sigma(k, \varepsilon))^{-1} \quad (2.34)$$

Si l'énergie propre est suffisamment petite, la fonction spectrale  $A_k(\varepsilon) = -ImG(k, \varepsilon + i\delta)$  consiste en un pic bien défini à une énergie de quasi-particule décalée déterminée par la partie réelle de  $\Sigma$ .

$$\bar{\varepsilon}_k = \varepsilon_k + Re\Sigma(k, \varepsilon_k). \quad (2.35)$$

La quasi-particule acquiert une durée de vie finie conduisant à une largeur de raie (pleine largeur à mi-hauteur).

$$\Gamma_k = -2\text{Im}\Sigma(k, \varepsilon_k), \quad (2.36)$$

est déterminé par la partie imaginaire. Il est simple d'effectuer le prolongement analytique de  $\Sigma_{ep}(k, i\omega_n \rightarrow \varepsilon + i\delta)$  sous la forme donnée dans l'Eq.(2.33) et de dériver l'expression de la partie imaginaire.

$$\text{Im}\Sigma_{ep}(k, \varepsilon) = -\pi \frac{1}{N_q} \sum_{k',q} |g_{k',k}^q|^2 (\delta(\varepsilon - \varepsilon_{k'} + \omega_q)(b(\omega_q) + f(\varepsilon_{k'})) + \delta(\varepsilon - \varepsilon_{k'} - \omega_q)(b(\omega_q) + 1 - f(\varepsilon_{k'}))) \quad (2.37)$$

Cela peut être réécrit en introduisant deux fonctions spectrales.

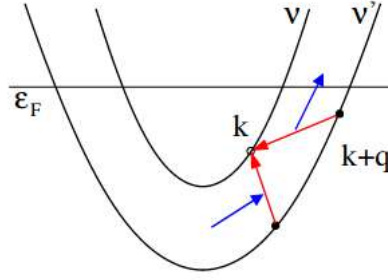
$$\alpha^2 F_k^\pm(\varepsilon, \omega) = \sum_q \frac{1}{N_q} \delta(\omega - \omega_q) \sum_{k'} |g_{k',k}^q|^2 \delta(\varepsilon - \varepsilon_{k'} \pm \omega). \quad (2.38)$$

Ils dépendent de l'état électronique via le vertex EPC. La partie imaginaire peut alors être présentée sous la forme :

$$\text{Im} \sum_{ep} (k, \varepsilon) = -\pi \int_0^\infty d\omega (\alpha^2 F + k(\varepsilon, \omega)[b(\omega) + f(\omega + \varepsilon)] + \alpha^2 F - k(\varepsilon, \omega)[b(\omega) + f(\omega - \varepsilon)]). \quad (2.39)$$

L'interprétation physique de cette expression est la suivante. Lorsqu'un trou de quasi-particule est créé à un état  $k$  ( $\varepsilon < \varepsilon_F$ ), les électrons peuvent se disperser à partir d'états avec des énergies plus élevées ou plus basses, respectivement, voir Fig.(2.8). Par conservation d'énergie, le premier processus implique une émission simultanée d'un phonon, tandis que le second est lié à l'absorption d'un phonon. La probabilité est décrite par  $\alpha^2 F_k^-$  et  $\alpha^2 F_k^+$ , respectivement, pondérée par les fonctions de distribution bosonique et fermionique appropriées. Les deux processus fournissent des canaux de diffusion contribuant de manière additive à la largeur de raie (durée de vie inverse) de la quasi-particule. Une description similaire est valable lorsqu'une quasi-particule (électron) est créée à des énergies supérieures au niveau de Fermi. Très souvent, une simplification est effectuée, appelée approximation quasi-élastique. Étant donné que l'échelle d'énergie électronique est généralement beaucoup plus grande que les énergies des phonons, les différences entre les spectres d'émission et d'absorption sont plutôt faibles, et il est bien justifié d'ignorer l'énergie des phonons  $\omega_q$  dans la fonction  $\delta$  de (2.38), de sorte que  $\alpha^2 F^\pm \approx \alpha^2 F_k$  avec :

$$\alpha^2 F_k(\varepsilon, \omega) = \frac{1}{N_q} \sum_q \delta(\omega - \omega_q) \sum_{k'} |g_{k',k}^q|^2 \delta(\varepsilon - \varepsilon_{k'}). \quad (2.40)$$



**Figure 2.8.** – Illustration des processus de diffusion contribuant à l'auto-énergie d'une quasi-particule de trou d'impulsion  $k$  et d'indice de bande  $\nu$ . Les électrons (lignes rouges) peuvent se disperser virtuellement à partir d'états avec des énergies supérieures ou inférieures sous émission ou absorption simultanée d'un phonon (lignes bleues), respectivement.

L'auto-énergie se simplifie alors en,

$$Im\Sigma_{ep}(k, \varepsilon) = -\pi \int_0^{\infty} d\omega (\alpha^2 F_k(\varepsilon, \omega) [2b(\omega) + f(\omega + \varepsilon) + f(\omega - \varepsilon)]) \quad (2.41)$$

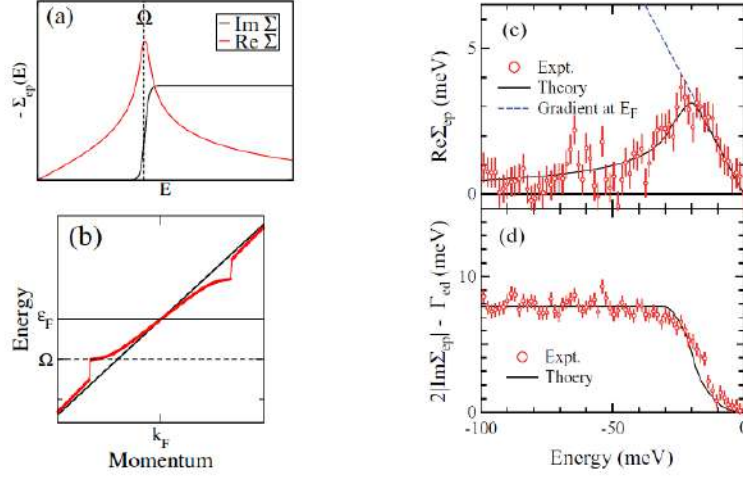
Il est instructif d'évaluer cette expression pour le modèle simple d'Einstein, où seul un mode de phonons sans dispersion avec énergie  $\Omega$  se couple aux électrons. À la limite  $T \rightarrow 0$  on trouve :

$$m\Sigma_{ep}(k, \varepsilon) \rightarrow -\pi A(\varepsilon) (2 - \Theta(\Omega - \varepsilon) - \Theta(\Omega + \varepsilon)), \quad (2.42)$$

Où  $\Theta(x)$  désigne la fonction échelon, et  $A(\varepsilon) = 1/N_k \sum_{k',q} |g_{k',k}^q|^2$  représente la densité d'états à l'énergie  $\varepsilon$  pondérée par les éléments de la matrice de diffusion. Typiquement  $A(\varepsilon)$  varie lentement sur l'échelle des énergies des phonons. Par contre,  $\Sigma_{ep}(\varepsilon)$  s'annule pour les énergies  $|\varepsilon| < \Omega$  et présente un échelon en  $\Omega$ , du fait de la présence des fonctions échelonnées. Cela reflète le fait qu'aucun mode phonon n'est disponible pour la diffusion lorsque  $|\varepsilon| < \Omega$ .  $Re\Sigma_{ep}$  peut être obtenu via la relation de Kramers-Kronig.

$$Re\Sigma_{ep}(k, \varepsilon) = \frac{1}{\pi} \int d\varepsilon' \left( \frac{Im\Sigma_{ep}(k, \varepsilon')}{\varepsilon - \varepsilon'} \right) \quad (2.43)$$

Comme le montre la figure (2.9) (a), il contient un maximum à  $\varepsilon = \Omega$  et a une pente finie à  $\varepsilon \rightarrow 0$ . La dispersion résultante pour la quasi-particule renormalisée est esquissée sur la figure (2.9) (b). Elle montre deux caractéristiques : (i) la dispersion est fortement modifiée au voisinage de  $\varepsilon_F$  dans la gamme des énergies des phonons, altérant la vitesse de Fermi liée à la pente de  $Re\Sigma_{ep}(\varepsilon \rightarrow 0)$ . (ii) Une cuspide apparaît à  $\varepsilon = \pm\Omega$ . Pour un spectre de phonons plus réaliste qui couvre en continu une gamme d'énergie  $0 \leq \omega \leq \omega_{max}$ , la



**Figure 2.9.** – Illustration de la renormalisation d'un couplage de bande électronique à une branche de phonon de type Einstein d'énergie  $\Omega$ . (a) Partie réelle et imaginaire de l'énergie propre de l'électron. (b) Dispersion de quasi-particules renormalisée, montrant un coude à la fréquence des phonons. (c) Realand (d) partie imaginaire de l'énergie propre de l'électron extraite de mesures de spectroscopie de photoémission à résolution angulaire prises pour une bande de surface électronique de la surface de Cu(110). Après Jianget al. [92]

caractéristique en forme d'escalier dans  $Im\Sigma_{ep}(\varepsilon)$  est effacée, alors que  $Im\Sigma_{ep}(\varepsilon)$  varie encore rapidement dans la gamme d'énergie des phonons. La coupure dans la dispersion renormalisée est alors remplacée par un pli. Un exemple d'énergie propre déterminée expérimentalement est donné en Fig (2.9) (c) et (d). La fonction spectrale  $\alpha^2 F_k$  contient l'information essentielle liée à l'électron-phonon couplage de l'état électronique spécifique  $k = (k\nu)$ . Une mesure pratique de la force de couplage qui à noter une grandeur sans dimensions :

$$\lambda_k = 2 \int d\omega \frac{\alpha^2 F_k(\bar{\varepsilon}_k, \omega)}{\omega} \quad (2.44)$$

Il caractérise la force du couplage d'un état électronique spécifique à l'ensemble du spectre des phonons, et dépend à la fois de l'impulsion et du caractère de bande de l'état électronique. Il existe deux relations qui relient ce paramètre à des quantités expérimentalement accessibles. La première est liée à la partie réelle de l'auto-énergie pour un groupe électronique traversant le niveau de Fermi :

$$\lambda_k = \left. \frac{\partial Re\Sigma_{ep}(k, \varepsilon)}{\partial \varepsilon} \right|_{\varepsilon=0, T=0} \quad (2.45)$$

Ainsi la constante de couplage est donnée par la pente de  $Re\Sigma_{ep}$  juste à l'énergie de Fermi dans la limite  $T \rightarrow 0$ .  $\lambda_k$  est aussi appelé paramètre d'augmentation de masse, car la

vitesse de la quasi-particule est changée en  $v_F^* = v_F / (1 + \lambda_k)$  et peut être interprété comme une masse effective augmentée  $m_k^* = m_k (1 + \lambda_k)$ , où  $m_k$  désigne la masse non renormalisée. L'équation (2.45) est souvent utilisé dans les mesures de spectroscopie photoélectronique résolue en angle "ARPES" des bandes traversant le niveau de Fermi, qui essaient d'extraire la dépendance énergétique de la partie réelle de l'auto-énergie. Une deuxième voie pour déterminer la constante de couplage d'un état électronique passe par la dépendance à la température de la largeur de raie.

$$\Gamma_k = \pi \int_0^\infty d\omega (\alpha^2 F_k(\bar{\epsilon}_k, \omega) [2b(\omega) + f(\omega + \bar{\epsilon}_k) + f(\omega - \bar{\epsilon}_k)]). \quad (2.46)$$

Dans l'éq. (2.46), la T-dépendance qu'il contenait uniquement dans les fonctions de distribution de Bose et de Fermi. Pour  $T \rightarrow 0$ , il se rapproche d'une valeur finie donnée par :

$$k \rightarrow 2\pi \int_0^{\omega_{max}} d\omega \alpha^2 F_k(\bar{\epsilon}_k, \omega). \quad (2.47)$$

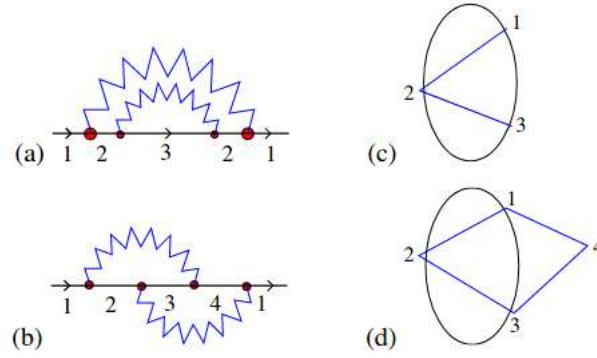
Avec l'augmentation de T, la largeur de raie augmente pour toutes les énergies. Pour des températures supérieures aux fréquences maximales des phonons, cette dépendance en T devient presque linéaire et sa pente est déterminée par le paramètre de couplage moyen défini ci-dessus.

$$\Gamma_k \approx 2\pi \lambda_k T. \quad (2.48)$$

Cette relation a été largement utilisée pour extraire  $\lambda_k$  des mesures de  $\Gamma_k(T)$ , en particulier pour les états électroniques de surface.

## 2.3 Théorème de Migdal et auto-énergie des phonons

Jusqu'à présent, nous avons discuté l'influence des phonons sur les propriétés électroniques dans l'ordre le plus bas du couplage électron-phonon. Qu'en est-il des corrections d'ordre supérieur? Une réponse très importante est donnée par le théorème de Migdal, qui est pertinent à la fois pour les propriétés de l'état normal discutées ici et pour la théorie d'Eliashberg de la supraconductivité présentée dans ce qui suit. Nous ne donnons ici qu'une très brève discussion qualitative, plus de détails peuvent être trouvés dans la littérature [3, 4, 91]. Dans la Fig.(2.10) (a) et (b) montrent deux corrections d'ordre suivant de  $\Sigma_{ep}$ . La première est une contribution d'énergie propre à une ligne intérieure et peut



**Figure 2.10.** – (a) et (b) Représentation schématique des deux contributions de second ordre à l'énergie propre de l'électron. Les lignes bleues en zigzag représentent les propagateurs d'électrons de phonons et de lignes noires. (c) et (d) Dessin schématique de la surface de Fermi et des états contribuant aux graphiques (a) et (b), respectivement.

être prise en compte en utilisant la fonction de Green complète  $G$  pour l'état intermédiaire au lieu de  $G_0$ . En revanche, le graphique de la figure (2.10) (b) est la correction du vertex. Le théorème de Migdal indique maintenant que les corrections de vertex sont petites par rapport aux graphiques d'auto-énergie et peuvent être négligées. Plus précisément, cela est vrai pour les parties de la fonction de Green renormalisée qui sont sensibles aux phonons. De telles contributions impliquent des états intermédiaires dont les énergies sont proches les unes des autres. Les figures (2.10) (c) et (d) montrent schématiquement les surfaces de Fermi et les états qui contribuent aux graphiques des figures (2.10) (a) et (b), respectivement. Le premier cas ne contient que de petites différences d'énergie  $\varepsilon_{12} = \varepsilon_1 - \varepsilon_2$  et  $\varepsilon_{13}$ . Dans le second cas, la conservation de la quantité de mouvement conduit à une grande différence  $\varepsilon_{14}$ . Cette situation défavorable ne peut être évitée que lorsque l'une des impulsions des phonons intermédiaires devient petite.

Migdal a montré que pour les métaux normaux, l'espace de phase pour de tels processus est très petit, et la contribution du graphique Fig. 5(d) est d'un facteur  $\omega_D/\varepsilon_F$  plus petit que celui du graphique (a), où  $\omega_D$  désigne la fréquence de Debye,  $\varepsilon_F$  l'énergie de Fermi. Ainsi  $\omega_D/\varepsilon_F$  représente un rapport typique des échelles d'énergie phononique et électronique qui est de l'ordre de 0,1. L'argument de l'espace des phases du théorème de Migdal se décompose en deux circonstances : (i) Pour une partie significative des processus,  $q$  ( $k_2 - k_1$  et  $k_3 - k_2$  sont petits). Cela peut se produire dans les métaux avec de très petites surfaces de Fermi, par exemple dans les semi-conducteurs faiblement dopés. (ii) Métaux avec une topologie de surface de Fermi unidimensionnelle (quasi-1D). De plus, le théorème de Migdal devient discutable dans le cas de métaux à très petites largeurs



Conduisant après poursuite analytique à l'expression suivante pour la largeur de ligne (demi-largeur à mi-hauteur).

$$\gamma_q = -2\text{Im}\Pi_q(\omega_q) = 2\pi \frac{1}{N_k} \sum_{k',k} |g_{k',k}^q|^2 (f(\varepsilon_k) - f(\varepsilon_{k'}))\delta(\omega_q + (\varepsilon_k - \varepsilon_{k'})). \quad (2.49)$$

Cette expression contient la T-dépendance via les fonctions de distribution de Fermi  $f$  car les énergies des phonons sont généralement petites par rapport aux énergies électroniques, la différence d'énergie  $\varepsilon_k - \varepsilon_{k'}$  est également petite, et on peut approximer ;

$$f(\varepsilon_k) - f(\varepsilon_{k'}) \approx f'(\varepsilon_k)(\varepsilon_k - \varepsilon_{k'}) \rightarrow -f'(\varepsilon_k)\omega_q \quad (2.50)$$

avec  $f' = df/d\varepsilon$ . Pour  $T \rightarrow 0, f'(\varepsilon_k) \rightarrow -\delta(\varepsilon_k)$ , et en négligeant  $\omega_q$  à l'intérieur de la fonction  $\delta$ , l'expression se simplifie encore en :

$$\gamma_q = 2\pi\omega_q \frac{1}{N_k} \sum_{k',k} |g_{k',k}^q|^2 \delta(\varepsilon_k)\delta(\varepsilon_{k'}). \quad (2.51)$$

Cette expression approximative de la largeur de raie, dérivée pour la première fois par Allen [95], est largement utilisée dans les calculs numériques. Comme nous le verrons dans la section suivante,  $\gamma_q$  sous la forme de l'Eq. (2.51) entre directement l'expression de la force de couplage d'un mode phonon pertinent pour la supraconductivité. Ainsi, des mesures des largeurs de raies des phonons, par exemple par des expériences de neutrons inélastiques ou de diffusion des rayons X, renseignent sur l'importance d'un mode phonon pour l'appariement. Il faut garder à l'esprit, cependant, que  $\gamma_q$  ne représente que la contribution d'EPC, tandis que la largeur de raie expérimentale contient également d'autres contributions comme celles des processus de diffusion anharmoniques. De plus, l'approximation (2.51) ne tient pas dans la limite  $q \rightarrow 0$  pour les métaux, du fait que la fréquence des phonons dans l'Eq. (2.49) ne peut plus être négligée pour les contributions intrabandes, qui impliquent des différences d'énergie arbitrairement petites  $\varepsilon_k - \varepsilon_{k'}$ .

### 3 Théorie de transport de Boltzmann

La théorie du transport des solides a commencé avec la thèse de Bloch [96] de 1928 qui expliquait la résistivité métallique. Landau [97] a précisé le sens des travaux de Bloch. Vers 1962, les outils théoriques se sont améliorés au point que la base rigoureuse des idées de Bloch est devenue claire [93,98,99]. Depuis environ 1980 [100,101], il est possible

de calculer avec la théorie de Bloch pour les métaux avec des structures de bande non triviales, ce qui teste entièrement la théorie. Il a également été possible de sortir de la validité de la théorie de Bloch pour calculer la résistivité des alliages amorphes, des métaux liquides et des métaux amorphes.

### 3.1 Taux de diffusion

En utilisant la théorie à un électron et en négligeant la diffusion inélastique, comme les excitations d'électrons, et que la fonction d'occupation ou fonction de distribution  $F(k;r;t)$  existe.  $F$  est une distribution hors équilibre moyenne d'ensemble. Pour les grands échantillons avec des champs homogènes, la moyenne du volume est égale à la moyenne de l'ensemble, où le système est auto-moyen. Dans de petits échantillons à faible  $T$ , des écarts intéressants par rapport à l'auto-moyenne peuvent être observés, nécessitant une théorie plus complète. Deux effets font évoluer  $F$  : premièrement, la diffusion provoque des changements discontinus du nombre quantique à un certain taux statistique. Deuxièmement, il y a une évolution douce résultante de la dérive et de l'accélération des quasi-particules. Ignorer les collisions, à un instant ultérieur  $t+\Delta t$ ; la nouvelle distribution  $F(k,r,t+\Delta t)$  sera l'ancienne distribution  $F(k-\dot{k}\Delta t, r-\dot{r}\Delta t, t)$  : Ceci est exprimé par l'équation de Boltzmann :

$$\frac{\partial F}{\partial t} + \dot{k} \frac{\partial F}{\partial k} + \dot{r} \times \frac{\partial F}{\partial r} = \left. \frac{\partial F}{\partial t} \right|_{collision} \quad (2.52)$$

Le membre de gauche est la dérivée temporelle du « co-mouvement » et le membre de droite tient compte des collisions. Bloch [96] a identifié  $\dot{r}$  avec  $v_k$  et  $\hbar\dot{k}$  avec la force  $-e(E+v_k \times B/c)$  des champs appliqués. Le terme de collision  $(\partial F/\partial t)_{collision}$  a été construit en utilisant les règles probabilistes de la théorie des perturbations dépendant de  $t$ , et nécessite de connaître les occupations  $F(k')$  de tous les autres états  $k'$  : la théorie est étonnamment puissante et précise pour une large classe de matériaux. Elle repose sur des hypothèses de grande validité, bien que leur véracité soit loin d'être évidente. L'hypothèse la plus fondamentale a été expliquée par Landau [97] - l'hypothèse de l'existence de « quasi-particules ». Une quasi-particule est un état excité approximatif avec une charge  $\pm 1/2$ ; spin  $\pm 1/2$  et un vecteur d'onde raisonnablement net  $k \pm 1/l_k$  avec une énergie  $\varepsilon_k \pm \hbar/\tau_k$ ; où  $l_k = v_k \tau_k$  est le libre parcours moyen et  $\tau_k$  l'intervalle de temps avant que l'excitation ne perde sa définition nette en énergie ou en quantité de mouvement. La question discutée est de savoir si la théorie des bandes donne des énergies de quasi-particules correctes. La « fonction de Green de température »  $G(k, \sigma) = -\langle \hat{T} c_k(\sigma) c_k^\dagger(0) \rangle$  est l'objet commode

pour la théorie des perturbations. Un temps imaginaire  $it \rightarrow \sigma$ , il étiquette les opérateurs de destruction d'électrons  $c_k(\sigma) = \exp(\sigma H)c_k \exp(-\sigma H)$  et est ordonné par l'opérateur de Wick  $\hat{T}$  : cette fonction de Green est transformée de Fourier en l'ion de fréquence Matsubara imaginaire  $i\omega_v$  ; donnant  $G(k, i\omega_v)$  : il est ensuite poursuivi analytiquement jusqu'à la fréquence réelle axe pour donner la fonction de Green retardée.

$$G(k, \omega) = [\omega - \varepsilon_k - \Sigma(k, \omega + i\eta)]^{-1} \quad (2.53)$$

où  $\Sigma(k, \omega + i\eta)$  est l'énergie propre complexe qui peut être évaluée de manière perturbative. La partie imaginaire de G est la fonction spectrale électronique  $A(k, \omega)$  :

$$A(k, \omega) = -\frac{1}{\pi} \text{Im}G(k, \omega) \quad (2.54)$$

Pour  $k$  fixe ; la dépendance en  $\omega$  de  $A(k, \omega)$  est interprétée comme le spectre d'énergie d'excitation qui résulte de l'insertion d'un électron dans le système à l'état  $k$  à l'extérieur de la surface de Fermi, ou de l'insertion d'un trou dans le système dans un état à l'intérieur la surface de Fermi. Ce dernier processus est accessible expérimentalement dans une expérience de photoémission, et le premier dans une expérience de photoémission "inverse", bien qu'il existe des détails compliquant qui affaiblissent ces interprétations [102, 103]. Si la fonction de Green a un pôle simple  $1/(\omega - \omega_k)$  à fréquence complexe  $\omega_k$  ; en dessous de l'axe  $\omega$  réel d'une quantité  $-Im\omega_k$  ; alors  $A(k, \omega)$  a un pic lorentzien dont le centre définit l'énergie de la quasi-particule  $\varepsilon_k^*$  et dont la largeur donne la taux de relaxation  $1/\tau_k^*$  : Nous supposons que la partie réelle de l'énergie propre peut être étendue pour un petit  $\omega$  comme :

$$\text{Re}\Sigma(k, \omega + i\eta) = \delta\varepsilon_k - \omega\lambda_k \quad (2.55)$$

On définit :

$$\varepsilon_k^* = \frac{\varepsilon_k + \delta\varepsilon_k}{(1 + \lambda_k)}$$

$$\frac{1}{\tau_k^*} = \frac{-2}{(1 + \lambda_k)} \text{Im}\Sigma(k, \varepsilon_k^* + i\eta)$$

de sorte que la fonction spectrale a approximativement la forme d'une raie lorentzienne, Ici,  $z_k = 1/(1 + \lambda_k)$  est appelé la renormalisation de la fonction d'onde. Si  $\hbar/\tau_k^*$  est petit par rapport aux énergies pertinentes comme  $|\varepsilon_k^* - \mu|$  ; alors le lorentzien est net en fonction de  $\omega$ . nous pouvons identifier  $\varepsilon_k^*$  comme l'énergie de la quasi-particule. Cependant, la quasi-particule n'est que bien défini si la fonction spectrale est fortement culminée éga-

lement en fonction de  $|k|$ . En développant  $\varepsilon_k^*$  comme  $\varepsilon_F + \hbar v_k^*(k - k_F)$ ; nous devons également exiger que  $l_k^* = |v_k^* \tau_k^*|$  soit suffisamment grand par rapport aux distances pertinentes  $1/k_F$  pour la constante de réseau  $a$ .

Considérons un matériau massif avec un champ électrique continu homogène. Un courant en régime permanent circule, dérivable à l'aide de  $j = \frac{-e}{V} \sum_k v_k F(k)$  à partir d'une distribution de non-équilibre en régime permanent  $F(k) = f(k) + \delta F(k)$ ; où  $f(k)$  c'est la distribution de Fermi-Dirac  $1/\exp[(\varepsilon_k/k_B T) + 1]^{-1}$ . Pour trouver  $\delta F$  du premier ordre dans  $E$  il est nécessaire de résoudre l'équation de mouvement linéarisée pour  $F$ ; c'est-à-dire la version linéarisée de l'Eq. (2.52),

$$-eE.v_k \frac{\partial f}{\partial \varepsilon_k} = - \sum_{k'} I(k, k') \delta F(k'). \quad (2.56)$$

Le côté gauche est la version linéarisée de  $\dot{k} \frac{\partial F}{\partial k}$  et le côté droit est l'intégrale de collision linéarisée. Après des manipulations appropriées (expliquées dans les réf. [104, 105]), une équation intégrale avec un noyau hermitien non-négatif est obtenue. La non-négativité est requise par la deuxième loi de la thermodynamique et garantit que l'entropie (qui peut être définie [106] pour les gaz de Fermi proches de l'équilibre par  $S/k_B = - \sum_k [F_k \ln F_k + (1 - F_k) \ln(1 - F_k)]$  augmente régulièrement dans le temps jusqu'à ce que l'équilibre soit atteint. L'opérateur hermitien peut être inversé par la force dans l'espace-k [100] ou en utilisant des matrices plus petites après expansion dans un ensemble pratique de polynômes orthogonaux [107, 108]. La solution peut être guidée par un principe variationnel P. B. Allen [182] (production maximale d'entropie) [104, 105]. Une forme générale d'un ansatz variationnel est :

$$F(k) = f(k + eE\tau_k/\hbar) \rightarrow f(k) + e\tau_k E.v_k \left( \frac{\partial f}{\partial \varepsilon_k} \right) \quad (2.57)$$

qui représente une distribution de Fermi-Dirac décentrée par le champ électrique. Le déplacement de la surface de Fermi est gouverné par le paramètre  $\tau_k$  dépendant de  $k$  qui est modifié pour optimiser la solution de l'équation linéarisée exacte. On peut prétendre que cette solution « d'essai » découle d'une représentation en « temps de relaxation » de l'équation de Boltzmann.

$$\left( \frac{\partial F}{\partial t} \right)_{\text{collision}} \rightarrow - \sum_{k'} I(k, k') \delta F(k') \rightarrow - \frac{\delta F(k)}{\tau_k} \quad (2.58)$$

Cependant, la dernière forme de cette équation n'est pas la véritable équation d'évolution. Le  $\tau_k$  qui donne la solution exacte de l'équation réelle n'a pas d'expression de forme fermée et est nettement différente de la durée de vie de la quasi-particule  $\tau_k^*$  définie ci-dessus. Une différence est que le « facteur de renormalisation »  $(1 + \lambda_k)$  manque ; tous ces facteurs s'annulent dans la limite dc. Une autre différence est qu'une correction comme  $1 - \cos\theta_{kk'}$  être incluse dans le  $\tau_k$  qui résout l'équation de Boltzmann avec un champ moteur. Ce facteur supprime la contribution de la diffusion aux petits angles, car les petits angles ne dégradent pas beaucoup le courant électrique. La formule de la conductivité électrique en courant continu est trouvée à partir du courant et (2.57).

$$\sigma_{xx} = \frac{e^2}{V} \sum_k v_{kx}^2 \tau_k \left( -\frac{\partial f}{\partial \varepsilon_k} \right) \quad (2.59)$$

où  $\tau_k$  dépend des détails de la diffusion et de la température, et reste à déterminer. Il existe une solution d'essai variationnelle standard qui fonctionne assez bien et donne des réponses pratiques sous forme fermée. Si nous supposons que le paramètre  $\tau_k$  dans l'Eq. (2.57) est  $\tau_{tr}$  ; indépendant de  $k$  ; l'équation de Boltzmann précisera la valeur optimale de  $\tau_{tr}$  qui donne  $\sigma$  la plus proche de la solution exacte. La réponse est :

$$1/\tau_{tr} = \frac{\sum_{k,k'} v_{kx} v_{k'x} I_{k,k'} (-\partial f / \partial \varepsilon'_k)}{\sum_k v_{kx}^2 (-\partial f / \partial \varepsilon_k)} \quad (2.60)$$

Dans cette approximation variationnelle, nous avons maintenant une approximation de forme fermée pour la conductivité électrique,

$$\sigma = \left( \frac{n}{m} \right)_{eff} e^2 \tau_{tr} \quad (2.61)$$

où  $(n/m)_{eff}$  est donné par :

$$\left( \frac{n}{m} \right)_{eff} = \frac{1}{V} \sum_k v_{kx}^2 \left( -\frac{\partial f}{\partial \varepsilon_k} \right) = \frac{1}{V} \sum_k \left( \frac{\partial^2 \varepsilon_k}{\partial (\hbar k_x)^2} f_k \right) \quad (2.62)$$

La première version de l'éq. (2.62) est pratique pour le calcul numérique à partir de la théorie des bandes [109]. En utilisant leur placement  $\delta(\varepsilon_k) = -\partial f / \partial \varepsilon_k$  ; la somme sur  $k$  est limitée à la surface de Fermi. La deuxième version est obtenue à partir de la première après intégration par parties. Dans la seconde forme, il est clair que  $(n/m)_{eff}$  est la somme sur les états occupés de la masse effective de la bande réciproque. La somme sur une bande pleine a des contributions positives et négatives et donne zéro. Une grande

partie de la théorie du transport concerne [110] le taux de relaxation phénoménologique  $1/\tau$  : Estimons l'ordre de grandeur des différentes contributions. Il y a trois interactions (impuretés, interactions électron-phonon et diffusion coulombienne) qui affectent toujours la durée de vie des quasi-particules dans les métaux,

$$H_{imp} = \sum_{kk'} V_{imp}(kk') S_{imp}(k-k') c_{k'}^\dagger c_k \quad (2.63)$$

$$H_{ep} = \sum_{kk'Q} V_{ep}(kk'Q) c_{k'}^\dagger (a_Q^\dagger + a_{-Q}) \quad (2.64)$$

$$H_C = \sum_{1234} V_C(1234) c_1^\dagger c_2^\dagger c_3 c_4 \quad (2.65)$$

Pour les matériaux magnétiques, les ondes de spin [111] et le désordre de spin se diffusent également. Ici  $S_{imp}(q)$  est le « facteur de structure d'impureté »  $S_{imp} = \sum_i \exp(iq \cdot R_i)$  où  $R_i$  est la position de la  $i$ ème impureté. L'opérateur  $a_Q$  détruit le phonon de vecteur d'onde  $Q$  et d'énergie  $\omega_Q$  : la symétrie de translation discrète donne une règle de sélection d'impulsion cristalline exigeant que l'élément de matrice  $V_{ep}(k'kQ)$  disparaisse à moins que  $k' - k = Q + G$  où  $G$  soit un vecteur de réseau réciproque. La notation abrégée (12..) signifie  $(k_1, k_2, ..)$ ; et la conservation de l'impulsion cristalline nécessite que  $V_C(1234)$  disparaisse à moins que  $(k_1 + k_2 - k_3 - k_4)$  soit égal à un vecteur de réseau réciproque. On estime les durées de vie à partir de la règle d'or comme suit :

$$\hbar/\tau_{imp} = 2\pi n_{imp} |V_{imp}|^2 N(0) \quad (2.66)$$

$$\hbar/\tau_{ep} = 2\pi n_{ph} |V_{ep}|^2 N(0) \quad (2.67)$$

$$\hbar/\tau_C = 2\pi n_p |V_C|^2 N(0) \quad (2.68)$$

où  $N(0)$  est la densité d'états au niveau de Fermi. Ici  $n_{imp}$  provient de la moyenne du facteur de structure d'impureté  $\langle S(q_1)S(q_2) \rangle = n_{imp} \delta(q_1 + q_2)$  : Le facteur  $n_{ph}$  est le nombre de phonons  $\langle a^\dagger a \rangle$  qui à haute température égal à  $K_B T / \hbar \omega_{ph}$  : Le facteur  $n_p$  est le nombre d'états de paires électron-trou  $(k_B T / \varepsilon_F)^2$  disponibles pour qu'un électron puisse se créer lorsque il diffuse par l'interaction coulombienne. Ainsi les ordres de grandeur peuvent s'écrire :

$$\hbar/\tau_{imp} \sim n_{imp} \varepsilon_F \hbar/\tau_{ep} \sim K_B T \hbar/\tau_C \sim (K_B T)^2 / \varepsilon_F \quad (2.69)$$

Ici, nous utilisons le fait que l'impureté typique ou l'élément de matrice de diffusion de Coulomb a une amplitude de quelques eV, similaire à l'énergie de Fermi  $F$  ; tandis que l'élément de matrice électron-phonon  $V_{ep} \sim \sqrt{\hbar\omega_{ph}\varepsilon_F}$  est plus petit. La diffusion des impuretés  $\hbar/\tau$  inférieure à  $F$  par le petit paramètre  $n_{imp}$  ; la diffusion électron-phonon par le petit paramètre  $(k_B T/\varepsilon_F)$  ; et la diffusion coulombienne par deux facteurs du même. À faible  $T$  ; la diffusion des impuretés domine toujours (à moins que la supraconductivité n'intervienne et ne détruise le liquide de Fermi). À une température suffisamment élevée ; en principe, la diffusion coulombienne devrait dominer, mais généralement la température requise est supérieure à la température de fusion. Aux températures intermédiaires, les phonons dominant. À des températures plus basses, le nombre de phonons diminue comme la troisième plutôt que la première puissance de  $(k_B T/\hbar\omega_{ph})$  ; il existe donc une fenêtre à faible température où l'interaction de Coulomb est plus grande que l'interaction électron-phonon. À l'exception des métaux extrêmement propres, la diffusion des impuretés domine la diffusion coulombienne dans cette fenêtre.

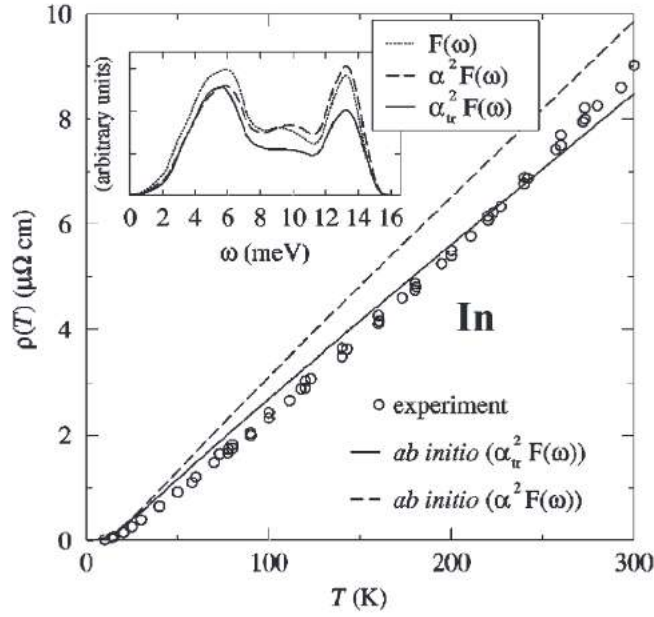
Au niveau de la solution variationnelle Eqs. (2.60) et (2.61), la résistivité obéit à la règle de Matthiessen, étant composée de parties additives issues des différents mécanismes de diffusion.

$$1/\tau_{tr} = 1/\tau_{imp} + 1/\tau_{ep} + 1/\tau_{ee} \quad (2.70)$$

La principale source d'écart par rapport à la règle de Matthiessen n'est pas due à des effets supérieurs au second ordre où différents mécanismes de diffusion se mélangent, mais plutôt au fait que la vraie solution pour le déplacement de la distribution de Fermi peut être réoptimisée si les différents processus de diffusion ont des anisotropies différentes. Le fait que les écarts mesurés par rapport à la règle de Matthiessen [112] soient faibles indique que la solution variationnelle d'ordre le plus bas est généralement assez bonne. Le calcul réussi [113] des écarts par rapport à la règle de Matthiessen montre que la théorie de Bloch-Boltzmann est correcte dans de nombreux détails. En utilisant les propriétés générales de l'intégrale de collision linéarisée  $I(k, k')$  il a été montré [104, 105] que la formule variationnelle Eq. (2.60) peut s'écrire :

$$1/\tau_{tr} = \frac{\sum_{kk'} (v_{kx} - v_{k'x})^2 P_{kk'}}{2k_B T \sum_k v_{kx}^2 (-\partial f / \partial \varepsilon_k)} \quad (2.71)$$

où  $P_{kk'}$  est le taux de transitions de l'état  $k$  à l'état  $k'$  pour le déséquilibre du système. Ceci est non négatif et symétrique ( $P_{kk'} = P_{k'k}$ ) qui est le « principe de l'équilibre détaillé ». Le facteur  $(v_{kx} - v_{k'x})^2$  devient  $(2v_F^2/3)(1 - \cos\theta_{kk'})$  en symétrie sphérique. (2.64), et



**Figure 2.12.** – Résistivité calculée de In en fonction de  $T$  [116]. Les deux courbes théoriques sont calculées à l'aide des fonctions spectrales présentées en encadré. La ligne pointillée utilise  $\alpha^2 F$  (constante de couplage correspondante  $\lambda = 0.88$ ) et la ligne continue utilise  $\alpha_{tr}^2 F$  (constante de couplage)  $\lambda_{tr} = 0.74$ , l'encart montre la similarité de ces fonctions avec la densité d'états empirique des phonons.

en écrivant  $V_{ep}(kk'Q)$  comme  $M(kk')\delta(k' - k - Q)$ ; il est commode de définir une classe de « fonctions spectrales électron-phonon ».

$$\alpha_w^2(\Omega) = N(0) \frac{\sum_{kk'} |M(kk')|^2 w(k, k') \delta(\Omega - \omega_{k-k'}) \delta(\varepsilon_k) \delta(\varepsilon_{k'})}{\sum_{kk'} w(k, k') \delta(\varepsilon_k) \delta(\varepsilon_{k'})} \quad (2.72)$$

### 3.2 Résistivité et mobilité dans les métaux

La fonction de poids  $w(k, k')$  dans l'éq (2.72) a différentes formes. Lorsque  $w = 1$ , la fonction appelée  $\alpha^2 F$  apparaît dans la théorie de la supraconductivité de Migdal–Eliashberg [4, 114, 115]. Quand  $w = (v_{kx} - v_{k'x})^2$ ; la fonction est appelée  $\alpha_{tr}^2 F$  : le taux de relaxation pondéré est défini en conséquence comme :

$$1/\tau_w = \frac{4\pi K_B T}{\hbar} \int_0^\infty \frac{d\Omega}{\Omega} \alpha_w^2 F(\Omega) \left[ \frac{\hbar\Omega/2k_B T}{\sinh(\hbar\Omega/2k_B T)} \right]^2 \quad (2.73)$$

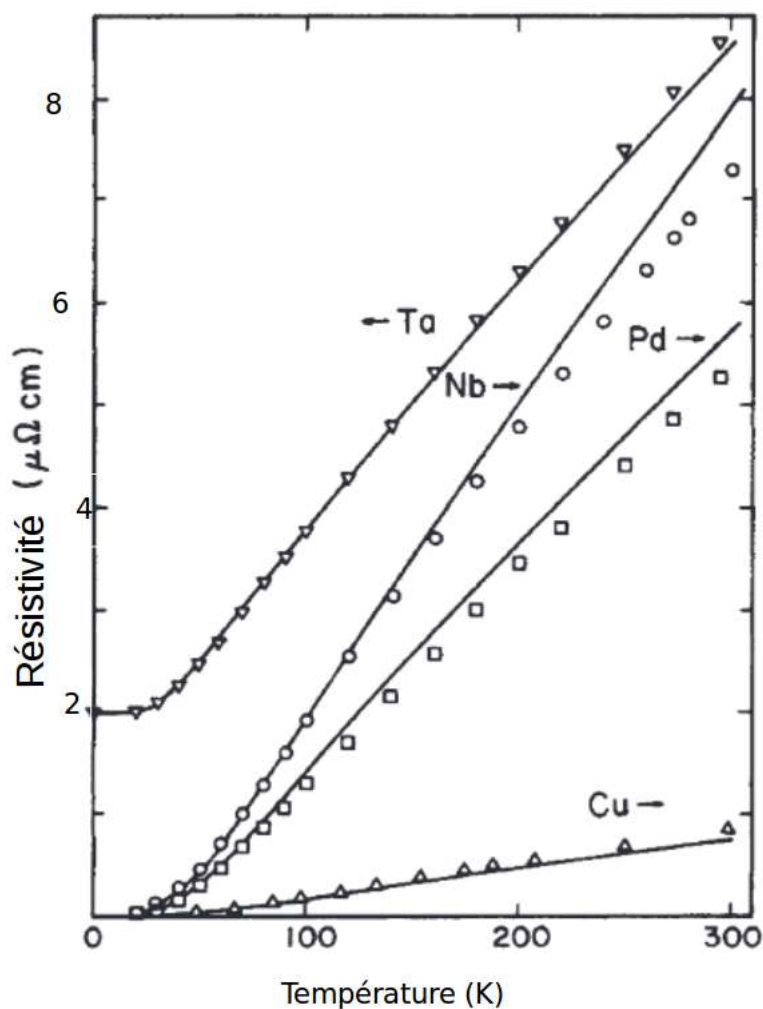
Lorsque  $w = 1$ , il s'agit de la contribution électron-phonon au taux d'équilibrage moyen des quasi-particules de la surface de Fermi (à l'exception du facteur de renormalisation  $(1 + \lambda)^{-1}$ ). Lorsque  $w = (v_{kx} - v_{k'x})^2$  il donne la partie électron-phonon de  $1/\tau_{tr}(T)$  qui

détermine la résistivité en approximation variationnelle. Les calculs numériques montrent que pour les métaux élémentaires (voir l'encadré de la Fig. 2.12 pour le cas de In [116]) les différentes fonctions  $\alpha_{tr}^2 F(\Omega)$  ressemblent beaucoup à la densité de phonons des états  $F(\Omega)$ . Enfin, nous définissons la constante de couplage sans dimension  $\lambda_w$  par l'équation :

$$\lambda_w = 2 \int_0^\infty \frac{d\Omega}{\Omega} \alpha_w^2 F(\Omega) \quad (2.74)$$

Le cas  $w = 1$  donne la constante de couplage  $\lambda$  qui détermine la température de transition supraconductrice des métaux conventionnels [117, 118], à température élevée  $T (T > \Theta_D)$ , les taux de relaxation  $1/\tau_w \rightarrow 2\pi\lambda_w k_B T/\hbar$  sont déterminés par les constantes  $\lambda_w$ . De nombreux calculs ont été effectués sur la fonction supraconductrice  $\alpha^2 F(\Omega)$  et  $\lambda$ ; mais moins de fonctions de transport correspondantes  $\alpha_{tr}^2 F$  illustrées à la Fig. 2.13 sont des calculs [117] pour quatre métaux, effectués sans ajustement des paramètres. L'accord avec l'expérience est au niveau de 10 %. Ces calculs sont antérieurs au développement de méthodes efficaces de calcul de la dispersion des phonons  $\omega_Q$  [42]. Par conséquent,  $\omega_Q$  a été pris des ajustements à l'expérience. Le potentiel  $\partial V/\partial u_i$  qui détermine l'élément de matrice  $M(kk')$  n'a pas été calculé de manière auto-cohérente, mais approximé comme le décalage rigide du potentiel local "muffin-tin". Ces approximations ne sont appropriées que pour les métaux élémentaires.

La théorie moderne des « premiers principes » permet des calculs pour des cas plus compliqués. Les fonctions supraconductrices ont été calculées pour SrCuO2 [119] et pour MgB2 [120, 121]. Ce dernier matériau a une diffusion électron-phonon très anisotrope, la demande varie autour de la surface de Fermi. Analogue à la variation connue du gap supraconducteur  $\Delta_k$  est la variation du décalage  $\tau_k$  Eq. (2.57) qui fixe la fonction de distribution hors d'équilibre. On devrait s'attendre à une dépendance  $k$  significative en  $\tau_k$  pour MgB2, de sorte que la résistivité devrait s'écarter de l'approximation variationnelle la plus simple avec  $\tau_k$  constant : cela devrait à son tour donner de grands écarts par rapport à la règle de Matthiessen. L'effet a été observé expérimentalement et expliqué par Mazin et al. [122]. Il existe peu de tentatives sérieuses pour calculer la résistivité électron-phonon des métaux liés à La2CuO4. Il y a deux raisons : (1) le comportement métallique n'est trouvé qu'après dopage, ce qui est un défi supplémentaire pour la théorie ; (2) il y a un doute sur l'applicabilité de la théorie liquide de Landau Fermi. nous suivrons ziman 1960 et dériverons une formule de résistivité qui peut être utilisée pour des calculs dans des systèmes de type électron libre l'expression variationnelle générale de la résistivité. Les propriétés de transport électronique dans les métaux et les semi-conducteurs dopés



**Figure 2.13.** – Résistivité électrique de quatre métaux de transition en fonction de la température, montrant l'expérience par rapport aux calculs. Les calculs ont utilisé des courbes expérimentales de dispersion des phonons et la théorie des bandes électroniques sans paramètres ajustables, comme indiqué dans le texte. [117]

sont calculées en résolvant l'équation de transport de Boltzmann (BTE) par une approximation reliant la conductivité des métaux à la fonction spectrale de transport dérivée du formalisme de Migdal- d'Eliashberg. La fonction spectrale de transport est donnée par :

$$\alpha_{tr}^2 F(\omega) = \frac{1}{2} \sum_{\nu} \int_{BZ} \frac{dq}{\Omega_{BZ}} \omega_q \lambda_{tr,q\nu} \delta(\omega - \omega_{q\nu}) \quad (2.75)$$

Et le couplage de transport électron-phonon s'exprime par :

$$\lambda_{tr,q\nu} = \frac{1}{N(\varepsilon_F) \omega_{q\nu}} \sum_{nm} \int_{BZ} \frac{dk}{\Omega_{BZ}} |g_{m,n}(k, q)|^2 \times \delta(\varepsilon_{nk} - \varepsilon_F) \delta(\varepsilon_{mk+q} - \varepsilon_F) \left( 1 - \frac{V_{nk} \cdot V_{mk+q}}{|V_{nk}|^2} \right) \quad (2.76)$$

Notons que le terme  $\left( 1 - \frac{V_{nk} V_{mk+q}}{|V_{nk}|^2} \right)$  présente un facteur d'efficacité et donne l'information sur la direction de la diffusion avec  $V_{nk}$  c'est la vitesse de l'électron appartenant à la bande n avec le vecteur d'onde k exprimée par :

$$V_{nk,\alpha} = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial \varepsilon_{nk}}{\partial k_{\alpha}} \quad (2.77)$$

Cette approximation nous permet d'investiguer les propriétés de transport à noter la résistivité effectuée par la relation de Ziman [123] présenté comme suit :

$$\rho(T) = \frac{4\pi m_e}{ne^2 k_B T} \int_0^{\infty} d\omega \cdot \hbar \omega \cdot \alpha_{tr}^2 \cdot F(\omega) \cdot \eta(\omega, T) [1 + \eta(\omega, T)] \quad (2.78)$$

Cette formulation de la résistivité électrique est utilisée par Hayman et Carbotte(1971a,b) et par Allen(1971a) qui resulte à travers la méthode variationnelle et par une égalité approximative où  $\eta(\omega, T)$  est la distribution de Bose-Einstein. Selon Réf. [124].

La mobilité électronique, obtenue à partir de l'équation de Boltzmann transport (BTE), s'exprime en fonction de la distribution de Fermi-Dirac  $f_{nk}$ , du taux de relaxation ( $\tau_{nk}^0$ ) et de la vitesse de bande ( $V_{nk}$ ) de la valeur propre de l'électron comme suit :

$$\mu_{e,\alpha\beta} = \frac{-e}{n_e \Omega} \sum_{n \in CB} \int \frac{dk}{\Omega_{BZ}} \frac{\partial f_{nk}}{\partial \varepsilon_{nk}} V_{nk,\alpha} \cdot V_{nk,\beta} \tau_{nk}^0 \quad (2.79)$$

Où  $n_e$  est la densité de porteurs de charges déterminé en se basant sur la distribution de Fermi-Dirac implémenté dans le code (EPW) [7].

# *Supraconductivité dans les éléments mono-atomiques bi-dimensionnels*

---

Dans le présent chapitre, le phénomène de la supraconductivité est examiné sous divers angles, en commençant par une approche historique depuis sa découverte, puis en abordant son développement théorique et les résultats obtenus en termes de température critique. La théorie BCS, améliorée par la théorie de Migdal-Eliashberg, est détaillée avec tous les paramètres pertinents pour la supraconductivité. Le couplage électron-phonon ainsi que le gap supraconducteur, qui représente l'énergie liant les paires d'électrons pour former une entité bosonique superfluide, sont également explorés. Enfin, dans la troisième section, la supraconductivité dans les matériaux bi-dimensionnels mono-atomiques est discutée, mettant en lumière notre contribution particulière à la supraconductivité médiée par le couplage électron-phonon dans l'aluminene et ses propriétés de transport électronique.



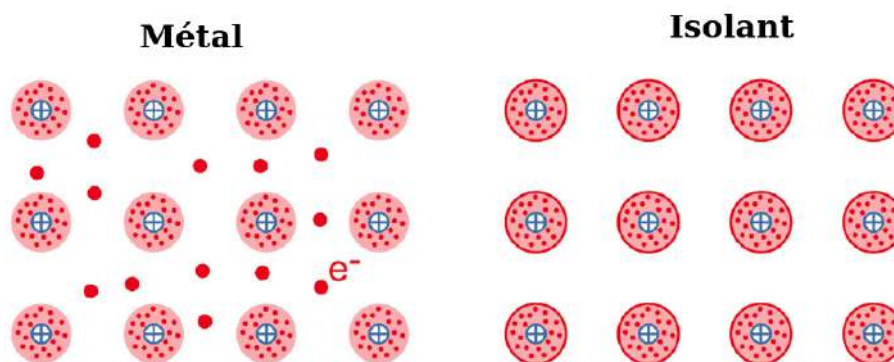
**Figure 3.1.** – Lévitation magnétique par effet Meissner

# 1 *Supraconductivité : Description du phénomène*

## 1.1 *Aspects électroniques et magnétiques d'un supraconducteur*

La supraconductivité est un phénomène qui, dans certains types de matériaux, une résistance électrique et une expulsion de champ magnétique exactement nulles peuvent se produire en dessous d'une température critique. La supraconductivité a été découverte le 8 avril 1911 par Heike Kamerling honnes [1]. En utilisant le mercure à la température de 4,2 K, il a observé que la résistance disparaissait brusquement. Au cours des décennies suivantes, la supraconductivité a été observée dans plusieurs autres matériaux. En 1913, le plomb est découvert comme supraconducteur à 7 K et en 1941, le nitrure de niobium était supraconducteur à 16 K. Avant 1980, la température critique trouvée ne peut pas être supérieure à 30 K ces supraconducteurs sont appelés des supraconducteurs conventionnels. Avant d'entrer dans plus de détails sur le phénomène de supraconductivité, quelques explications fondamentales sont nécessaires, liées aux métaux, aux isolants et à leurs propriétés. Ceux-ci sont illustrés à la Fig (3.2), où la différence décisive entre les deux classes de matériaux est indiquée. Dans un métal, des charges libres, à savoir des électrons, sont présentes qui fournissent le courant électrique. En revanche, dans un isolant, toutes les charges sont fortement liées à l'ion et ne peuvent pas se déplacer librement à travers le cristal. Si un champ électrique est appliqué à un conducteur, les charges se déplacent et fournissent le courant. Les métaux, isolants et supraconducteurs typiques sont répertoriés largement dans la bibliographie. La conductance électrique d'un matériau peut être caractérisée par sa résistivité  $\rho$  qui a de petites valeurs pour les bons conducteurs (métaux) et de très grandes valeurs pour les mauvais conducteurs (isolants). Il est intéressant de noter que les métaux avec la conductivité électrique la plus élevée, à savoir l'argent, le cuivre et l'or ne sont pas supraconducteurs, tandis que les métaux à faible conductivité électrique tels que l'aluminium, le plomb et le mercure sont supraconducteurs.

Comment visualiser la résistivité typiquement observée dans n'importe quel métal ? Ceci est illustré sur la Fig.3.2 (à gauche). Dans un métal, les électrons qui transportent le courant sont diffusés par les atomes/ions qui vibrent en raison du mouvement thermique.

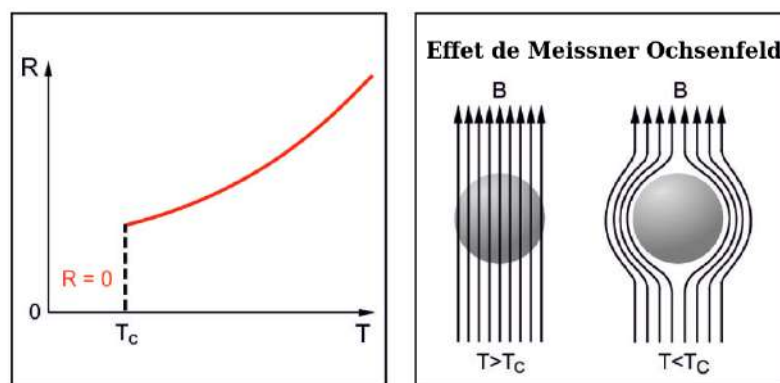


**Figure 3.2.** – Cortège électronique entre métaux et isolants.

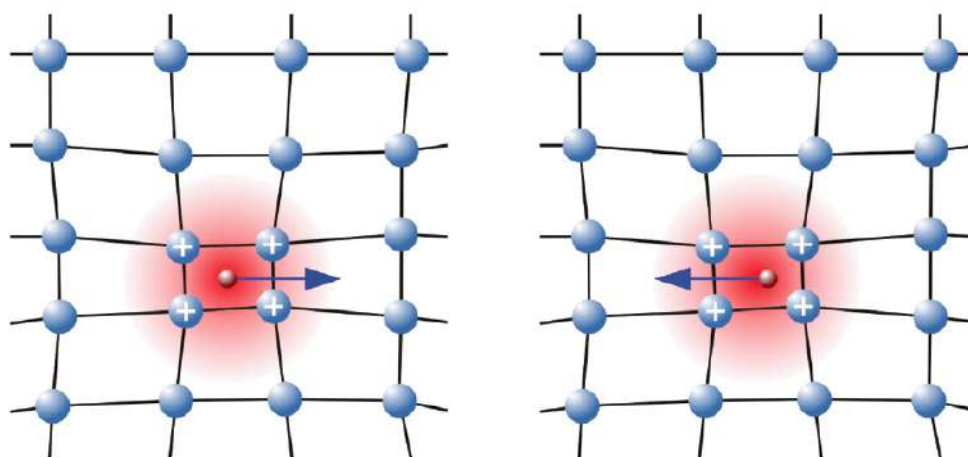
Étant donné que ce mouvement est réduit lorsque la température diminue, la résistance est également réduite et se stabilise dans le régime à basse température. Elle reste cependant finie à toutes les températures. Cela contraste fortement avec un supraconducteur, où la résistivité du supraconducteur devient incommensurablement petite à la température de transition  $T_c$ , comme indiqué par la ligne en pointillés sur la figure 3.3 (à gauche). Le résultat expérimental bien connu de la découverte de la supraconductivité dans le mercure de Heike Kamerlingh Onnes et Gilles Holst est illustré à la Fig. 3.3 [1].

La différence distincte entre un métal normal et un supraconducteur se réside que dans un métal, la résistivité électrique diminue avec la température et atteint une valeur finie presque indépendante de la température à basse température, dans un supraconducteur, la résistivité est généralement plus grande que dans un métal à haute température signalant le comportement d'un métal à faible conductivité électrique et à  $T_c$ , il tombe à zéro, ce qui signifie une conductance électrique parfaite. Deux propriétés fondamentales sont intimement liées à l'état supraconducteur, à savoir (i) la conductance parfaite et (ii) l'effet dit Meissner-Ochsenfeld par lequel un champ magnétique est complètement expulsé du supraconducteur, alors qu'à l'état normal, il pénètre dans le supraconducteur (voir figure 3.3). L'effet Meissner-Ochsenfeld est à l'origine de la lévitation magnétique.

Afin de visualiser l'interaction d'appariement attractive dans les supraconducteurs, il faut imaginer un électron entouré d'ions chargés positivement. En conséquence de l'interaction attractive entre l'électron et les ions voisins, le réseau se déforme autour de l'électron (Fig. 3.4). De cette façon, la charge négative de l'électron est masquée et apparaît comme un nuage efficace chargé positivement, attirant ainsi un deuxième électron. L'état apparié est un état quantique cohérent macroscopique avec des propriétés uniques. La distance entre les électrons appariés, c'est-à-dire leur longueur de cohérence, est très



**Figure 3.3.** – Modèle de résistivité dans les supraconducteurs (à gauche) effet Meissner-Ochsenfeld (à droite)



**Figure 3.4.** – Couplage électron-électron dans le réseau

grande dans les supraconducteurs conventionnels et peut facilement dépasser 100 nm (les constantes de réseau typiques sont de l'ordre de 0,5 à 1 nm). Cela implique que dans ces supraconducteurs, de nombreuses paires coexistent dans un volume unitaire et par conséquent se chevauchent également. De plus, pour que cet état soit favorisé par rapport à l'état normal, son énergie doit être plus faible et le gain d'énergie issu de la formation du couple étant appelé écart ou gap d'énergie supraconductrice. Ceci peut être mesuré directement et fournit un excellent outil pour confirmer la supraconductivité.

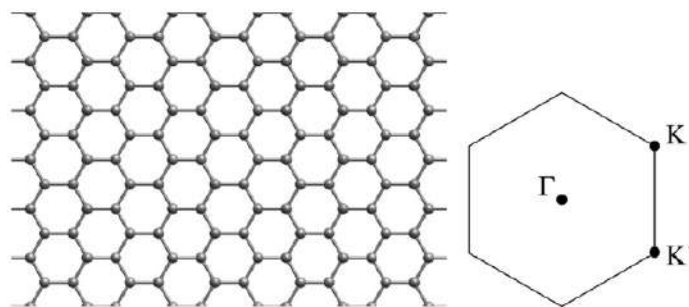
Théoriquement, ils peuvent être pleinement expliqués par la théorie BCS et la théorie phénoménologique de Landau-Ginzburg [125]. La supraconductivité est un phénomène quantique macroscopique du système électronique. Son origine réside dans une instabilité

de l'état liquide de Fermi qui conduit à un nouvel état fondamental de paires d'électrons corrélés (paires de Cooper). Dans leur article inaugural, Bardeen, Cooper et Schrieffer (BCS) [2] ont montré que cet état est stabilisé, chaque fois qu'il existe une interaction attractive entre deux électrons. Une telle interaction attractive est toujours fournie par le couplage électron-phonon, qui représente ainsi une source naturelle d'appariement dans tout métal.

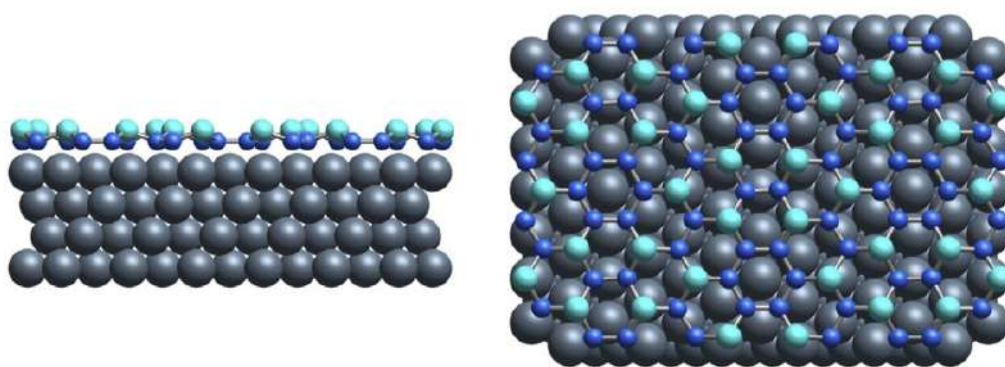
L'EPC est connu pour être le mécanisme d'appariement dans la plupart des supraconducteurs, qui sont communément appelés supraconducteurs classiques pour les distinguer des matériaux plus exotiques où d'autres types de mécanisme d'appariement sont suspectés. La théorie BCS ne traitait l'EPC que sous une forme simplifiée adaptée à la limite de couplage faible. Une théorie plus complète a été élaborée peu de temps après en appliquant des techniques à plusieurs corps. La théorie d'Eliashberg qui en résulte [3,4] étend le cadre de BCS au régime de couplage fort et permet une prédiction quantitative de nombreuses propriétés de l'état supraconducteur. Une propriété importante de l'état supraconducteur est que le spectre des quasi-particules est béant. La taille de l'écart joue le rôle d'un paramètre d'ordre. Dans ce qui suit, nous discutons des ingrédients essentiels de la théorie de la supraconductivité médiée par les phonons à couplage fort, également connue sous le nom de théorie de Migdal-Eliashberg.

## 1.2 Évolution des matériaux bi-dimensionnels

Graphène [6, 126–130] : L'exemple le plus connu de la famille des Xènes est le graphène, une seule couche d'atomes de carbone. En fait, ce matériau suscite l'intérêt depuis longtemps [31]. Un large éventail de propriétés exceptionnelles ont fait du graphène un "supermatériau" qui captive encore aujourd'hui une large communauté : il est flexible, résistant et transparent. De plus, en raison de sa structure atomique en nid d'abeille (Fig. 3.5), le graphène présente une dispersion de bande linéaire près du niveau de Fermi constitué de cônes de Dirac (Fig. 3.5) aux points K et K' de la zone de Brillouin 2D [127, 130]. Cette dispersion linéaire près des points de Dirac est caractéristique des électrons relativistes sans masse et fait du graphène un excellent conducteur (avec une mobilité supérieure à  $200\,000\text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ ), étant plus conducteur par rapport au cuivre. Par analogie avec le graphène, une famille de matériaux bidimensionnels, appelés matériaux "Xène" a émergé. Il se compose d'éléments du groupe IV dans un réseau en nid d'abeille tels que le silicène



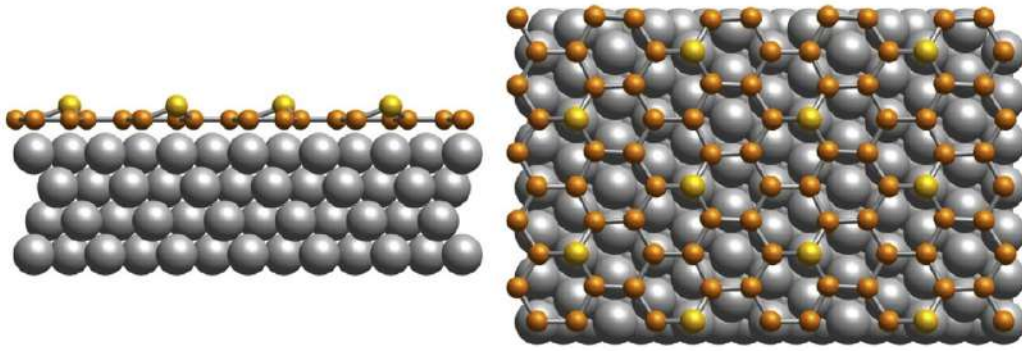
**Figure 3.5.** – Structure de Graphene et ponts de haute symétrie dans la BZ.



**Figure 3.6.** – Vues de côté et de dessus d'une couche de silicène (bleu) sur Ag(111).

(Si), le germanène (Ge) et le stanène (Sn). Elle a été étendue au groupe V, phosphorène (P) et bismuthène (Bi), et au groupe III, borophène (B), même s'ils n'ont pas de structure en nid d'abeille. D'autres matériaux Xènes ont également été examinés récemment, notamment le gallène [131], l'arsène [132], l'antimone [133, 134] et le tellurène [135]. Dans ce qui suit, nous nous concentrerons sur certains de ces matériaux Xène.

Silicene : il correspond à une couche de silicium d'une épaisseur atomique ayant la structure en nid d'abeilles [136, 137]. La liaison entre les atomes de Si provient d'une hybridation mixte  $sp^2$  et  $sp^3$ , alors que l'hybridation  $sp^2$  est favorisée pour le carbone dans le graphène. Ainsi, les couches de silicène ne sont pas parfaitement plates comme le graphène, mais ont une structure bâclée avec des atomes de Si dans deux sous-réseaux triangulaires n'ayant pas la même position dans la direction hors du plan [138]. Un modèle du silicène, y compris la caractéristique de flambage, a été théoriquement étudié en 1994 [139]. La croissance épitaxiale sur substrat a été rapportée en 2012 [140] et la couche a été trouvée dans divers substrats, Ag(111) fig 3.6, ZrB<sub>2</sub>(0001), Ir(111), Au(110) ou ZrC(111) [136]. La quantité de flambage dans le silicène s'est avérée être régulée par un champ électrique

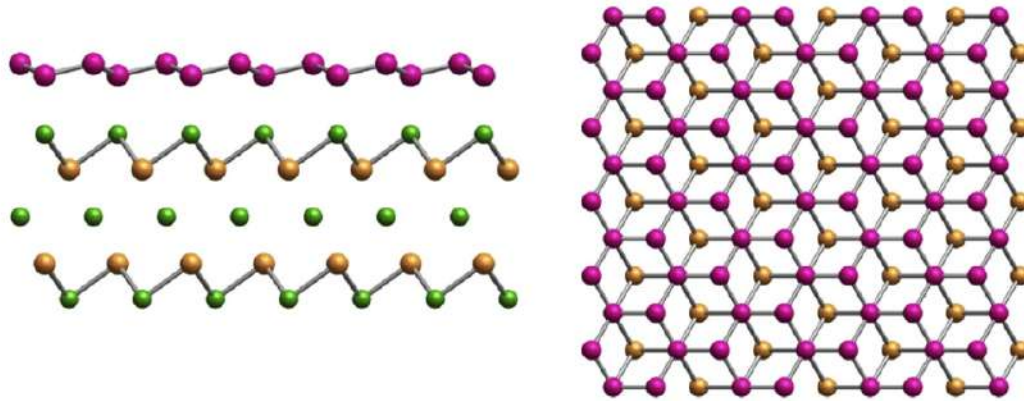


**Figure 3.7.** – Vues de côté et de dessus d’une couche de germanène (orange) sur Al(111)

externe, appliqué perpendiculairement à la feuille. Cela indique l’accord possible de la structure électronique, en particulier la bande interdite, lorsque la couche est intégrée dans un FET [141]. Le silicium est devenu une cible de recherche pour la physique afin d’examiner diverses prédictions, y compris l’effet Hall de spin quantique [142, 143]. Notons également ici que certaines études remettent en question la structure atomique des couches de silice, en particulier sur des substrats d’argent. Ils arrivent à la conclusion que les atomes de silicium interagissent fortement avec le substrat, conduisant finalement à un alliage de surface [144, 145].

Germanene [146, 147] : Une feuille de l’allotrope de germanium a été synthétisée chimiquement en 2013 sous forme de germanane, le germanene à terminaison hydrogène et examinée en tant qu’élément électrique dans des dispositifs en raison de sa mobilité élevée des porteurs. La croissance épitaxiale du germanène a été signalée en 2014. La couche peut être formée sur des substrats Au (111), Pt (111), Al (111), MoS<sub>2</sub> ou GaAs (001) [148, 149]. Le germanene, comme le silicene, a également une structure en nid d’abeille bâclée (Fig. 3.7 et une structure électronique similaire au silicene [150]. Ainsi, une verticale champ électrique peut être utilisé pour régler la bande interdite. La couche a également suscité l’intérêt, car elle présente des propriétés uniques associées aux spins, telles que le transport polarisé en spin, les propriétés magnétiques et l’effet Hall de spin quantique [150].

Antimonène : il a également une structure en nid d’abeilles bâclée et correspond à une couche biatomique de Sn(111) avec empilement de deux sous-réseaux triangulaires (voir Fig. 3.8). La croissance épitaxiale sur Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>(111) a été mise en évidence en 2015 [151], comme le montre la Fig (3.8), et la couche se développe également sur Ag(111) [152]. Dans l’élément du groupe IV, l’atome d’étain est le plus lourd et, par conséquent, on s’attend à

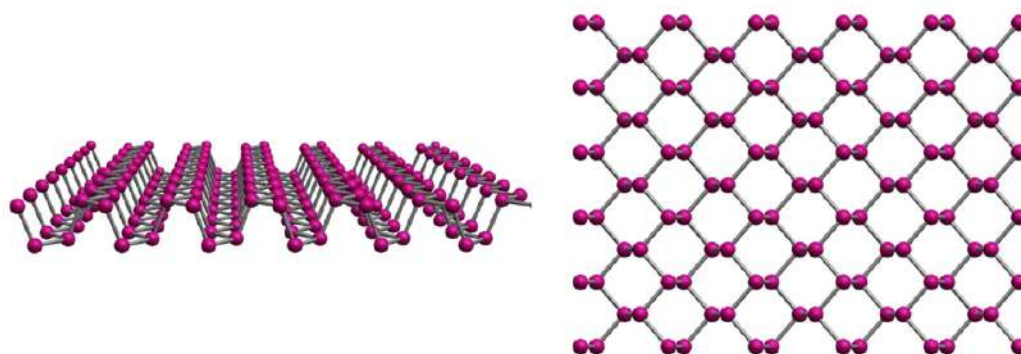


**Figure 3.8.** – Stanene composé d'une couche d'étain Sn (mauve) mise en évidence par épitaxie sur le  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$

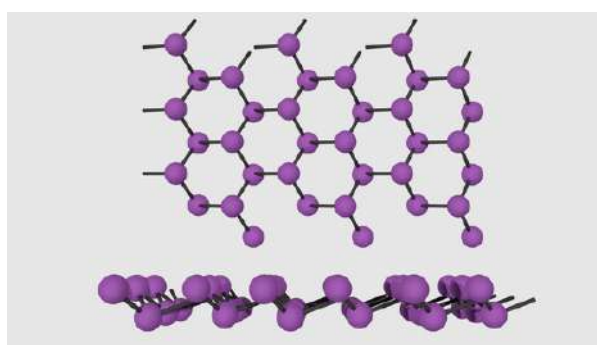
ce qu'il montre le plus grand couplage spin-orbite. En effet, la bande interdite induite par le couplage spin-orbite est de 73 meV pour le stanène alors qu'elle n'est que de 24 meV pour le silicène ou de 1 meV pour le graphène [153]. Un contrôle de la structure de flambage a permis d'augmenter encore le couplage spin-orbite de plusieurs ordres de grandeur. Des recherches théoriques prédisent en outre diverses propriétés intrigantes telles que les transitions topologiques, la supraconductivité et l'effet Hall de spin quantique [154].

Phosphorène [155, 156] : couche atomique de phosphore, le phosphorène, peut être considérée comme une seule couche de phosphore noir qui est l'un des allotropes du phosphore [156]. La synthèse du phosphore noir put être faite en 1914. Par exfoliations mécaniques, des couches de phosphorène furent préparées. Une monocouche de phosphorène est semi-conductrice, avec un gap électronique de 1,5 eV qui se réduit à 0,3 eV avec une épaisseur jusqu'au phosphore noir massif. De plus, les couches de phosphorène ont une mobilité des porteurs de  $1000 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$  [155]. Ces propriétés physiques rendent la couche particulièrement adaptée aux dispositifs opto-électroniques. Le transistor au phosphorène a été inventé en 2014. Du point de vue de la structure atomique, une couche de phosphorène a une structure en nid d'abeille plissée ou une structure orthorhombique, comme le montre la Fig.(3.9) Cette structure anisotrope devrait donner lieu à des propriétés intéressantes telles qu'un coefficient thermoélectrique élevé et une flexibilité élevée [155].

Bismuthène [157–159] Le bismuthène porte le nom d'une couche Bi bidimensionnelle. Actuellement, le nom est utilisé pour divers types de structures atomiques. Un type a la structure semblable au phosphore noir qui est différente de la structure rhomboédrique de Bi en masse [158]. Elle se forme lorsqu'un film de Bi ultra-mince est développé sur un substrat et présente une transformation allotropique unique à la structure en masse à une



**Figure 3.9.** – Vue latérale et au dessus du phosphorène

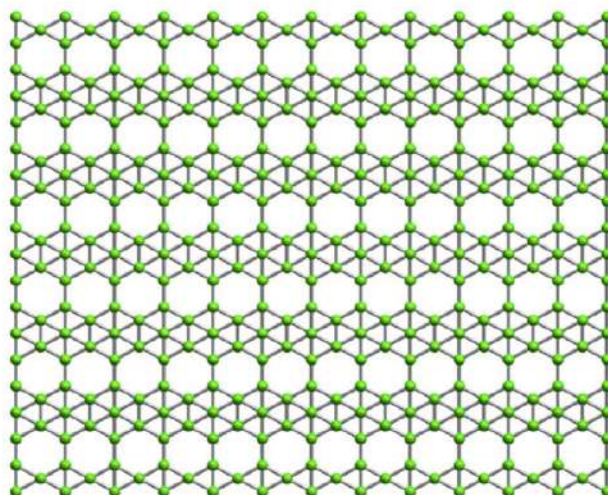


**Figure 3.10.** – Bismuthène dérive du Bismuth dans sa forme 2D

épaisseur suffisante [158].

Il est à noter qu'une bi-couche Bi (111) a été prédite comme étant un isolant topologique 2D et qu'elle a été mise en évidence expérimentalement sur le substrat  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  [159]. Un réseau en nid d'abeilles de bismuth, associé à des atomes d'hydrogène, a été signalé sur la surface de SiC (0001) [157]. En tant qu'élément à numéro atomique élevé, le bismuth présente un important couplage spin-orbite et, par conséquent, une bande interdite autour de 0,8 eV a été mise en évidence. Cette caractéristique unique parmi les matériaux Xene connus fait du bismuthène un candidat idéal pour le système Hall de spin quantique à température ambiante.

**Borophene :** Des variétés de feuilles monoatomiques de bore, borophene, ont été prédites par des calculs théoriques [160]. La fig(3.11) montre une des structures atomiques, le feuillet  $\beta_{12}$ . La structure peut être décrite comme un réseau hexagonal avec des défauts atomiques ou un réseau en nid d'abeille avec des atomes supplémentaires. Contrairement aux allotropes non-métalliques des cristaux tridimensionnels de bore, la feuille est métallique. Le borophene en feuillet  $\beta_{12}$  a été mis en évidence sur le substrat Ag(111) en 2015-16 [161]. Les expériences ont mis en évidence des fermions de Dirac sensibles à l'in-



**Figure 3.11.** – Feuille de borophene  $\beta_{12}$

teraction entre la feuille et le substrat. Divers feuillet atomiques de composés de bore et leurs structures électroniques uniques, y compris les fermions de Dirac, sont prédits par des calculs théoriques.

### 1.3 *Supraconductivité dans les matériaux bi-dimensionnels mono-atomiques*

La supraconductivité comme d'autres phénomènes physiques est examinée au niveau des matériaux bidimensionnels en raison de leurs résultats spectaculaires ainsi que leurs formes maniables qui peuvent être utilisées dans les applications nanotechnologiques. Les premières investigations ont visé les matériaux 2D mono-atomiques comme le borophène [162], phosphorène [163] stanène [164] ou silicène [165] quant à l'aluminène [8] il est investigué dans la section 3 ou il fait partie de notre contribution, l'ensemble de ces systèmes ont présenté une température critique inférieure à 20 K la forme des différents allotropes du même système joue un rôle considérable sur les résultats collectés ce qui montre l'effet de la disposition des atomes et par conséquent leurs mouvements "phonons", la table 3.1 montre de diverses systèmes 2D monoatomiques avec leurs températures critiques. Les chercheurs ont essayé de voir l'effet de la concentration des porteurs de charges ainsi que la contrainte sur le comportement supraconductif du réseau.

D'après la figure 3.13 qui traite le cas du phosphorene [163] on voit que la température



critique a tendance d'augmenter avec l'existence de contrainte, mais ce comportement varie imprévisiblement en liant ces deux facteurs, ceci nous permet de déduire que c'est une réponse innée du système qui impose l'obligation de tester ces effets sur une large gamme de variations. La température critique varie de 6 K si on prend comme repère la densité étant égale à  $(10^{14} \text{cm}^{-2})$  et l'absence de contrainte à  $\sim 15\text{K}$  à (4 % de contrainte) et  $(3.10^{14} \text{cm}^{-2})$  de densité surfacique.

## 2 Théorie de Migdal-Eliashberg

### 2.1 Couplage électron-phonon

Tout d'abord, nous donnons une dérivation simple d'une interaction électron-électron efficace médiée par des phonons. En utilisant des techniques à plusieurs corps, nous dérivons ensuite les équations d'écart supraconducteur et identifions les quantités importantes liées au couplage électron-phonon, qui déterminent les propriétés supraconductrices. Le couplage des électrons au système de phonons introduit une interaction électron-électron effective, qui peut agir comme une interaction d'appariement évoquant l'état supraconducteur. L'approche générale utilisant des techniques à plusieurs corps sera discutée ci-dessous. Ici, une dérivation simple mais instructive de l'interaction effective est donnée à l'aide d'une transformation canonique correctement choisie. Pour simplifier la discussion, nous considérerons le cas d'une seule bande de quasi-particules sans spin couplée à un seul mode phonon (boson). L'Hamiltonien de Fröhlich lit alors :

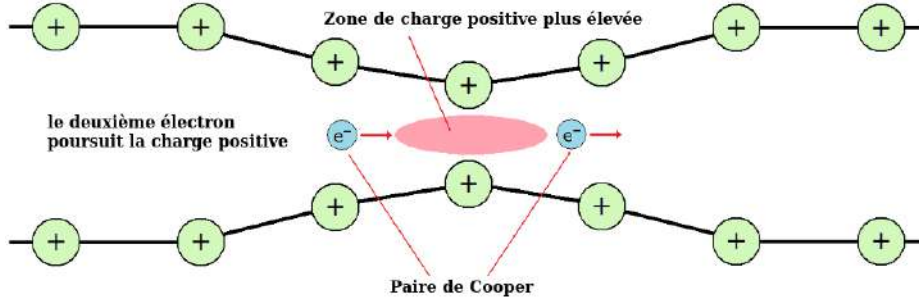
$$H = \sum_k \varepsilon_k c_k^\dagger c_k + \sum_q \omega_q \left( b_q^\dagger b_q + \frac{1}{2} \right) + \sum_{kq} g_{k,q} c_{k+q}^\dagger c_k \left( b_q + b_{-q}^\dagger \right). \quad (3.1)$$

Considérons l'Hamiltonien :

$$H = H_0 + \eta H_1 \quad (3.2)$$

où  $H_0$  est l'Hamiltonien non perturbé,  $H_1$  la perturbation et  $\eta$  représente un coefficient d'expansion, considéré comme faible. L'idée est d'effectuer une transformation canonique ;

$$H' = e^{-\eta S} H e^{\eta S} \quad (3.3)$$



**Figure 3.14.** – Illustration du passage du paire de cooper dans le réseau.

et éliminer le terme de premier ordre dans  $\eta$  en choisissant l'opérateur  $S$  de manière appropriée. Développer (3.3) dans une série entière en  $\eta$  donne :

$$H' = H + \eta[H, S] + \frac{\eta^2}{2}[[H, S], S] + O(\eta^3) \quad (3.4)$$

Pour éliminer le terme linéaire dans  $\eta$ , il faut trouver un  $S$  qui vérifie la condition :

$$H_1 + [H_0, S] = 0 \quad (3.5)$$

Alors l'Hamiltonien transformé peut s'écrire :

$$H' = H_0 + H_{eff} + O(\eta^3) \quad (3.6)$$

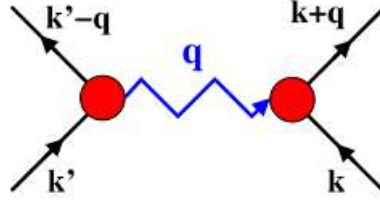
Avec  $H_{eff} = \frac{\eta^2}{2}[[H_1, S]]$  son approche générale est maintenant appliquée à l'Hamiltonien de Fröhlich (3.1) avec  $H_0 = H_e + H_{ph}$  et  $\eta H_1 = H_{e-ph}$ . Pour l'opérateur canonique on fait :

$$S = \sum_{kq} g_{k,q} c_{k+q}^\dagger c_k (x_{k,q} b_q + y_{k,q} b_{-q}^\dagger) \quad (3.7)$$

Les paramètres  $x_{k,q}$ , et  $y_{k,q}$  seront déterminés afin de satisfaire l'Eq. (3.5). L'évaluation des commutateurs donne :

$$[H_e, S] = \sum_{kq} g_{k,q} (\varepsilon_{k+q} - \varepsilon_k) c_{k+q}^\dagger c_k (x_{k,q} b_q + y_{k,q} b_{-q}^\dagger) \quad (3.8)$$

$$[H_{ph}, S] = \sum_{kq} g_{k,q} c_{k+q}^\dagger c_k (-x_{k,q} \omega_q b_q + y_{k,q} \omega_{-q} b_{-q}^\dagger) \quad (3.9)$$



**Figure 3.15.** – Représentation schématique de l'interaction électron-électron effective médiée par l'échange d'un phonon (ligne bleue en zigzag). Les lignes noires indiquent les états électroniques.

En utilisant  $\omega_q = \omega_{-q}$  on obtient :

$$H_1 + [H_0, S] = \sum_{kq} g_{k,q} c_{k+q}^\dagger c_k ((1 + (\varepsilon_{k+q} - \varepsilon_k - \omega_q) x_{k,q}) b_q + (1 + (\varepsilon_{k+q} - \varepsilon_k + \omega_q) y_{k,q}) b_{-q}^\dagger) \quad (3.10)$$

Cette expression disparaît quand :

$$x_{k,q} = (\varepsilon_k - \varepsilon_{k+q} + \omega_q)^{-1}$$

et

$$y_{k,q} = (\varepsilon_k - \varepsilon_{k+q} - \omega_q)^{-1}$$

La dernière étape consiste à évaluer l'interaction effective Eq (3.6). Le commutateur  $[H_1, S]$  a la forme  $[Aa, Bb]$  avec  $A, B \propto c^\dagger c$  contenant des produits d'opérateurs de fermions, et  $a, b \propto xb + yb^\dagger$  contenant des sommes d'opérateurs de bosons. De la relation générale  $[Aa, Bb] = AB[a, b] + [A, B]ab - [A, B][a, b]$  il est facile de voir qu'il existe trois types de contributions. En gardant à l'esprit que  $[A, B]$  est à nouveau un produit de la forme  $c^\dagger c$  et  $[a, b]$  a c-nombre, le dernier terme représente un opérateur d'électron à un corps, dont on peut en fait montrer qu'il s'annule. Le deuxième terme décrit un couplage effectif d'un électron à deux phonons, également appelé terme de couplage non linéaire. Nous nous intéressons au premier terme, qui est proportionnel au produit de deux opérateurs de création fermionique et de deux opérateurs d'annihilation,  $c^\dagger c c^\dagger c$ , et représente donc une interaction électron-électron efficace. Explicitement, il a la forme :

$$\begin{aligned} H_{eff} &= \frac{\eta^2}{2} \sum_{kk'q} g_{k,q} g_{k',-q} (y_{k',-q} - x_{k',-q}) c_{k+q}^\dagger c_k c_{k'-q}^\dagger c_{k'} \\ &= \eta^2 \sum_{kk'q} V_{eff}(k, k', q) c_{kq}^\dagger c_k c_{k'-q}^\dagger c_{k'} \end{aligned}$$

Avec

$$V_{eff}(k, k', q) = g_{k,q}g_{k',-q} \frac{\omega_q}{(\varepsilon_{k'} - \varepsilon_{k'-q})^2 - \omega_q^2} \quad (3.11)$$

$H_{eff}$  décrit la diffusion de deux électrons de moment  $k$  et  $k'$  vers des états de moments  $k+q$  et  $k'-q$  par l'échange d'un boson virtuel de moment  $q$ . Ce processus est esquissé sur la figure (3.15). Dans le contexte de l'appariement dans les supraconducteurs, l'interaction effective entre les électrons de moments  $k$  et  $-k$  revêt une importance particulière. En utilisant  $\varepsilon_{-k} = \varepsilon_k$  et  $g_{-k,-q} = g_{k,q}^*$  on obtient :

$$V_{eff}(k, -k, q) = |g_{k,q}|^2 \frac{\omega_q}{(\varepsilon_k - \varepsilon_{k+q})^2 - \omega_q^2} \quad (3.12)$$

Cette interaction effective est attractive (négative) pour  $|\varepsilon_k - \varepsilon_{k+q}| < \omega_q$  et répulsive (positive) pour  $|\varepsilon_k - \varepsilon_{k+q}| > \omega_q$ . Éq. (3.11) montre que le couplage électron-phonon introduit toujours une interaction attractive pour les processus de diffusion électronique mettant en jeu de petites énergies de l'ordre des énergies des phonons.

L'état supraconducteur est un état quantique macroscopique, caractérisé par une occupation cohérente de paires de Cooper, c'est-à-dire des états avec  $(k\uparrow, -k\downarrow)$ . Dans une description à N corps, cela est lié à l'apparition de fonctions de Green anormales.

$$F(k, \tau) = -\langle T_\tau c_{k\uparrow}(\tau) c_{-k\downarrow}(0) \rangle F^*(k, \tau) = -\langle T_\tau c_{-k\downarrow}^\dagger(\tau) c_{k\uparrow}^\dagger(0) \rangle \quad (3.13)$$

Initialement introduit par Gor'kov [166]. Dans l'état normal, ces fonctions de Green anormales disparaissent. À partir de l'Hamiltonien de Fröhlich, on peut mettre en place une expansion systématique des perturbations des fonctions de Green normales et anormales, dans le but d'obtenir un ensemble d'équations auto-cohérentes. Une étape nécessaire est une récapitulation partielle d'un nombre infini de diagrammes, car l'état supraconducteur ne peut être atteint dans aucun ordre fini de perturbation. Une manière très pratique d'organiser cette algèbre de diagrammes a été introduite par Nambu [167]. On commence par définir les opérateurs à deux composantes :

$$\psi_k = \begin{pmatrix} c_{k\uparrow} \\ c_{k\downarrow}^\dagger \end{pmatrix}; \psi_k^\dagger = \begin{pmatrix} c_{k\uparrow}^\dagger, c_{-k\downarrow} \end{pmatrix} \quad (3.14)$$

et une fonction de Green 2x2 :

$$\underline{G}(k, \tau) = -\langle T_\tau \psi_k(\tau) \psi_{-k}^\dagger(0) \rangle = - \begin{pmatrix} \langle T_\tau c_{k\uparrow}(\tau) c_{k\uparrow}^\dagger(0) \rangle \langle T_\tau c_{k\uparrow}(\tau) c_{-k\downarrow}(0) \rangle \\ \langle T_\tau c_{-k\downarrow}^\dagger(\tau) c_{k\uparrow}^\dagger(0) \rangle \langle T_\tau c_{-k\downarrow}^\dagger(\tau) c_{-k\downarrow}(0) \rangle \end{pmatrix} \quad (3.15)$$

Cette équation est exprimée en forme réduite :

$$\underline{G}(k, \tau) = \begin{pmatrix} G(k, \tau) & F(k, \tau) \\ F^*(k, \tau) & G(-k, -\tau) \end{pmatrix} \quad (3.16)$$

Dans ce qui suit, les symboles soulignés indiquent des matrices 2x2 dans l'espace de spin. Le passage à la transformée de Fourier donne :

$$\underline{G}(k, i\omega_n) = \frac{1}{2} \int_{-\beta}^{\beta} d\tau e^{i\omega_n \tau} \underline{G}(k, \tau) = \begin{pmatrix} G(k, i\omega_n) & F(k, i\omega_n) \\ F^*(k, i\omega_n) & G(-k, -i\omega_n) \end{pmatrix} \quad (3.17)$$

La prochaine étape consiste à réécrire le Hamiltonien Fröhlich en termes de  $\psi, \psi^\dagger$ . Cela se fait plus facilement en utilisant les matrices de Pauli :

$$\underline{\tau}_0 = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}; \underline{\tau}_1 = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}; \underline{\tau}_2 = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}; \underline{\tau}_3 = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \quad (3.18)$$

La partie électronique sans interaction est réécrite comme :

$$H_e = \sum_{k\sigma} \varepsilon_k c_{k\sigma}^\dagger c_{k\sigma} \rightarrow \sum_k \varepsilon_k \psi_k^\dagger \underline{\tau}_3 \psi_k \quad (3.19)$$

et celle interagissante :

$$H_{e-ph} = \sum_{k\sigma} \sum_{qj} g_{k'k}^q c_{k'\sigma}^\dagger c_{k\sigma} (b_q + b_{-q}^\dagger) \rightarrow \sum_k g_{k'k}^q \psi_{k'}^\dagger \underline{\tau}_3 \psi_k (b_q + b_{-q}^\dagger). \quad (3.20)$$

La fonction Green fondamentale (liée à  $H_e$ ) prend la forme :

$$\underline{G}_0(k, i\omega_n) = \begin{pmatrix} G_0(k, i\omega_n) & 0 \\ 0 & G_0(-k, -i\omega_n) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} (i\omega_n - \varepsilon_k)^{-1} & 0 \\ 0 & (i\omega_n + \varepsilon_k)^{-1} \end{pmatrix} \quad (3.21)$$

$\underline{G}_0(k, i\omega_n)$  peut être exprimée sous la forme :

$$\underline{G}_0(k, i\omega_n) = (i\omega_n \underline{\tau}_0 - \varepsilon_k \underline{\tau}_3) \quad (3.22)$$

On peut montrer que l'équation de Dyson conserve sa forme habituelle ;

$$\underline{G}^{-1}(k, i\omega_n) = \underline{G}_0^{-1}(k, i\omega_n) - \underline{\Sigma}(k, i\omega_n) \quad (3.23)$$

avec l'inversion effectuée dans l'espace de spin bidimensionnel, où l'énergie propre  $\underline{\Sigma}$  est maintenant une matrice 2x2. L'expansion schématique de l'énergie propre contient les mêmes diagrammes que dans l'état normal, à la différence que les fonctions et sommets de Green sont maintenant représenté par des matrices 2x2. En particulier  $g_{k'k}^q$  est remplacé par  $g_{k'k}^q \tau_3$ .

La théorie d'Eliashberg est essentiellement l'extension de la théorie de Migdal de l'état normal vers l'état supraconducteur. En utilisant le théorème de Migdal, le seul diagramme d'auto-énergie important est donné par la figure (2.7). Dans la formulation de Nambu, cela donne :

$$\underline{\Sigma}(k, i\omega_n) = -\frac{1}{\beta} \sum_{n'} \frac{1}{N_q} \sum_{k', q} g_{k'k}^q \tau_3 \underline{G}(k', i\omega_{n'} \tau_3 g_{k'k}^{-q} D(q, i\omega_{n'} - i\omega_n) \quad (3.24)$$

En utilisant les matrices de Pauli  $\underline{\sigma}$  peut être écrite sous la forme générale ;

$$\underline{\Sigma}^{-1}(k, i\omega_n) = i\omega_n [1 - Z(k, i\omega_n)] \tau_0 + \chi(k, i\omega_n) \tau_3 + \Phi(k, i\omega_n) \tau_1 + \bar{\Phi}(k, i\omega_n) \tau_2 \quad (3.25)$$

avec des fonctions réelles encore inconnues et indépendantes  $Z, \chi, \Phi$  et  $\bar{\Phi}$ . De l'équation de Dyson, on trouve :

$$\underline{G}^{-1}(k, i\omega_n) = i\omega_n Z(k, i\omega_n) \tau_0 - (\varepsilon_k + \chi(k, i\omega_k)) \tau_3 - \Phi(k, i\omega_n) \tau_1 - \bar{\Phi}(k, i\omega_n) \tau_2 \quad (3.26)$$

La fonction de Green inversée est alors, en utilisant  $(a_0 \tau_0 + \vec{a} \cdot \vec{\tau})(a_0 \tau_0 - \vec{a} \cdot \vec{\tau}) = (a_0^2 - \vec{a}^2) \tau_0$ ,

$$\underline{G}(k, i\omega_n) = (i\omega_n Z(k, i\omega_n) \tau_0 + (\varepsilon_k + \chi(k, i\omega_k)) \tau_3 + \Phi(k, i\omega_n) \tau_1 + \bar{\Phi}(k, i\omega_n) \tau_2) / \mathbb{D} \quad (3.27)$$

Avec  $\mathbb{D} : \det \underline{G}^{-1} = (i\omega_n Z)^2 - (\varepsilon_k + \chi)^2 - \Phi^2 - \bar{\Phi}^2$ . Si l'on utilise cette expression pour l'Eq. (3.24) et le sépare en composantes  $\tau$ , on arrive à quatre équations auto-cohérentes pour les quatre fonctions inconnues  $Z, \chi, \Phi, \bar{\Phi}$ .

$$i\omega_n (1 - Z(k, i\omega_n)) = \frac{-1}{\beta} \sum_{n'} \frac{1}{N_q} \sum_{k', q} |g_{k'k}^q|^2 D(q, i\omega_{n'} - i\omega_n) \frac{i\omega_{n'} Z(k', i\omega_{n'})}{\mathbb{D}(k', i\omega_{n'})} \quad (3.28)$$

$$\chi(k, i\omega_n) = \frac{-1}{\beta} \sum_{n'} \frac{1}{N_q} \sum_{k', q} |g_{k'k}^q|^2 D(q, i\omega_{n'} - i\omega_n) \frac{\varepsilon_{k'} + \chi(k', i\omega_{n'})}{D(k', i\omega_{n'})} \quad (3.29)$$

$$\Phi(k, i\omega_n) = \frac{-1}{\beta} \sum_{n'} \frac{1}{N_q} \sum_{k', q} |g_{k'k}^q|^2 D(q, i\omega_{n'} - i\omega_n) \frac{\Phi(k', i\omega_{n'})}{D(k', i\omega_{n'})} \quad (3.30)$$

$$\bar{\Phi}(k, i\omega_n) = \frac{-1}{\beta} \sum_{n'} \frac{1}{N_q} \sum_{k', q} |g_{k'k}^q|^2 D(q, i\omega_{n'} - i\omega_n) \frac{\bar{\Phi}(k', i\omega_{n'})}{D(k', i\omega_{n'})} \quad (3.31)$$

Nous notons que parce que la conservation de l'impulsion détermine l'impulsion du phonon,  $q = k' - k$ , la somme sur  $q$  n'est en réalité qu'une somme sur différentes branches de phonons (j).

les propriétés des quasiparticules sont déterminées par les pôles de la fonction de Green après poursuite analytique, c'est-à-dire depuis  $D(k, i\omega_n \rightarrow \varepsilon + i\delta = 0)$ . Cela donne :

$$E_k = \sqrt{\frac{(\varepsilon_k + \chi)^2}{Z^2} + \frac{\Phi^2 + \bar{\Phi}^2}{Z^2}} \quad (3.32)$$

L'état normal correspond à une solution  $\Phi = \bar{\Phi} = 0$ .  $Z$  est le facteur de renormalisation des quasiparticules et  $\chi$  décrit les changements dans les énergies des électrons. L'état supraconducteur est caractérisé par un  $\Phi$  ou  $\bar{\Phi}$  non nul. De l'équation (3.32) on peut voir que la fonction d'écart est donnée par :

$$\Delta(k, i\omega_n) = \frac{\Phi(k, i\omega_n) - i\bar{\Phi}(k, i\omega_n)}{Z(k, i\omega_n)} \quad (3.33)$$

et décrit le gap énergétique dans le spectre des quasiparticules.  $\Phi$  et  $\bar{\Phi}$  obéissent aux mêmes équations et devraient avoir la même forme fonctionnelle jusqu'à un facteur de phase commun. Ce facteur de phase devient important dans la description des jonctions Josephson, mais n'est pas pertinent pour les propriétés thermodynamiques d'un supraconducteur homogène. Dans la suite, nous choisissons la jauge simple  $\Phi = 0$ .

## 2.2 Gap supraconducteur

Les équations d'Eliashberg représentent un ensemble complexe d'équations non-linéaires qui couplent tous les moments  $k$  les uns avec les autres. Nous allons maintenant les simplifier et dériver les équations dites isotropes où seule la dépendance en fréquence subsiste. Une dérivation très détaillée a été donnée par Allen et Mitrovic [168]. Nous n'en décrivons ici que brièvement les principales étapes. (i) Nous ignorons les changements des

quasi-particules de phonons et remplaçons D par la fonction de Green non renormalisée ;

$$D(q, i\nu_m) \rightarrow D_0(q, i\nu_m) = \int d\omega \delta(\omega - \omega_q) \frac{2\omega}{(i\nu_m)^2 - \omega^2} \quad (3.34)$$

Il convient alors de définir la fonction de couplage :

$$\alpha^2 F(k, k', \omega) = N(0) \sum_q |g_{k'k}^q|^2 \delta(\omega - \omega_q) \quad (3.35)$$

Là encore, la somme ne s'étend que sur les branches de phonons  $j$ . désigne la  $N(0) = \frac{1}{N_k} \sum_k \delta(\varepsilon_k)$  densité électronique d'états par spin à l'énergie de Fermi. (ii) Semblable à l'état normal, l'énergie propre électron-phonon évoque une renormalisation significative des quasi-particules uniquement dans une gamme d'énergie  $\pm\omega_D$  autour de l'énergie de Fermi. Il convient donc de ne considérer les grandeurs  $Z$  et  $\Phi$  qu'à l'énergie de Fermi. (iii) Nous ne considérons que les moyennes de surface de Fermi de ces quantités. La justification vient du constat que les gaps supraconducteurs sont souvent très isotropes. De plus, dans les matériaux réels, des défauts sont toujours présents qui tendent à moyenniser les écarts anisotropes [169]. Dans ces conditions, on peut remplacer les grandeurs  $Z$  et  $\Phi$  par leurs moyennes de surface de Fermi,

$$Z(i\omega_n) = \frac{1}{N_k} \sum_k w_k Z(k, i\omega_n) \quad (3.36)$$

Avec les poids  $w_k = \delta(\varepsilon_k)/N(0)$ . De même on remplace la fonction de couplage  $\alpha^2 F$  par sa valeur à la surface de Fermi et moyennée sur les deux moments électroniques ;

$$\begin{aligned} \alpha^2 F(\omega) &= \frac{1}{N_k^2} \sum_{kk'} w_k w_{k'} \alpha^2 F(k, k', \omega) \\ &= \frac{1}{N(0)} \frac{1}{N_k^2} \sum_{kk'} |g_{k'k}^q|^2 \delta(\varepsilon_k) \delta(\varepsilon_{k'}) \delta(\omega - \omega_q) \end{aligned}$$

qui définit la fonction d'Eliashberg isotrope.

La seule dépendance énergétique significative provient de  $\varepsilon_{k'}$  dans le déterminant D. Le tout mis ensemble donne, par exemple,

$$\Phi(i\omega_n) = -\frac{1}{\beta} \sum_{n'} \int d\omega \frac{2\omega \alpha^2 F(\omega)}{(\omega_n - \omega_{n'})^2 + \omega^2} \Phi(i\omega_{n'}) \frac{1}{N_q} \sum_{k'} \frac{1}{D(\varepsilon_{k'}, i\omega_{n'})} \quad (3.37)$$

Avec  $D(\varepsilon_{k'}, i\omega_{n'}) = -[(\omega_{n'}Z(i\omega_{n'}))^2 + \Phi(i\omega_{n'})^2 + \varepsilon_{k'}^2]$  La somme k finale est convertie en un intégrale :

$$\frac{1}{N_q} \sum_{k'} \frac{1}{D(\varepsilon_{k'}, i\omega_{n'})} = \int d\varepsilon N(\varepsilon) \frac{1}{D(\varepsilon, i\omega_{n'})} \approx \frac{-\pi N(0)}{\sqrt{[\omega_{n'}Z(i\omega_{n'})]^2 + \Phi(i\omega_{n'})^2}} \quad (3.38)$$

Dans la dernière étape, on a supposé que la densité électronique des états  $N(\varepsilon)$  n'a pas de dépendance  $\varepsilon$  prononcée et peut être remplacée par sa valeur à l'énergie de Fermi. Pour simplifier la discussion suivante, nous laisserons tomber l'équation pour  $\chi$ , ignorant ainsi le décalage connexe, souvent faible, des énergies électroniques. En effet  $\chi = 0$  tient exactement dans la limite de largeur de bande infinie [170]. En utilisant  $\Delta(i\omega_n) = \Phi(i\omega_n)/Z(i\omega_n)$ , cela aboutit finalement aux équations de gap isotropes :

$$\omega_n(1 - Z(i\omega_n)) = -\pi \frac{1}{\beta} \sum_{n'} \Lambda(\omega_n - \omega_{n'}) \frac{\omega_{n'}}{\sqrt{\omega_{n'}^2 + \Delta(i\omega_{n'})^2}} \quad (3.39)$$

$$\Delta(i\omega_n)Z(i\omega_n) = \pi \frac{1}{\beta} \sum_{n'} \Lambda(\omega_n - \omega_{n'}) \frac{\Delta(i\omega_{n'})}{\sqrt{\omega_{n'}^2 + \Delta(i\omega_{n'})^2}} \quad (3.40)$$

avec le noyau d'interaction

$$\Lambda(\nu_m) = \int d\omega \frac{2\omega\alpha^2 F(\omega)}{\nu_m^2 + \omega^2} \quad (3.41)$$

L'ensemble des équations non linéaires (3.40) doit être résolu de manière auto-cohérente pour une température  $T$  et une fonction d'appariement  $\alpha^2 F$  données. Le noyau entrant dans les deux équations est une fonction paire de  $\nu_m$ . Il prend sa plus grande valeur à  $\nu_m = 0$

$$\lambda = \Lambda(0) = 2 \int d\omega \frac{\alpha^2 F(\omega)}{\omega} \quad (3.42)$$

$\lambda$  est appelée constante de couplage (isotrope) elle est une mesure sans dimension de l'intensité moyenne du couplage électron-phonon. Selon sa valeur, les matériaux sont caractérisés en couplage fort ( $\lambda > 1$ ) ou faible ( $\lambda < 1$ ). En raison du facteur  $1/\omega$  dans les modes intégraux à basse énergie contribuent davantage à la force de couplage que les modes à haute énergie. L'état supraconducteur est caractérisé par une solution avec  $\Delta(i\omega_n) \neq 0$ . Le plus grand  $T$  qui permet encore une telle solution définit la température critique  $T_c$ . Parce que  $\alpha^2 F(\omega)$  tel que défini dans la fonction spectrale est une fonction positive, (3.40) possèdent toujours une telle solution supraconductrice pour des températures suffisamment basses, c'est-à-dire un  $T_c$  fini. matériel. Celles-ci comprennent la structure de bande électronique, les phonons et le vertex EPC, quantités qui sont accessibles aux techniques de premiers principes. À ce stade, il est utile de faire le lien

avec certaines grandeurs d'état normal introduites dans la section précédente. La fonction d'Eliashberg isotrope est liée à la fonction spectrale dépendante de l'état (2.40) via des moyennes d'impulsion appropriées à l'énergie de Fermi :

$$\alpha^2 F(\omega) = \sum_k w_k \alpha^2 F_k(\varepsilon = 0, \omega) \quad (3.43)$$

tandis que la constante de couplage isotrope est donnée par :

$$\lambda = \sum_k w_k \lambda_k \quad (3.44)$$

De même,  $\alpha^2 F$  peut être exprimé en termes de largeurs de raies de phonons dérivées dans la limite  $T \rightarrow 0$ , Eq. (2.51), comme :

$$\alpha^2 F(\omega) = \frac{1}{2\pi N(0)} \frac{1}{N_q} \sum_q \frac{\gamma_q}{\omega_q} \delta(\omega - \omega_q) \quad (3.45)$$

$$\lambda = \frac{1}{2\pi N(0)} \frac{1}{N_q} \sum_q \frac{\gamma_q}{\omega_q^2} \quad (3.46)$$

Le préfacteur adimensionnel  $\gamma_q/\omega_q$  dans (3.45) peut être interprété comme une mesure du couplage dû à un mode de phonon individuel. La fonction d'Eliashberg est alors donnée comme une somme sur toutes les branches de phonons et moyennée sur l'impulsion des phonons.

### 2.3 Température critique $T_c$

Jusqu'à présent, notre dérivation était basée sur l'hamiltonien de Fröhlich, où le sous-système électronique est approché par des bandes de quasi-particules sans interaction ignorant toute interaction de Coulomb. Les conséquences les plus importantes de l'interaction de Coulomb sont supposées être intégrées dans les quantités  $\varepsilon_k$  (et similaires dans  $\omega_q$ ). L'interaction résiduelle de Coulomb entre les quasi-particules ne peut cependant pas être complètement négligée dans la discussion de la supraconductivité médiée par les phonons. Il a un caractère répulsif et tend à réduire ou supprimer complètement l'appariement. La quantité analogue à la constante de couplage électron-phonon  $\lambda$  est le paramètre de Coulomb ;

$$\mu = N(0) \langle \langle V_C(k, k') \rangle \rangle_{FS} \quad (3.47)$$

qui est une moyenne sur la surface de Fermi de l'interaction de Coulomb filtrée effective  $V_c(k, k')$ .  $\mu$  est de l'ordre de 1 et n'est donc pas un petit paramètre. Mais parce que l'échelle de temps électronique est généralement beaucoup plus petite que l'échelle vibrationnelle, ou de manière équivalente les énergies électroniques sont beaucoup plus grandes que celles phononiques, seul un paramètre de Coulomb significativement réduit entre dans les équations d'Eliashberg. Il a été montré par Morel et Anderson [171], que la répulsion de Coulomb peut être pris en compte en remplaçant le noyau dans l'équation de la fonction d'écart par :

$$\Lambda(i\omega_n - i\omega_{n'}) \rightarrow [\Lambda(i\omega_n - i\omega_{n'} - \mu^*(\omega_c))\Theta(\omega_c - |\omega_{n'}|)] \quad (3.48)$$

Une coupure  $\omega_c$  est introduite qui doit être choisie beaucoup plus grande que les énergies phononiques. Le paramètre de Coulomb effectif ou pseudopotentiel de Morel-Anderson Coulomb obéit à une relation d'échelle :

$$\mu^*(\omega_c) = \frac{\mu}{1 + \mu \ln(\varepsilon_0/\omega_c)} \quad (3.49)$$

$\varepsilon_0$  désigne une échelle d'énergie caractéristique du système électronique, où les éléments matriciels moyens de l'interaction de Coulomb deviennent petits. En pratique,  $\mu^*$  est couramment traité comme un paramètre phénoménologique de l'ordre de  $\approx 0,1$  pour les métaux normaux. Une approche plus satisfaisante, qui permet effectivement d'intégrer les effets de Coulomb à partir des premiers principes, est la théorie fonctionnelle de la densité des supraconducteurs [172].

La température de transition  $T_c$  est uniquement déterminée par les grandeurs dépendantes du matériau  $\alpha^2F(\omega)$  et  $\mu^*$ . Une analyse numérique approfondie des équations des écarts isotropes a été effectuée par Allen et Dynes [118], qui a utilisé un spectre standard pour  $\alpha^2F(\omega)$  mais a fait varier  $\lambda$  et  $\mu^*$  sur une large gamme de paramètres. Leur étude a révélé deux aspects importants. Tout d'abord, ils ont trouvé que dans un espace de paramètres réduit ( $\lambda < 2$  et  $\mu^* < 0,15$ )  $T_c$  peut être bien approximé par la formule proposée à l'origine par McMillan [173], mais avec un pré-facteur modifié :

$$T_c = \frac{\omega_{log}}{1,2} \exp \left[ -\frac{1,04(1 + \lambda)}{\lambda - \mu^*(1 + 0,62\lambda)} \right] \quad (3.50)$$

Le préfacteur contient une fréquence moyenne correctement définie du spectre des phonons pondérée par la force de couplage :

$$\omega_{log} = \exp \left[ \int d\omega \log(\omega) W(\omega) \right] \quad (3.51)$$

avec la fonction de poids normalisé :

$$W(\omega) = \frac{2}{\lambda} \frac{\alpha^2 F(\omega)}{\omega} \quad (3.52)$$

Cette formule  $T_c$  est un raffinement significatif de la formule BCS  $T_c = 1,13 \omega_D \exp(-1/\lambda)$  dérivée pour la limite de couplage faible. Deuxièmement, alors que la formule  $T_c$  suggère que  $T_c$  tend vers une valeur finie dans la limite  $\lambda \rightarrow \infty$ , les équations du gap isotrope ne possèdent pas de borne supérieure principale pour  $T_c$ . Au lieu de cela, la relation asymptotique.

$$T_c \propto \sqrt{\lambda \langle \omega^2 \rangle} \quad (3.53)$$

où  $\langle \omega^2 \rangle$  est le second moment de  $W(\omega)$ .

### *3 Contribution du couplage électron-phonon à la supraconductivité et aux propriétés de transport dans l'Aluminene*

**Résumé :** Les théories de la fonctionnelle de la densité et des perturbations à plusieurs corps ont été utilisées pour étudier le caractère supraconducteur et les propriétés de transport dans l'aluminene bâclé 2D. L'examen de la supraconductivité à basse température révèle une énorme dépendance au couplage électron-phonon (EPC), notamment dans le calcul de la température critique par la théorie d'Allen-Dynes. On constate que la force de l'EPC est dominée par le phonon optique longitudinal et transversal. Le gap supraconducteur est égal à 1,5 meV à 0 K°, tombe à 0 meV pour les températures au-dessus de la température critique. Les calculs des propriétés de transport révèlent une mobilité du porteur de 8842,6  $cm^2V^{-1}s^{-1}$  à 100 K° qui diminue à  $cm^2V^{-1}s^{-1}$  à température ambiante. Les résultats de ces travaux mettent en évidence l'importance de l'aluminene en tant que candidat prometteur pour de futures applications avancées.

### 3.1 Introduction : Méthodes computationnelles et propriétés structurales de l'Aluminene

#### Introduction

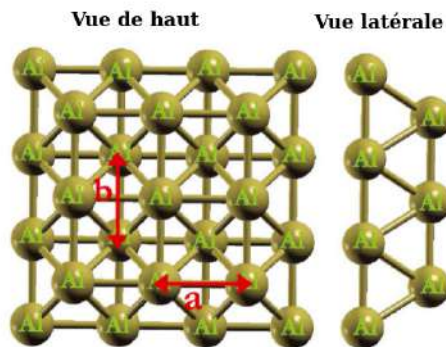
Depuis la découverte du graphène [6], des propriétés physiques exceptionnelles ont été mesurées pour ce matériau mono-atomique bidimensionnel, qui comprend un transport électrique très important [174] et des propriétés plasmoniques intéressantes [175], qui sont très prometteuses pour de nombreuses applications comme le transport balistique et les dispositifs optoélectroniques 2D [176]. Les découvertes sur le graphène ont encouragé la prédiction théorique de nouveaux matériaux 2D. Le silicène, le germanène et le stanène, composés respectivement d'éléments du groupe IV Si, Ge et Sn, présentent des caractéristiques optoélectroniques similaires à celles de leur analogue "graphène" [177]. Les composés binaires de la colonne IV, à savoir les feuillets GeC et SiC, sont des semi-conducteurs à forts effets excitoniques et à haute énergie de liaison [178, 179]. Remarquablement, les recherches pionnières sur les matériaux 2D hexagonaux de la colonne IV encouragent la liste des analogues du graphène à s'étaler y compris la feuille de mono-éléments du groupe V, tels que le phosphorène [180, 181], l'arsénène [182] et l'antimonène [183], qui sont isolants. Les monocouches à base d'éléments du groupe III, comme le borophène à structure métallique [184], le BN avec une structure cristalline parfaite et défectueuse couche hexagonale [185, 186] et les matériaux binaires associés, à savoir AlN, GaN, InN et GaTe, ont également suscité beaucoup d'intérêt [187–189]. D'autres composés hexagonaux, comme les di-chalcogénures de métaux de transition MoS<sub>2</sub>, NbSe<sub>2</sub> et WS<sub>2</sub>, ont été synthétisés [190, 191]. L'antimoniure de zinc, les monocouches d'oxyde de zinc et de ZnI<sub>2</sub>, sont des structures en nid d'abeille à base de Zn aux propriétés exceptionnelles [192–195]. Tous ces réseaux hexagonaux 2D peuvent être intégrés dans de futures applications, notamment le photovoltaïque, la plasmonique, la photonique et le stockage d'énergie [196–200]. De plus, en utilisant les calculs des premiers principes, certains matériaux 2D montrent une énorme capacité à devenir supraconducteurs en raison de leur structure électronique. Une température critique élevée, jusqu'à 22 K, a été observée dans le borophène métallique [183]. La déformation biaxiale induit une supraconductivité dans le silicène caractérisé par une température critique supérieure à 10 K à 5 % de la contrainte externe appliquée [165]. La supraconductivité anisotrope a été évaluée dans le Li-graphène décoré pour une température critique allant de 5,1 à 7,6 K Le phosphorène dopé au calcium (li-

thium) a rendu possible la production de supraconductivité médiée par les phonons [201]. L'aluminène, le matériau étudié dans ce travail, existe sous quatre formes allotropiques à savoir : planaire, triangulaire, bâclée et plissée. Récemment, une feuille de route théorique pour l'aluminène planaire synthétisé sur des substrats de graphène et de Cu a été rapportée [202]. Les quelques existants des études sur l'aluminène révèlent des résultats intéressants. L'empilement AA et AB de deux couches triangulaires génèrent des plissées et des bâclées de l'aluminène, respectivement, qui sont considérés comme des graphènes hautement dopés [203]. L'absence de fréquences imaginaires dans les courbes de dispersion des phonons décrivant la configuration bâclée de l'aluminène révèle une structure stable à caractère métallique [204]. La déformation en traction augmente la température critique de l'aluminène bâclé [205]. Les propriétés d'adsorption de certaines molécules de gaz font de l'aluminène un candidat prometteur pour les applications de détection de gaz [206]. Dans les matériaux 2D, les interactions électron-phonon (e-ph) jouent un rôle important puisqu'elles donnent lieu à des phénomènes cruciaux tels que la résistivité électrique, le transport polaronique et l'effet Kohn généré par l'effet du champ électrique expérimental [207]. Ils ont également un impact significatif sur la supraconductivité topologique comme le montrent les fonctions de Wannier [208]. D'autres méthodes théoriques ont été employées pour explorer l'effet du couplage e-ph (EPC) sur les caractéristiques intrinsèques des matériaux 2D. En particulier, le processus e-ph est dominé par des phonons optiques hors-plan dans le stanène [209]. Dans les nano-rubans de stanène et de graphène, la charge et la conductance thermique sont modulées par le couplage électron-phonon induit par la contrainte périodique [210]. De plus, les fortes interactions e-ph ont un effet important sur le transport et les propriétés optiques de la mono-couche InSe [211]. La thermalisation des électrons chauds, difficile à déduire expérimentalement, a été simulée pour certains hybrides XC à base de carbone 2D, où la durée de relaxation de l'électron photo-excité a été déterminée [212]. Motivé par l'ensemble des résultats évoqués ci-dessus sur les matériaux 2D et l'impact du couplage électron-phonon sur leurs propriétés physiques, nous étudions le cas de l'aluminène bâclé. Une partie de notre intérêt est d'étudier les propriétés de transport de la forme bâclée d'Al- monocouche et de présenter une étude détaillée de tous les aspects de l'EPC qui, à notre connaissance, font encore défaut dans la littérature. Pour ce fait, en se basant sur les calculs de la densité de la fonctionnelle et de perturbations à plusieurs corps, nous donnons un aperçu approfondi de l'EPC en fonction de deux paramètres clés de l'aluminène bâclé, à savoir le caractère supraconducteur et les propriétés de transport. En raison de la charge de calcul importante du couplage électron-phonon nécessitant une détermination pointue de la zone de Brillouin (BZ), nous

avons utilisé la fonction de Wannier pour calculer avec précision la partie imaginaire de l'auto énergie des électrons et des phonons. Cette approche nous permet de présenter une étude détaillée de tous les aspects du couplage électron-phonon dans l'aluminène. En effet, les éléments de la matrice sont déterminés le long de toute la ligne de haute symétrie en fonction des six modes de phonons. De plus, nous calculons la largeur de raie des électrons et des phonons cartographiés dans la BZ afin d'extraire leur contribution dans l'EPC le long de la ligne de haute symétrie. Sur la base de la fonction spectrale de Migdal Eliashberg, nous complétons les résultats existants sur l'aluminène en évaluant le gap supraconducteur et en déterminant les propriétés physiques de la supraconductivité et leurs limitations par rapport à l'état normal. À cet égard, la température critique est calculée à l'aide de la formule pseudo-empirique d'Allen-Dynes. Le gap supraconducteur est tracé en température tandis que la variation de la densité d'état supraconductrice est affichée en fonction de la fréquence pour trois températures, 0,8 K ; 6,8 K et 8 K respectivement. En outre, l'influence de la température sur le changement de résistivité ainsi que la mobilité des électrons et des trous sont examinées.

### ***Méthodes computationnels et propriétés structurales.***

Les calculs sont effectués en utilisant les premiers principes de la théorie de la fonctionnelle de la densité, tels qu'implémentés dans Quantum Espresso code [213]. L'approximation généralisée du gradient (GGA) de Perdew, Burke et Ernzerhof (PBE) [38] et la pseudo-conservation de la norme potentiels [214, 215] sont employés. L'énergie cinétique d'onde plane et la coupure de densité de charge sont choisies pour être respectivement de 60 et 720 Ry. Pour les relaxations structurales, nous utilisons une monocouche d'aluminène avec une supercellule  $3 \times 3 \times 1$ . Pour éviter l'interaction entre les couches adjacentes, un espace de vide de 30 Bohr le long de l'axe z a été considéré. Les constantes de réseau optimisées de la cellule unitaire utilisée sont de 2,77 Å, et 2,72 Å, avec un flambement de 2,17 Å, le long de l'axe z. Pour les simulations des intégrations de la zone de Brillouin (BZ), le maillage  $32 \times 20 \times 1$  k points avec un étalement Marzari-Vanderbilt de 0,02 Ry est utilisé pour calculer la densité électronique auto-cohérente de l'aluminène [216]. De plus, les modes de phonons suivants sont calculés sur la base de la théorie des perturbations de la fonctionnelle de la densité [217] dans les  $16 \times 10 \times 1$  q-maille. Nous utilisons le code EPW [218–220] pour calculer la force de couplage électron-phonon et la température critique  $T_c$ . Afin d'étudier les propriétés de transport, les calculs non auto-cohérents de la théorie de la fonctionnelle de la densité implémentés dans le code EPW [218–220], sont



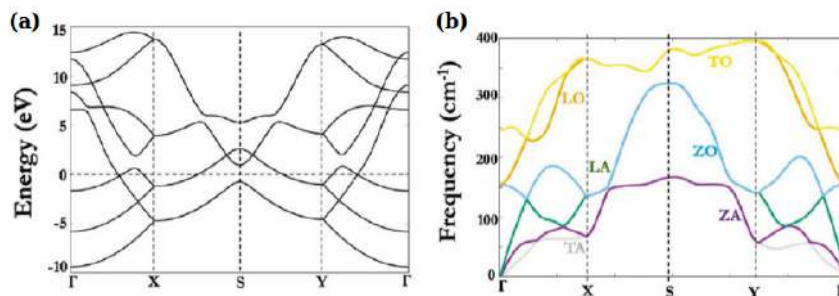
**Figure 3.16.** – Vue de dessus et de côté de la structure cristallographique d'aluminène bâclé [8].

réalisées dans le même maillage du BZ que celui utilisé dans les calculs de phonons pour la fonction spectrale de Migdal-Eliashberg, pour déduire les fonctions d'onde électroniques nécessaires aux interpolations de Wannier-Fourier dans EPW [221]. Pour les propriétés supraconductrices ; la théorie de la fonctionnelle de la densité pour les supraconducteurs SCDFE est utilisée [222]. Ainsi, les grilles de points  $k$  et  $q$  interpolées  $32 \times 20 \times 1$  sont utilisées pour assurer la convergence de toutes les valeurs physiques du couplage électron-phonon. Pour tous les calculs, la valeur du pseudo-potentiel de Coulomb  $\mu_c = 0,10$  est choisie conformément à [223, 224]. Nous présentons dans cette partie les concepts et les relations fondamentales utiles au calcul des observables rapportés et discuté dans ce travail.

Les éléments de la matrice EPC sont notre point de départ, et présentent une grande importance dans les quantités calculées dans ce travail, sont exprimés comme suit :

$$g_{mn,\nu} = \langle \Psi_{mk+q} | \partial_{q\nu} V | \psi_{nk} \rangle \quad (3.54)$$

Cependant, il est encore nécessaire de spécifier la marge d'énergie de la fonction delta à considérer, qui est dictée par la fonction "fsthick" dans le code EPW. Le "fsthick" du code EPW est défini comme la largeur de fenêtre de surface de Fermi pour prendre en compte les états dans les fonctions delta d'auto-énergie en [eV]. La réduction de cette valeur limite le nombre de bandes incluses dans les calculs d'auto-énergie. L'aluminène est un matériau bi-dimensionnel existant sous quatre formes allotropiques. Comme le montre la figure (3.16), nous nous concentrons ici sur le réseau triangulaire avec le groupe spatial de  $D_{2h-13} P_{mmm}$  qui est différent de la feuille d'aluminène à base de nid d'abeilles [203, 205]. Après relaxation, les constantes de réseau optimisées  $a$  et  $b$  sont de  $2,77 \text{ \AA}$  et  $2,72 \text{ \AA}$

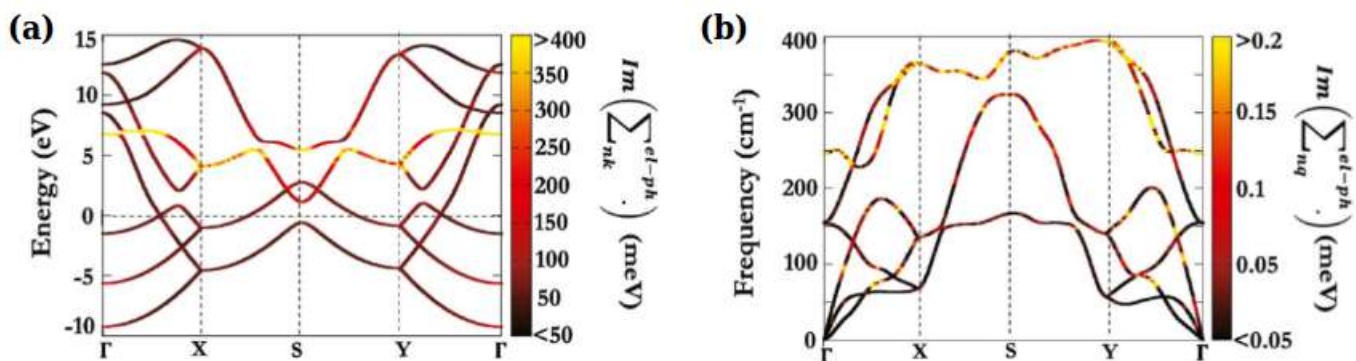


**Figure 3.17.** – (a) structure de bande électronique et (b) dispersion de phonons d'aluminène bâclé. [8]

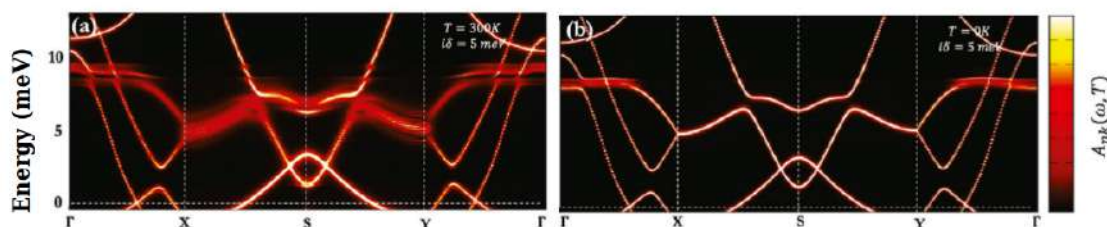
avec une hauteur du réseau triangulaire hors plan de 2,17 Å. Ces valeurs sont en bon accord avec [205]. La structure de bande électronique de la figure (3.17) (a) présente une intersection des bandes avec le niveau de Fermi, ce qui certifie la métallicité de l'aluminène. De plus, l'absence de fréquences imaginaires, sur la figure (3.17)(b) montrant la dispersion des phonons, indique une parfaite stabilité dynamique de cette structure.

## 3.2 Supraconductivité médiée par le couplage électron-phonon dans l'Aluminène

La cartographie de la largeur de raie des électrons et des phonons dans la BZ peut s'avérer cruciale pour obtenir des informations précises sur l'énergie et la fréquence des vibrations impliquée dans le processus du couplage e-p. La figure (3.18) fournit la dispersion de bande avec un codage couleur représentant les largeurs de ligne. Cela vaut notant que la largeur de raie des électrons est liée au nombre de processus de diffusion possibles. Par conséquent, plus le nombre de processus de diffusion est élevé, plus la largeur de raie est élevée. Comme le montre la figure (3.18) (a), la faible présence des états électroniques, autour du niveau de Fermi, s'exprime par la très faible énergie qui s'y trouve. à savoir SnC, GeC et SiC montrant une largeur de raie dispersée sur différentes bandes sauf la région où le CBM et le VBM sont les plus proches l'un de l'autre [212]. Un comportement similaire est détecté dans le stanène à espacement nul [209]. Le résultat obtenu constitue un critère déterminant dans la compréhension du processus de chauffage, comme celui mis en œuvre sur le chauffage diélectrique micro-onde [225]. En utilisant l'auto-énergie des phonons exprimée dans l'équation (2.51), la figure (3.19) (b) affiche la largeur de raie des phonons le long de la ligne de symétrie élevée du BZ à mettre en évidence la contribution



**Figure 3.18.** – Largeur de raie d'électron et de phonon projetées sur la structure de bande et la dispersion de phonons respectivement. [8]



**Figure 3.19.** – Fonction spectrale électronique de l'aluminène à 0 K et 300 K. [8]

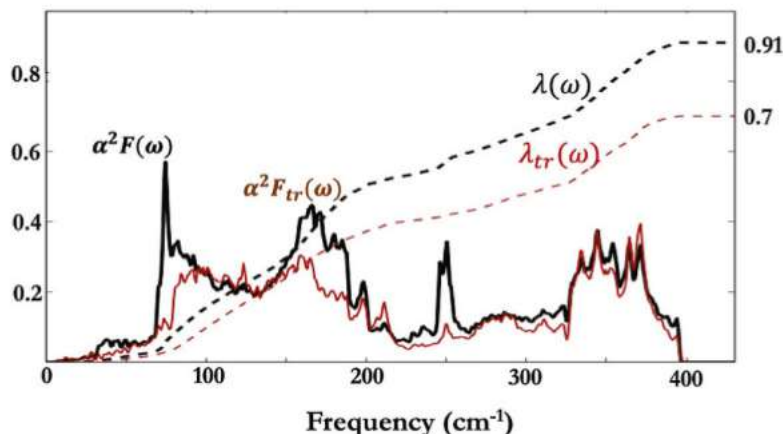
de chaque mode phonon dans la création de la force EPC. Comme prévu, les phonons acoustiques présentent les plus faibles largeurs de raie par rapport aux optiques. Plus précisément, la contribution principale provient des modes optiques longitudinaux (LO) suivis des phonons optiques transversaux (TO). En ce qui concerne les modes acoustiques, les longitudinaux ont la contribution la plus élevée dans le (EPC).

La figure (3.19) montre la fonction spectrale électronique autour du niveau de Fermi de l'aluminène intégré sur une grille  $q$  aléatoire, à deux valeurs de température. Le comportement le long de la structure de bande révèle que la fonction spectrale est plus disloquée à 300 K par rapport à 0 K. Ceci est une conséquence de la perte de poids spectral due à l'augmentation de la largeur de raie des électrons et du taux de diffusion des électrons rapporté précédemment. De plus, une fonction spectrale importante est observée au voisinage du niveau de Fermi à 300 K. Ceci est essentiellement dû à la valeur élevée de la durée de vie en bon accord avec les travaux sur les excitations en bande cohérente dans  $\text{CePd}_3$  [226]. Le long des fréquences de phonons, la fonction spectrale d'Eliashberg, illustrée à la Fig.(3.20), présente des pics à certains fréquences de phonons indiquant la

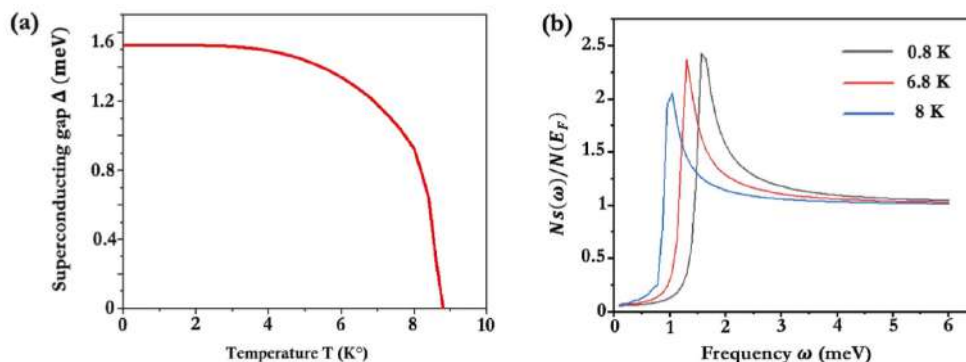
création d'EPC. Par conséquent, contrairement au cas du borophène où les fréquences courtes contribuent sur la création de la majorité de la force de couplage électron-phonon, comme le confirme la valeur élevée de la largeur de raie des phonons rapportée dans la Réf. [224], la valeur la plus élevée de la force EPC  $\lambda = 0,91$  atteinte à  $400 \text{ cm}^{-1}$  dans l'aluminène devrait être due à la contribution des modes LO et TO, comme le montre explicitement l'énergie propre des phonons représentée dans la dispersion des phonons sur la Fig.(3.18)-(b). Il s'ensuit que les vibrations optiques longitudinales et transversales sont les principales responsables de la création d'EPC. En utilisant l'équation pseudo-empirique d'Allen-Dynes [118], la température critique est exprimée en termes de Constante de répulsion de Coulomb ( $\mu_c^*$ ) fixée à 0,10 et la moyenne logarithmique de la fréquence des phonons ( $\omega_{log}$ ) comme suit :

$$T_c = \frac{\omega_{log}}{1.2} \exp\left(-\frac{1,04(1 + \lambda)}{\lambda - \mu_c^*(1 + 0.62)\lambda}\right) \quad (3.55)$$

Il s'ensuit que la  $T_c = 8,83\text{K}$  est la température séparant l'état supraconducteur de l'état normal dans l'aluminène. Avec respect aux quelques travaux existants sur les matériaux 2D, notre valeur obtenue est comparable à celle du silicène contraint [165] et du graphène décoré au Li [227], mais inférieure à 33 K rapportée pour le borophène qui présente une supraconductivité anisotrope de type II [224]. Le gap supraconducteur  $\Delta(i\omega_j)$  de l'aluminène, déduit de l'équation entièrement isotrope de Migdal-Eliashberg, est tracé en fonction de T sur la figure (3.21)-(a). Le gap supraconducteur, défini comme l'énergie liant les électrons des paires de Cooper, est maximal à basse température et commence décroissant pour disparaître complètement à la température critique 8,83 lorsque la paire de Cooper se dissocie et que la supraconductivité cesse d'exister. 5(a),  $\Delta \simeq 1,5 \text{ meV}$  à  $T = 0$ , tandis que la valeur  $(\Delta/k_B T_c)$  trouvée pour  $T_c \simeq 9 \text{ K}$  est proche du rapport idéal 1,76 proposé pour le supraconducteur de type I BeAu [228]. Par ailleurs, notre résultat est conforme à [229] rapportant la proximité entre les deux paramètres pour les composés  $\text{SrPt}_3\text{P}$ ,  $\text{LaPt}_3\text{P}$  et  $\text{CaPt}_3\text{P}$ . Par l'expression du rapport idéal donné par la théorie BCS, on déduit comment le gap supraconducteur de l'aluminène s'élargit avec la force de l'interaction attractive qui a une énergie  $k_B T_c$ . Il donne également des informations sur la densité d'état de l'aluminène, en particulier au niveau de Fermi où il n'y a plus d'état électronique lors de l'entrée dans l'état supraconducteur. Afin d'évaluer le comportement de la densité d'état à travers différentes fréquences de phonons ( $\omega$ ), l'équation (3.56) calcule la densité d'état normalisée des quasi-particules (DOS) dans l'état supraconducteur  $N_s(\omega)$ . Ainsi, sur la base de la méthode de continuation analytique de l'approximation de



**Figure 3.20.** – Fonction spectrale d'Eliashberg (transport) et la force de couplage électron-phonon (transport) en fonction de fréquences de vibration. [8]

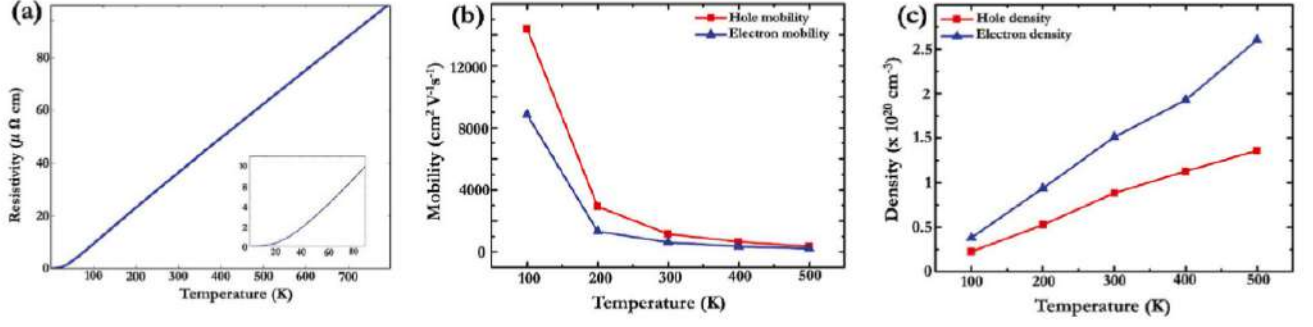


**Figure 3.21.** – (a) Gap supraconducteur en fonction de la température, (b) ratio de densité d'états supraconducteurs sur celle au niveau de Fermi en fonction de la fréquence. [8]

Padé qui calcule la fonction d'écart de fréquence réelle, on peut calculer le DOS supraconducteur qui est le rapport de  $N_s(\omega)$  et de la densité normale au niveau de Fermi  $N(\varepsilon_f)$  exprimé comme suit [230] :

$$\frac{N_s(\omega)}{N(\varepsilon_F)} = \Re \frac{\omega}{\sqrt{\omega^2 + \Delta^2(\omega)}} \quad (3.56)$$

Comme le montre la figure (3.21)-(b), l'augmentation de la température induit une diminution des pics de quasi-particules supraconductrices DOS. À T fixe, l'augmentation de la fréquence des phonons fait converger le rapport  $\frac{N_s(\omega)}{N(\varepsilon_f)}$  vers 1, révélant un passage du supraconducteur à l'état normal. Il se produit pour  $\omega \geq 1,57; 1,35$  et  $1,04$  meV correspondant respectivement à 0,8 ; 6,8 et 8 K. Au-delà de 8 K, l'aluminène s'approche de son



**Figure 3.22.** – (a) évolution de la résistivité (b-c) mobilité et densité de porteurs de charges. [8]

$T_c$ , ainsi l'écart supraconducteur diminue comme indiqué précédemment.

### 3.3 Propriétés de transports de porteurs de charges en Aluminène

Les propriétés de transport électronique dans l'aluminène sont dérivées de la fonction spectrale de transport de Migdal-Eliashberg [ $\alpha^2 F_{tr}(\omega)$ ] et le couplage de transport électron-phonon ( $\lambda_{tr}, q\nu$ ) discutés dans la section 3 du chapitre 2 sont affichés sur la Fig (3.22). Pour les fréquences de phonons allant de 0 à  $350\text{ cm}^{-1}$ , la courbe  $\alpha^2 F_{tr}(\omega)$  est inférieure à  $\alpha^2 F(\omega)$ . Pour les hautes fréquences dans l'intervalle  $[350 - 400]\text{ cm}^{-1}$ , la forme des deux courbes devient approximativement similaire. Cette tendance indique que la diffusion vers l'avant est préférée aux grands angles entre  $V_{mk+q}$  et  $V_{nk}$ . À 400 K, le couplage de transport  $\lambda_{tr}$ , atteint la valeur 0,7 qui est inférieure de 33 % à la force  $\lambda$  en accord avec le dichalcogénure de métal de transition monocouche métallique TaS<sub>2</sub> [231]. En utilisant l'équation (2.78), nous traçons la résistivité ( $\rho$ ) sur la figure (3.22)-(a). On montre que la résistivité de la feuille d'Al reste nulle entre la température absolue et la température critique, puis augmente légèrement jusqu'à 40 K. Au-delà de cette température seuil, la courbe est une droite de pente 0,1264. À température ambiante,  $\rho$  est d'environ  $38\ \mu\Omega\text{cm}$  soit 12 fois beaucoup plus que  $3,1\ \mu\Omega\text{cm}$  calculé pour l'Al massif [232]. Cette différence est induite par l'expansion du couplage de transport d'électrons  $\lambda_{tr} = 0,46$  dans l'Aluminium massif [233] contre 0,71 pour l'aluminène. Ce résultat confirme la forte résistivité dépendante de la structure atomique, principalement attribuée à la dimensionnalité réduite et à la différence de densités de porteurs dans les matériaux aluminium 3D et 2D en accord avec [234]. En résolvant l'équation (2.79) pour les électrons et les trous, la mo-

bilité des porteurs ( $M$ ) dans l'aluminène monocouche est évaluée sur la figure (3.22)-(b) le long de la variation de température. Aux faibles valeurs de  $T$ , la mobilité du matériau est beaucoup plus élevée par analogie avec la résistivité calculée précédemment. Lorsque  $T$  augmente, l'agitation thermique augmente. Cette agitation empêche l'électron de se déplacer facilement à l'intérieur du matériau, ainsi la mobilité des électrons diminue au profit des trous qui présentent des valeurs plus élevées, puis  $M$  tend vers 0 à haute température. Plus précisément, à partir de  $8842,6 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$  obtenu à 100K, la mobilité électronique se réduit à  $620 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$  à température ambiante. Comme prévu, il est beaucoup plus petit que le graphène [235] mais il est supérieur à  $540 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$  rapporté pour le borophène, l'autre métal 2D mono-élémentaire du groupe III [234]. La diminution des porteurs de mobilité en fonction de la température est due à l'augmentation du processus de diffusion et à la réduction du temps de relaxation. Il s'ensuit que la mobilité des porteurs et la résistivité dépendent de manière significative de la force de couplage électron-phonon. Les caractéristiques de transport de l'aluminène rendent possible sa mise en œuvre dans des nano-dispositifs ultra-minces pour la création de la future famille de matériaux à haute performance utilisant une technologie de nano-fabrication avancée [236]. Enfin, la densité de porteurs présentée à la Fig.(3.22)-(c), montre une augmentation en termes de  $T$ , c'est plus important pour les électrons par rapport aux trous. Plus précisément, à température ambiante, la densité d'électrons qui est de  $1,5 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ , passe à  $2,5 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  à 500 K. De plus, cela clarifie la diminution de mobilité causée par la température qui est assimilée à un énergie des porteurs provoquant leur pesanteur et induisant une augmentation de densité par unité de volume.

## *Conclusion*

Ce travail rapporte une étude sur l'effet du couplage électron-phonon (EPC) sur deux paramètres clé de la monocouche d'aluminène bâclé, à savoir le caractère supraconducteur ainsi que les propriétés de transport, en utilisant les théories de la fonctionnelle de la densité et des perturbations à plusieurs corps. Les calculs de la largeur de raie des électrons et des phonons révèlent que leur couplage provient principalement des modes optiques longitudinaux et transversaux. Le gap supraconducteur est déterminé et tracé en fonction de la température montrant la supraconductivité dans la région de couplage intermédiaire où  $\lambda \simeq 1$ . La densité d'état supraconducteur est également donnée en termes de fréquence pour plusieurs températures autour de la température critique de l'alumine, à savoir  $T_c = 8,83$  K. L'effet des phonons sur les propriétés de transport, y compris la résistivité, la mobilité et la densité des porteurs ainsi que leur variation en termes de température sont tous examinés et discutés. Par rapport à d'autres matériaux bidimensionnels, les résultats actuels indiquent que l'aluminene est un candidat potentiel pour la création de futurs nano-dispositifs aux propriétés de transport performantes.

# *Supraconductivité dans les matériaux composés et applications*

---

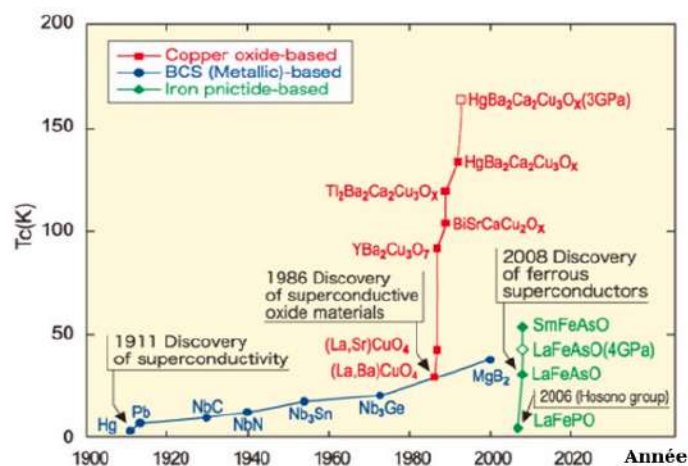
Ce chapitre expose l'état actuel de la supraconductivité et ses diverses applications, en mettant en lumière les supraconducteurs exotiques (à haute température) qui ne trouvent pas d'explication dans la théorie BCS, ainsi que ceux à basse température qui se conforment à ladite théorie et relèvent de la supraconductivité conventionnelle. Notre étude inclut la nouvelle génération de chalcogénures  $B_3S$  et  $B_3Se$ , leur processus de couplage électron-phonon, leurs caractéristiques supraconductrices, ainsi que les applications découlant de ce phénomène physique.

## *1 État d'art des matériaux supraconducteurs*

Nous présentons dans cette section l'évolution de la découverte des matériaux supraconducteurs notamment les cuprates, les alliages à base de fer à haute température et le troisième point, consacré aux monocouches composés qui présentent des résultats importants.

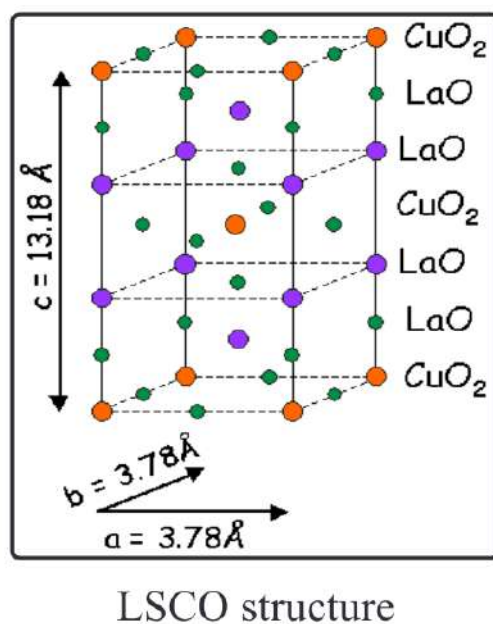
### *1.1 Cuprates à haute température*

Il existe trois grandes familles de supraconducteurs cuprates haute température (HTSC) dopés à des trous étudiées aujourd'hui. Cependant, une grande partie de la confusion dans l'étude de HTSC résulte du fait que chaque matériau est accessible à différentes techniques expérimentales. Par exemple, il est facile de mesurer la densité d'états électroniques de  $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+x}$ , mais plus difficile de mesurer ses propriétés magnétiques. Dans la recherche d'une théorie unificatrice pour tous les HTSC, il est tentant de traiter ces trois comme un seul matériau et de combiner les résultats expérimentaux de toutes les familles.



**Figure 4.1.** – Évolution des matériaux supraconducteurs les éléments bleus représentent les systèmes régis par la théorie (BCS) conventionnelles les couleurs rouges et verts pour les cuprates et les alliages fer-pnictogène respectivement.

En raison de cette pratique courante, le domaine de la recherche à haute  $T_c$  est en proie à des conflits et à des contradictions apparentes. La famille des lanthanides  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_2$  à haute  $T_c$  a été la première famille de matériaux à être découverte, par Bednorz et Muller en 1986 [237]. La structure de LSCO est illustrée dans la figure (4.2) (sans teneur en Sr). Le LSCO est physiquement le plus dur des trois matériaux, et avec des liaisons plus fortes, il est plus facile de faire pousser des mono-cristaux de grande taille ( $> 1$  cm). Les expériences de diffusion de neutrons, qui sondent la structure magnétique du matériau, sont généralement limitées à l'étude du LSCO en raison de leur besoin de gros mono-cristaux. Mais le LSCO n'a pas été étudié avec succès avec un STM "microscopie à effet tunnel", car jusqu'à présent, il n'y a pas eu de recette réussie pour obtenir une surface atomiquement plane avec un accès au tunnel par une couche isolante au plan  $\text{CuO}_2$  non perturbé pertinent. La structure  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  (YBCO) [239] sa découverte de YBCO a suivi celle de LSCO en un an. YBCO a été le premier matériau à franchir la limite de température de  $77\text{ K}^\circ$  (azote liquide), la  $T_c$  optimale est maintenant  $>90\text{ K}^\circ$  [240]. La structure de YBCO est montrée à la figure(4.3). YBCO a peut-être été le plus étudié, car c'est le cristal le plus propre et le plus ordonné. Mais les études de YBCO peuvent aussi être assez déroutantes, car il existe deux plans  $\text{CuO}$  : le plan carré et le plan en chaîne. Par analogie avec les autres familles HTSC, on pense que la supraconductivité provient du plan carré, mais il est difficile d'isoler les comportements des plans. YBCO n'est pas un matériau idéal pour les études STM, car il se clive généralement sur le plan de la chaîne. Des études STM des plans de chaîne ont été réalisées par Derro et al [241], mais on ne



**Figure 4.2.** – Maille élémentaire du cuprate LSCO [238]

pense généralement pas qu'elles accèdent aux propriétés supraconductrices intrinsèques du matériau. YBCO a généralement été utilisé dans les études de résonance magnétique nucléaire (RMN), qui sondent la distribution spatiale de champ magnétique. En effet, YBCO est si bien ordonné que tous les atomes d'une espèce particulière vivront dans le même environnement électronique (ce qui n'est pas le cas pour BSCCO ou LSCO). Plus récemment, YBCO très propre a été utilisé pour des expériences d'oscillation quantique, pour cartographier la taille des poches de Fermi [242].  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+x}$  Enfin, nous arrivons au BSCCO, à titre d'exemple  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+x}$  le matériau de prédilection de la STM et de l'ARPES. Le BSCCO a été découvert en 1988 [243]. Le BSCCO lui-même peut avoir 1, 2 ou 3 plans  $\text{CuO}$ ,  $T_c$  augmentant avec le nombre de plans. Le bismuth peut également être remplacé par du thallium ou du mercure, ce qui donne le matériau  $T_c$  le plus élevé connu ( $\sim 135 \text{ K}^\circ$ ) [244]. BSCCO est en concurrence avec YBCO en tant que matériau le plus utile sur le plan technologique. YBCO a été utilisé dans les applications de champ magnétique, car il est plus facile d'épingler le flux. YBCO peut être utilisé pour développer des SQUIDS à haute  $T_c$  avec des jonctions Josephson à joint de grains [245]. La structure de BSCCO est illustrée à la figure (4.4). Les techniques sensibles à la surface telles que STM et ARPES peuvent étudier le BSCCO, car il se clive facilement entre les couches, laissant une surface atomiquement plate pour les études.

Le diagramme de phase des supraconducteurs au cuprate peut être divisé en deux régions

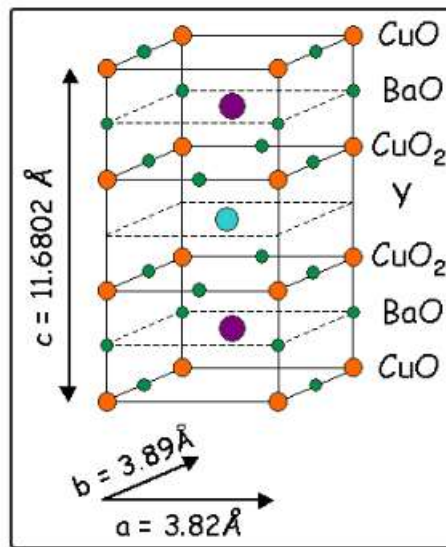
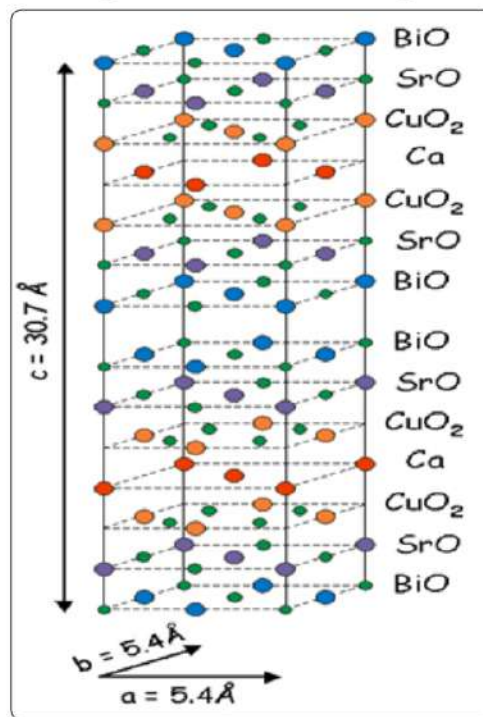


Figure 4.3. – Maille élémentaire du cuprate YBCO



**BSCCO structure**

Figure 4.4. – Maille élémentaire du cuprate BSCCO

figure (4.5), le côté dopé aux électrons et le côté dopé aux trous. Le diagramme en phase des supraconducteurs cuprates dopés aux trous et dopés aux électrons a été montré. Le soi-disant composé parent dans les cuprates (Par exemple  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$  non dopé pour  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ , la concentration de trous est nulle.) est un isolant antiferromagnétique. La température de Néel est d'environ 350 K. Avec le dopage du système par les trous, l'état de l'isolant antiferromagnétique est rapidement supprimé et on commence à observer une supraconductivité de dopage d'environ 5 % [246]. Le dôme supraconducteur est un autre comportement courant parmi les familles de cuprates, même si la température de transition diffère considérablement d'environ 35 à 138 K. Le  $T_c$  maximum sera observé autour d'un niveau de dopage de 16% qui est appelé la région dopée de manière optimale. La région de dopage entre 5 et 16% est appelée la région dopée positivement. L'état normal de cette région est la région métallique étrange, qui est caractérisée par le pseudo gap. Bien que cette région soit métallique à l'état normal, elle ne peut pas être définie comme la région classique du liquide de Fermi ; c'est pourquoi on l'appelle, la région métallique étrange. Le diagramme de phase générique des cuprates montre une grande variété de comportements différents à différentes températures et niveaux de dopage.

Tous les composés étudiés jusqu'à présent montrent des changements caractéristiques dans presque toutes leurs propriétés thermodynamiques et de transport lorsque la température,  $T$  ou le nombre de trous par cellule unitaire de  $\text{CuO}_2$  varie. Le nombre de trous par unité  $\text{CuO}_2$ , est un paramètre pratique qui peut être utilisé pour comparer les différents cuprates. Les propriétés physiques des cuprates changent brusquement à la transition supraconductrice (Et aussi à la transition antiferromagnétique - [247]). Dans les autres régions du diagramme de phase, cependant, les propriétés changent graduellement et il y a une région de « croisement » plutôt qu'une transition de phase bien définie. Comprendre le diagramme de phase de la figure 4.4 revient à comprendre les cuprates et tous leurs comportements déroutants, y compris la supraconductivité à haute température. Les physiciens de la matière condensée s'intéressent à toutes les propriétés thermodynamiques, magnétiques et de transport de ces matériaux. Le défi est de développer une théorie microscopique qui prédira toutes ces propriétés. La région antiferromagnétique est la région la mieux comprise dans le diagramme de phase. À dopage nul, les cuprates sont tous des isolants, et en dessous de quelques centaines de kelvins, ce sont aussi des antiferromagnétiques (C'est-à-dire que les spins des électrons sur les ions de cuivre voisins pointent dans des directions opposées.). Cependant, lorsque le dopage est augmenté au-dessus d'une valeur critique (environ 5%, bien que cela varie d'un composé à l'autre), l'état antiferromagnétique disparaît et nous entrons dans la région dite "pseudo gap" ou "sous

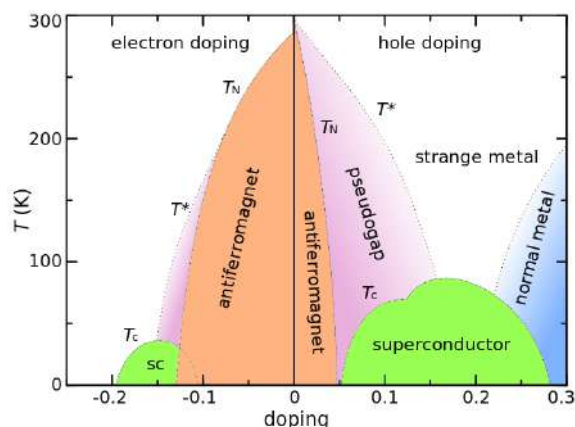


Figure 4.5. – Diagramme de phase de cuprate

dopée". Il est dit sous-dopé, car le niveau de dopage est inférieur au niveau qui maximise la température de transition supraconductrice. La région du liquide de Fermi "normal metal" du diagramme de phase est également bien comprise. L'un des concepts centraux de la physique de la matière condensée, introduit par Lev Landau, est la « quasi-particule » [248]. Dans un liquide dit de Landau-Fermi, les propriétés des électrons individuels sont modifiées ou "renormalisées" par des interactions avec d'autres électrons pour former des "quasi particules". Les propriétés du matériau peuvent alors être appréhendées en termes d'interactions résiduelles faibles entre les quasi particules et leurs excitations. Une caractéristique clé du concept de quasi-particule est que les excitations à une seule particule à faible énergie ont des largeurs de raie très étroites. Lorsque l'approche des quasi-particules est valide, il existe une frontière bien définie entre les particules et les trous dans l'espace d'énergie et d'impulsion à température nulle. Cette frontière se produit à l'énergie de Fermi et définit la "surface de Fermi" dans l'espace des impulsions. Cependant, le modèle de quasi-particules de Landau ne peut expliquer qu'une partie du diagramme de phase des cuprates. La caractéristique la plus connue de la région supraconductrice est le fait que la résistivité est nulle. Cependant, les physiciens de la matière condensée mesurent de nombreuses autres propriétés des supraconducteurs, telles que l'énergie nécessaire pour diviser les paires de Cooper. C'est le gap supraconducteur discuté dans la théorie BCS. Le processus d'appariement signifie qu'il n'y a pas d'excitations à une seule particule avec des énergies inférieures à  $\Delta$  dans l'état supraconducteur (D'où le nom du gap.). Les métaux normaux et les liquides de Fermi ne présentent pas de tels gaps. Les écarts d'énergie apparaissent clairement lorsque la densité d'états d'une seule particule est tracée - c'est-à-dire lorsque le nombre d'états électroniques avec une énergie donnée est tracé en fonction de l'énergie. Les écarts d'énergie sont également responsables de la semi-conductivité, mais le

mécanisme qui conduit à la formation de l'écart est complètement différent. La partie du diagramme de phase entre les régions sous-dopées et liquide de Fermi, et au-dessus de la zone avec les températures de transition supraconductrices les plus élevées nommé le métal étrange ou conformément à la bibliographie la région non-liquide de Fermi. Les propriétés thermodynamiques dans cette région ne sont pas exceptionnelles et, dans les incertitudes expérimentales, sont en fait similaires au comportement d'un liquide de Fermi. Cependant, cette région est caractérisée par des lois de puissance exceptionnellement simples mais inhabituelles dans toutes ses propriétés de transport en fonction de la température. Ces propriétés de transport comprennent la résistivité, la conductivité optique, l'intensité de diffusion Raman électronique, la conductivité thermique, divers taux de relaxation nucléaire, la conductivité Hall et la magnétorésistance. Ces propriétés de transport inhabituelles expliquent pourquoi cette partie du diagramme de phase est appelée la région non-liquide de Fermi. Les propriétés de transport exceptionnelles de la région non-liquide de Fermi ont conduit Phil Anderson de l'Université de Princeton à suggérer à la fin des années 1980 qu'une physique radicalement nouvelle était - et est toujours - nécessaire pour comprendre les cuprates [249].

## 1.2 Alliages supraconducteurs à base de Fer

La découverte de la supraconductivité à 26 K dans  $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$  enflamme le désir à long terme de trouver un autre système supraconducteur à haute température en plus des cuprates, qui ont été découverts en 1987 [250]. La supraconductivité est obtenue par la condensation quantique de paires d'électrons, ce qui, dans la matière condensée, ne se produit pas de manière intuitive et directe. Par conséquent, l'exploration d'un nouveau système supraconducteur est une tâche difficile : l'exploration sous un angle biaisé ne récolte normalement rien ; cependant, les nouveaux supraconducteurs à haute température existants (cuprates,  $\text{MgB}_2$  et le  $\text{LaFeAsO}$  dopé au F) ont été découverts de manière inattendue. En l'espace de deux courtes années, environ six structures différentes de la famille FeAs ont été découvertes. Dans la figure (4.6), le graphique des six structures différentes de matériaux à base de FeAs trouvés jusqu'à présent. Ils sont appelés 11, 111, 122, 1111, 32522 et 21311 (ou 42622), qui sont dérivés de leurs formules. Il est évident que toutes les familles ont les plans FeAs comme couches de construction de base, et elles sont prises en sandwich par d'autres couches, qui donnent des charges ou font la pression interne aux couches FeAs, de sorte qu'elles influencent les propriétés électroniques. Dans la figure (4.7), les températures de transition et les paramètres de réseau de toutes les

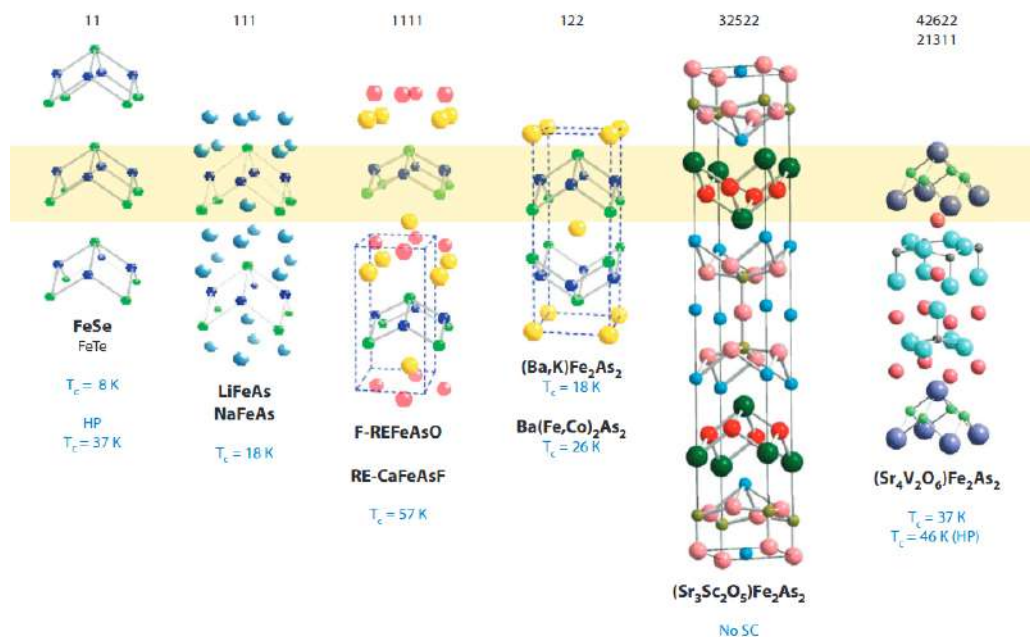


Figure 4.6. – Alliages supraconducteurs à base de fer

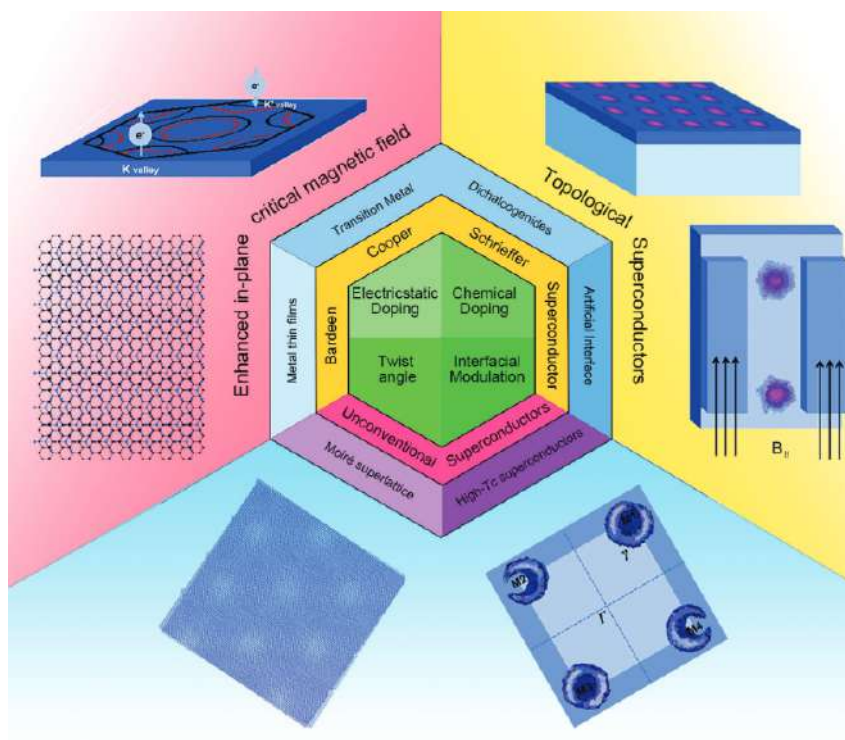
structures. Jusqu'à présent, tous sauf la famille 32522 présentent des preuves claires de supraconductivité; toutes les autres familles présentent une supraconductivité avec les températures de transition les plus élevées (56–57 K) dans la famille 1111 [252–254]. La complexité de leur fabrication et la validité de leur insertion dans les applications tiennent un véritable obstacle d'où la nécessité de voir de nouvelles alternatives notamment après la découverte des matériaux bi-dimensionnels.

### 1.3 Matériaux mono-couches composés

Malgré les résultats pertinents que la recherche a pu consolider aux fils des années le regard des scientifiques et chercheurs s'est étendu vers la nouvelle gamme de matériaux bidimensionnels monocouches qui ont révolutionnés la physique des matériaux et leur insertion dans le domaine nanotechnologique, depuis une large variété de supraconducteurs monocouches composés ont vu le jour comme les couches fines de métaux ou les métaux de transition ou encore les métaux chalcogènes d'où notre travail et notre contribution fait sa percée. Dans la figure (4.8), la partie verte centrale désigne les méthodes générales de modulation pour la supraconductivité 2D. L'arc jaune désigne les supraconducteurs qui peuvent être expliqués par la théorie BCS, qui comprend principalement trois systèmes de matériaux (désignés par l'arc bleu extérieur). L'arc rouge désigne les supraconducteurs qui ne peuvent pas être expliqués par la théorie BCS, qui comprend principalement deux

| Families               | Formula   | $T_c$ (Reference)                             | Lattice parameters $a, c$ (nm):<br>As height to Fe plane $b$ (nm)  | Bond angles $\alpha_{Fe-As-Fe}$<br>$\beta_{As-Fe-As}$   |
|------------------------|---|---|--|---|
| 11                     | $Fe_{1-x}Se, FeTe_{1-x}Se_x$<br>FeSe or FeTe (HP)                             | 8 K (5)<br>27 K (6, 7)                        | $a = 0.3792, c = 0.5955$<br>$h = 0.1617$   | $\alpha = 99.08^\circ$<br>$\beta = 114.9^\circ$   |
| 111                    | LiFeAs<br>NaFeAs  | 13 K (8)<br>13 K (9)                          | For LiFeAs<br>$a = 0.3791, c = 0.6364$<br>$h = 0.1505$<br>For NaFeAs<br>$a = 0.3945, c = 0.6997$<br>$h = 0.1416$ | $\alpha = 103.1^\circ$<br>$\beta = 112.74^\circ$<br>$\alpha = 108.65^\circ$<br>$\beta = 109.88^\circ$ |
| 1111<br>Oxygen based   | Electron doping:<br>$REFeAsO_{1-x}F_x$<br>Hole doping:<br>$RE_{1-x}AE_xFeAsO$ | 55–56 K (2, 4,<br>10, 11)<br>25 K (12, 13)    | $NdFeAsO_{1-x}F_x$<br>$a = 0.3985, c = 0.8622$<br>$h = 0.1333$   | $\alpha = 112.43^\circ$<br>$\beta = 108.01^\circ$   |
| 1111<br>Fluorine based | $AE_{1-x}RE_xFeAsF$<br>(AE = Ba, Sr, Ca)                                      | 56–57 K (3, 14, 15)                           | $CaFeAsF$<br>$a = 0.3993, c = 0.8955$<br>$h = 0.1367$  | $\alpha = 111.2^\circ$<br>$\beta = 108.61^\circ$  |
| 122                    | $AE_{1-x}AL_xFe_2As_2$<br>$AE(Fe_{1-x}TM_x)_2As_2$<br>$AEFe_2As_{2-x}P_x$     | 38 K (16)<br>20–28 K (17–20)<br>30 K (21, 22) | $BaFe_2As_2$<br>$a = 0.3917, c = 1.3297$<br>$h = 0.1380$   | $\alpha = 109.66^\circ$<br>$\beta = 109.38^\circ$   |
| 32522                  | $Sr_3Sc_2O_3Fe_2As_2$   | 0 K (23)                                      | $a = 0.4069, c = 2.6876$<br>$h = 0.1338$   | $\alpha = 113.34^\circ$<br>$\beta = 107.57^\circ$   |
| 21311(42622)           | $Sr_2VO_3FeAs$  | 37 K (24)<br>46 K (HP) (25)                   | $a = 0.3930, c = 1.5673$<br>$h = 0.1425$   | $\alpha = 108.1^\circ$<br>$\beta = 110.16^\circ$  |

**Figure 4.7.** – Structures des supraconducteurs typiques dans le système à base de FeAs. Abréviations : RE, terre rare ; AE, alcalino-terreux ; TM, (3d–5d) métaux de transition ; HP, haute pression [251]



**Figure 4.8.** – Diagramme qui schématise les catégories des supraconducteurs monocouches. [255]

| Paramètres du réseau en Å |      |      |      |              |       |           |           |           |
|---------------------------|------|------|------|--------------|-------|-----------|-----------|-----------|
|                           | a    | b    | d    | B1-B1/B1-B1' | B1-B2 | M-B1      | M-B2      | M-M       |
| Type-I ort-MgB6           | 3.46 | 2.90 | 3.55 | 1.73/1.73    | 1.70  | 2.50      | 2.48      | 2.90/3.46 |
| Type-I ort-CaB6           | 3.49 | 2.94 | 4.24 | 1.76/1.72    | 1.70  | 2.70      | 2.74      | 2.94/3.49 |
| Type-II ort-TiB6          | 6.76 | 2.95 | 3.73 | 1.71/1.72    | 1.77  | 2.37/2.46 | 2.21/2.34 | 2.84/2.95 |
| Type-III ort-YB6          | 6.88 | 2.97 | 4.22 | 1.68/1.72    | 1.75  | 2.66/2.79 | 2.63/2.73 | 2.97/3.45 |
| hex-MgB6                  | 3.41 | -    | 3.63 | 1.70         | -     | 2.49      | -         | 3.41      |
| hex-CaB6                  | 3.43 | -    | 4.26 | 1.71         | -     | 2.73      | -         | 3.43      |
| hex-ScB6                  | 3.41 | -    | 3.73 | 1.70         | -     | 2.53      | -         | 3.41      |
| hex-TiB6                  | 3.41 | -    | 3.33 | 1.70         | -     | 2.38      | -         | 3.41      |

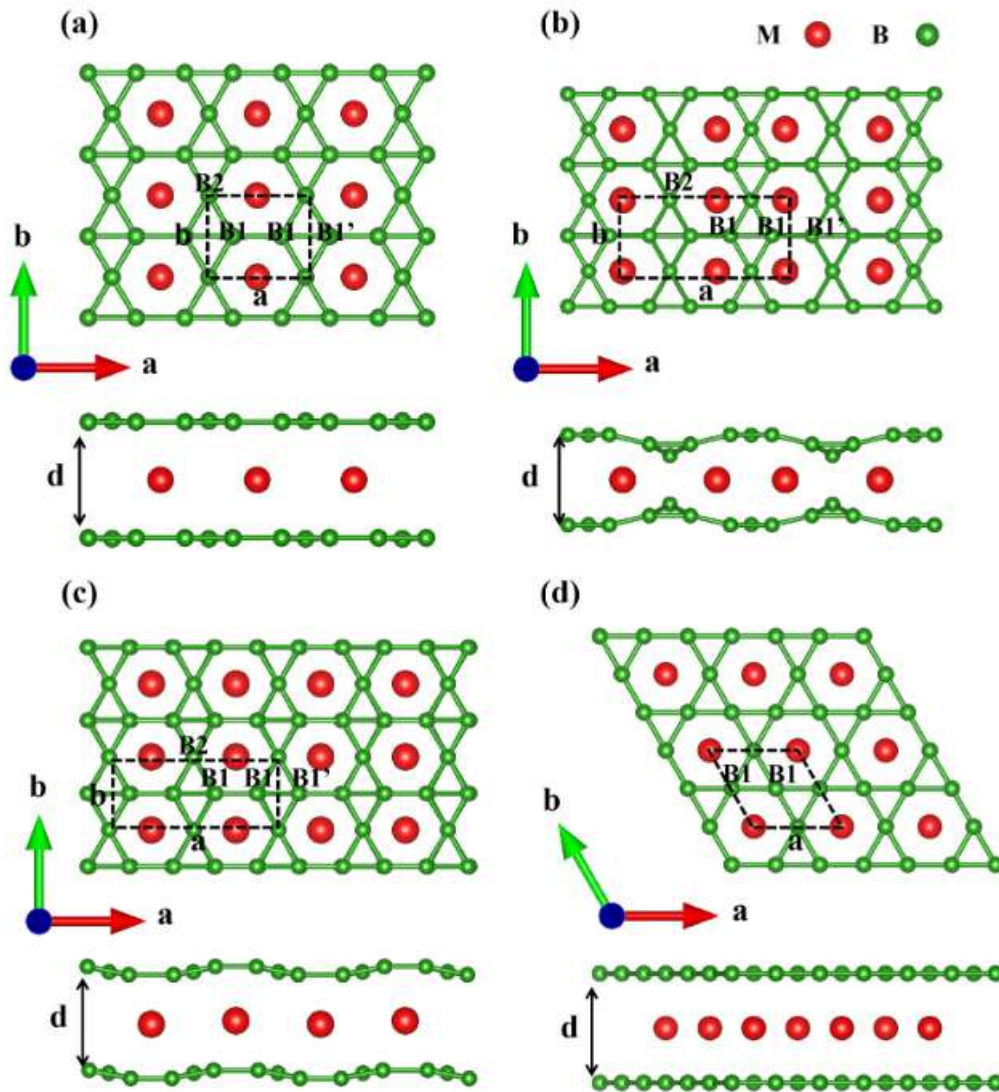
**Table 4.1.** – Paramètres du réseau de différents éléments 2D à base de Bore.

systèmes de matériaux (désignés par l'arc violet extérieur). Le supraconducteur BCS peut en outre être classé par la propriété spéciale de supraconductivité : supraconducteurs avec un champ magnétique  $B_c$  amélioré dans le plan (indiqué par la zone rouge) et supraconducteurs topologiques (indiqués par l'arc jaune). Six schémas de supraconducteurs 2D représentatifs correspondant à chaque type de supraconducteur 2D sont également présentés.

On répertorie dans ce manuscrit les systèmes métalliques à base de bore qui tiennent une grande attention actuellement, notamment le cas des systèmes 2D orthorhombiques  $MB_6$  ( $M=Mg, Ca, Sc, Sr$ ) et hexagonales  $MB_6$  ( $M=Mg, Ca, Sc, Ti, Sr, Y$ ) affichés dans la fig(4.9) [256].

Les systèmes  $MB_6$  sont non-planaires et présentent par conséquent une hauteur valant entre 3.33 Å- 4.26 Å, tout en remplissant les critères de stabilité mécanique, thermique et dynamique validés par l'énergie de cohésion et la dispersion de phonons. Nous accordons un intérêt particulier aux structures hexagonales du  $MB_6$  ( $M=Mg, Ca, Sc, Ti$ ) à cause de leur résultats encourageants en termes de température critique comme indiqué sur le tableau 4.1, on prend le résultat du matériaux qui possède le plus bon résultat et qui est le  $CaB_6$  hexagonal pour la figure (4.10).

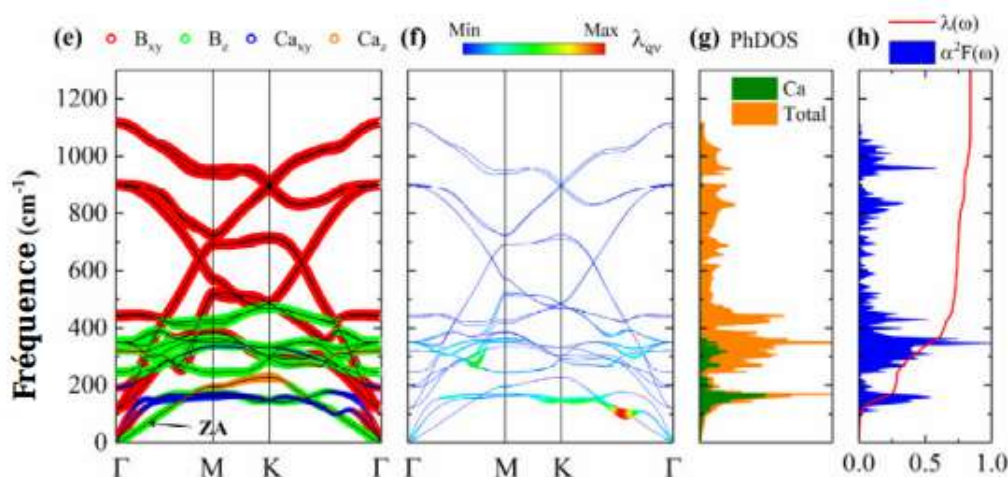
Les différents types de vibrations des atomes déclenchent des énergies "phonons" qui à leurs rôle interagissent avec les électrons, ces derniers se comportent différemment avec chaque type type de vibration comme indiqué dans la figure (4.10) où on voit le poids du couplage électron-phonon projeté sur les bandes de phonons [256], on peut tirer que



**Figure 4.9.** – Vues de dessus et de côté du (a) type-I ort-MB<sub>6</sub>(M=Mg, Ca, Sc, Sr), (b) type-II ort-TiB<sub>6</sub>, (c) type-III ort-YB<sub>6</sub>, et (d) hex-MB<sub>6</sub>(M=Mg, Ca, Sc, Ti, Sr, Y) monocouches

| Type de matériau                               | $\mu^*$ | $\lambda$   | $T_c$    | Référence |
|--|---------|-------------|----------|-----------|
| Type-I ort-MgB <sub>6</sub>                    | 0.1     | 0.59        | 9.9      | [256]     |
| Type-I ort-CaB <sub>6</sub>                    | 0.1     | 0.57        | 6.7      | [256]     |
| hex-MgB <sub>6</sub>                           | 0.1     | 0.46        | 4.7      | [256]     |
| hex-CaB <sub>6</sub>                           | 0.1     | 0.87        | 22.6     | [256]     |
| hex-ScB <sub>6</sub>                           | 0.1     | 0.60        | 6.7      | [256]     |
| hex-TiB <sub>6</sub>                           | 0.1     | 0.40        | 1.4      | [256]     |
| Type-II ort-TiB <sub>6</sub>                   | 0.1     | 0.92        | 16.9     | [256]     |
| Type-II ort-YB <sub>6</sub>                    | 0.1     | 1.00        | 17.4     | [256]     |
| B <sub>Δ</sub> /B <sub>□</sub> /B <sub>◇</sub> | 0.1     | 1.1/0.8/0.6 | 21/16/12 | [257]     |
| $\beta_{12}$                                   | 0.1     | 0.69        | 14       | [258]     |
| ort-MgB <sub>6</sub>                           | 0.1     | 0.49        | 6.0      | [259]     |
| ort-AlB <sub>6</sub>                           | 0.05    | 0.36        | 4.7      | [260]     |
| ort-GaB <sub>6</sub>                           | 0.1     | 0.39        | 1.67     | [261]     |
| hex-GaB <sub>6</sub>                           | 0.1     | 0.68        | 14.02    | [261]     |
| ort-InB <sub>6</sub>                           | 0.1     | 0.55        | 7.77     | [261]     |
| hex-InB <sub>6</sub>                           | 0.1     | 0.67        | 4.83     | [261]     |
| tetr-Mo <sub>2</sub> B <sub>2</sub>            | 0.1     | 0.49        | 3.9      | [262]     |
| tri-Mo <sub>2</sub> B <sub>2</sub>             | 0.1     | 0.3         | 0.2      | [262]     |
| tetr-W <sub>2</sub> B <sub>2</sub>             | 0.1     | 0.69        | 7.8      | [263]     |
| hex-W <sub>2</sub> B <sub>2</sub>              | 0.1     | 0.43        | 1.5      | [263]     |
| YB <sub>6</sub>                                | 0.1     | 0.87        | 7.47     | [264]     |
| YB <sub>6</sub> (exp)                          | -       | -           | 7.2      | [265]     |

**Table 4.2.** – Température critique  $T_c$ , potentiel effectif de coulomb  $\mu^*$  et force de couplage électron-phonon  $\lambda$  de différents systèmes 2D.



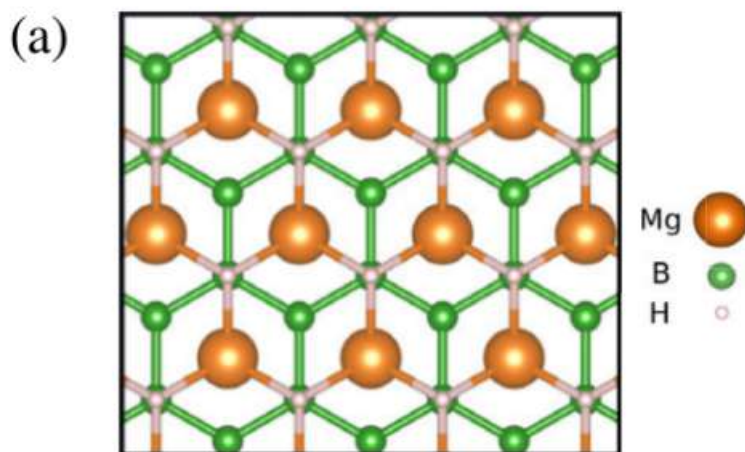
**Figure 4.10.** – Dispersions de phonon pondérées par les modes de mouvement des atomes (B,Ca), les cercles creux rouges, verts, bleus et orange en (e) représentent respectivement les modes B horizontal, B vertical, Ca horizontal et Ca vertical.(f) Dispersion de phonons pondérées par l'amplitude de  $\lambda_{qv}$ , (g) Densité d'états de phonons (PhDOS), (h) Fonction spectrale d'Eliashberg  $\alpha^2F(\omega)$  et dépendance en fréquence cumulée de l'EPC  $\lambda(\omega)$ .

les branches acoustiques dans la direction  $K - \Gamma$  contribuent massivement à la création de se couplage, il se manifeste également par les pics correspondants dans la densité d'états des phonons et sur la fonction spectrale d'Eliashberg. Dans de nombreux travaux, il est remarqué que le couplage se renforce au cas où la branche phononique décroît et remonte ceci est appelé généralement dans la bibliographie "the phonon softening". Ici, elle représente 39 % de la force de couplage totale ( $\lambda=0,87$ ). Les modes de phonon dans la gamme de fréquences de 200 à 500  $\text{cm}^{-1}$ , principalement associés aux vibrations Bz, contribuent pour 46 % à l'EPC total.

Notons que les branches des phonons sont dominés chacune par différentes vibrations des atomes selon leurs directions l'indice Z indique que le mouvement est hors plan tandis que le (x,y) montre qu'il est planaire (transversal ou longitudinal).

L'hydrogénation des composants a pu donner des résultats intéressants surtout dans le cas de  $\text{MgB}_2\text{H}$  avec une température critique de 67 K et une constante de couplage qui avoisine 1,5 ces résultats sont investigués exclusivement pour la forme non contrainte du système [266].

L'effet de contrainte est étudié avec une marge allant de -1% à 5% ceci est motivé par l'existence d'une stabilité dynamique et énergétique pour les structures modifiés, dans la figure (4.12) (a) la fonction spectrale d'Eliashberg et la constante de couplage sont calculés, la comparaison entre la forme avec et sans contrainte est effectuée, les résultats

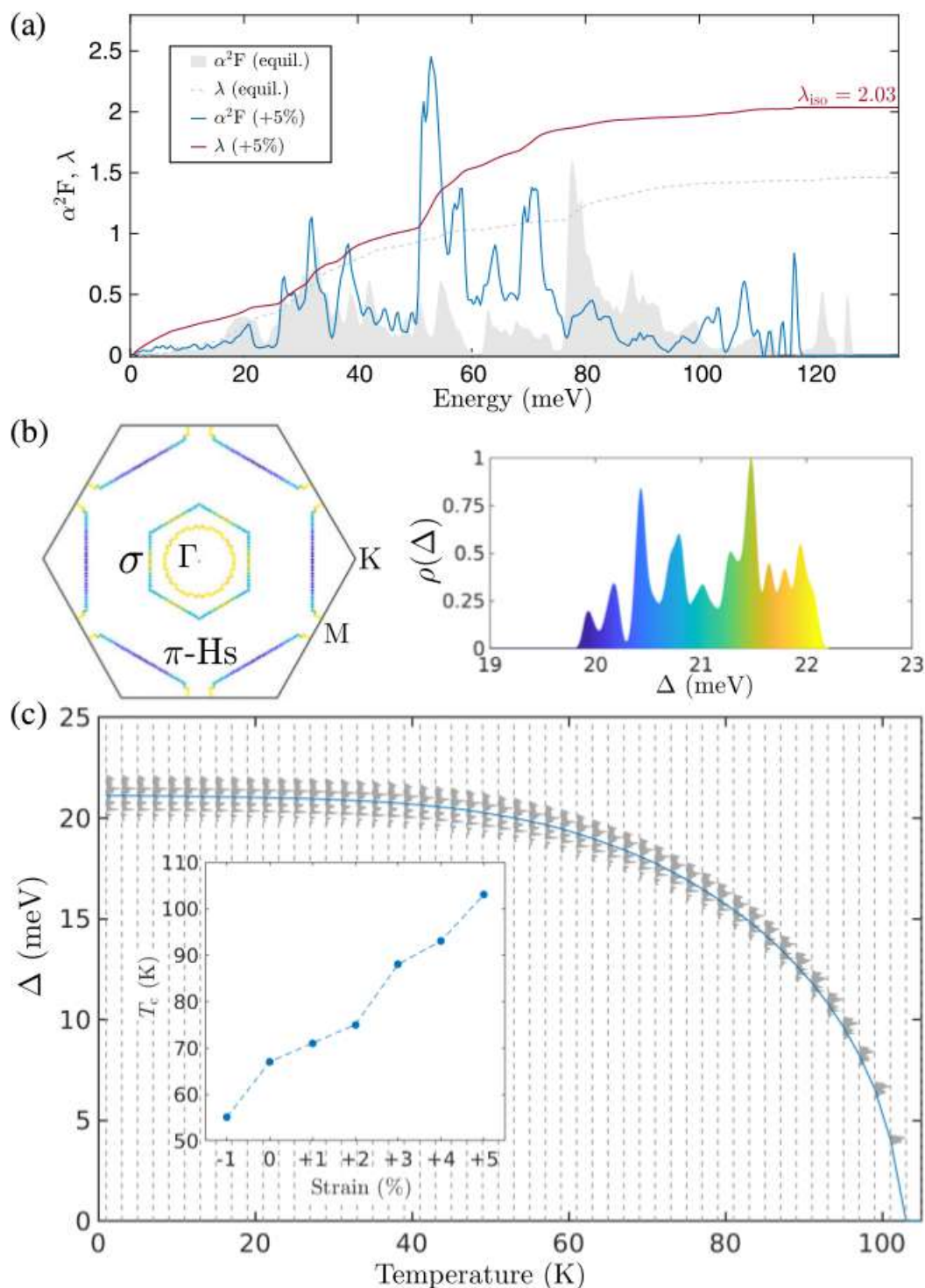


**Figure 4.11.** – Structure cristalline du  $\text{MgB}_2$  hydrogéné.

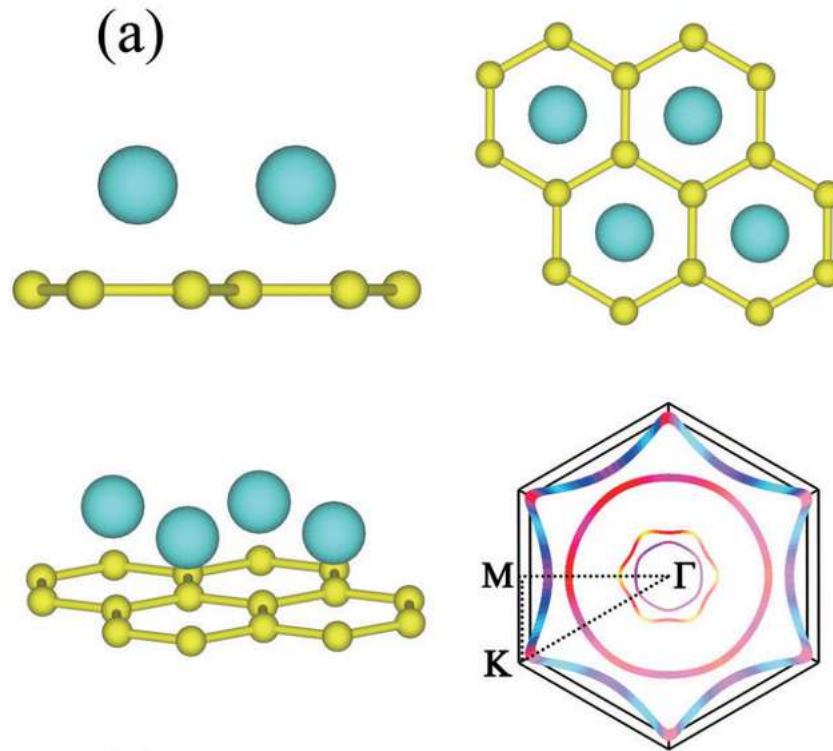
montrent que le couplage est plus intense en présence de la contrainte ce qui inflige significativement les propriétés supraconductrices associés comme le gap supraconducteur qui augmente de 13 à 22 meV et le couplage atteint 2,03 avec une augmentation de 25%. Le gap supraconducteur est représenté sur la surface de Fermi (b) ainsi que sa distribution. La température critique connaît un changement sensible comme la montre la figure (4.12) (c) à noter qu'on ne peut pas généraliser le fait que l'application de la contrainte va rendre les propriétés souhaitées plus intenses, il est préférable d'étudier chaque système séparément, car le sens des résultats reste imprévisible et représente un comportement inné où rentrent les types de vibrations en vigueur.

Il en résulte que le diborure de magnésium hydrogéné  $\text{MgB}_2\text{H}$  se présente comme l'un des matériaux bidimensionnels pionniers en fonction des résultats discutés et représente l'un des rares systèmes appartenant à cette gamme à avoir dépassé 100 kelvins pour la phase critique.

Nous évoquons également le composé de diborure d'indium  $\text{InB}_2$  [267] qui se constitue par une couche hexagonale de bore à laquelle l'atome d'indium est ajouté en substitution le haut du centre du nid d'abeilles, étudié récemment ce composé présente un comportement spécial au niveau du gap supraconducteur en ayant trois gaps ces types de matériaux sont courants dans la bibliographie et ils s'appellent des supraconducteurs multi-gap, ces différentes bandes d'énergies sont gouvernés par trois types de liaisons  $\sigma, \mu$  et  $\pi$  qui est la plus faible, toutes ces liaisons prennent fin à la même température 53 K. Dans (c) le ratio d'états supraconductrice sur celles normales au niveau de Fermi  $N_s/N_F$  est évaluée, en apercevant l'intervalle des fréquences on remarque que le SDOS vaut 1 équivalent que



**Figure 4.12.** – Propriétés supraconductrices de H-MgB<sub>2</sub> sous l'influence de la contrainte. (a) Fonction d'Eliashberg isotrope  $\alpha^2F$  et la constante de couplage électron-phonon  $\lambda$  pour une contrainte de traction appliquée de 5 %. Les données pour le cas non contraint sont représentées par l'ombre grise en comparaison. (b) Le spectre de gap supraconducteur sur la surface de Fermi, à partir de calculs entièrement anisotropes pour 5 % appliqués déformation de traction, et le code couleur correspondant  $\Delta$ . (c) L'évolution de  $\rho(\Delta)$  avec la température pour 5 % de déformation en traction, donnant  $T_c \sim 103$  K. L'encart montre  $T_c$  en fonction de la déformation. [266]



**Figure 4.13.** – (a) Structure cristalline et surface de Fermi du InB<sub>2</sub>, (b) Gap supraconducteurs en fonction de la température, (c) Densité d'états supraconducteurs en fonction de  $\omega$ . [267]

le système est dans l'état normal. Cette analyse donne également la fréquence la plus adéquate pour chaque type de liaison pour laquelle il existe plus d'états supraconducteurs, on cite aussi qu'avec l'absence ou la faiblesse des modes de vibrations au aura une proportionnalité nulle aux environs de  $[-2,5; 2,5]$  meV.

## 2 Applications de la supraconductivité

La supraconductivité a pu assurer sa place grâce à ses propriétés dans divers champs d'applications notamment dans le secteur du transport par les trains à lévitation magnétique Maglev ou dans l'efficacité énergétique à travers les circuits de transport électrique qui assurent la conduction parfaite de l'énergie. Dans les applications liées à l'imagerie médicale où la supraconductivité est utilisée à grande envergure. Elle promet un rôle important dans l'information quantique via les jonctions de Josephson, dans cette section, nous allons présenter brièvement ces applications.

### 2.1 Transports et circuits électriques

#### *Trains Maglev*

Le train à lévitation magnétique est considéré comme l'un des moyens de transport de haute technologie les plus prometteurs du XXI<sup>e</sup> siècle, en raison de sa sécurité, de sa stabilité, de son adaptabilité à l'environnement, de sa grande vitesse et de son aptitude au transport. Afin de rechercher le développement équilibré de la terre et de l'économie, et de stimuler le développement de diverses industries connexes grâce au développement de la technologie de lévitation magnétique supraconductrice, le Japon a commencé les travaux préparatoires du moteur linéaire pour promouvoir le mode de suspension du train en 1962. Le 10 février 1999, avec le succès des 5 sections de la charge de 500 kilomètres de 270 personnes dans le comté de Yamaguchi, au Japon, le plan de développement de base du train maglev supraconducteur japonais était proche de la fin, et il serait transféré à la phase de développement et de construction de la ligne d'exploitation commerciale. [268]

Bobine supraconductrice : la bobine supraconductrice est l'un des équipements les plus importants des trains maglev, qui permet au train de se lever, de pousser et de guider. Le matériau supraconducteur utilisé au Japon est un fil supraconducteur constitué d'un fil multicœur en alliage niobium-titane superfin intégré dans le bus en cuivre. Lorsque le fil supraconducteur est plongé dans de l'hélium liquide ( $- 269\text{ C}^\circ$ ), il entre dans l'état supraconducteur et produit un puissant champ magnétique. C'est la première fois au monde à utiliser la technologie supraconductrice sur un dispositif de transport pratique pour obtenir des aimants NdFeB [269] puissants et une bobine magnétique à une vitesse de 550 kilomètres par heure, avec une tension de 22KV.

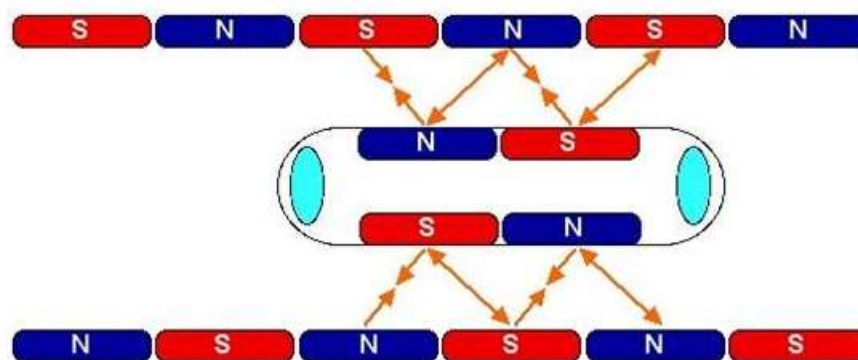


Figure 4.14. – Disposition des aimants conçues pour le train Maglev.

Système de cryoconservation de véhicule : chaque unité magnétique puissante montée sur véhicule est équipée respectivement d'un réfrigérateur à hélium liquide et d'un réfrigérateur à compression d'azote liquide. La fonction du compresseur d'hélium liquide est de re-réfrigérer l'hélium, qui est progressivement vaporisé par l'énergie thermique externe et la chaleur générée par le train lui-même, en hélium liquide. La fonction du réfrigérateur à compression d'azote liquide est de re-refroidir le réfrigérant à l'azote liquide de la plaque d'isolation thermique externe de la bobine supraconductrice de refroidissement et de maintenir l'état de l'azote liquide à basse température. Le compresseur équipé avec le train MLX01 est le type de compresseur d'hélium liquide et d'azote liquide le plus petit et le plus puissant au monde, et il a atteint un record de 10 000 heures sans faute. Lorsque le train est en marche, il n'a pas besoin de faire le plein d'azote liquide ou d'hélium liquide une fois qu'il est rempli d'hélium (azote).

### *Câbles supraconducteurs*

Les premiers câbles électriques supraconducteurs ont été conçus en 2004 par Sumitomo Electric Industries Ltd qui réalise le premier câble supraconducteur capable de transporter 130 fois plus d'électricité qu'une ligne conventionnelle. En 2006, une ligne de 34,5 kV et 800 ampères fut réalisée sur 350 m à Albany, (USA) [270]. Les câbles étaient fabriqués avec un oxyde de cuivre comportant du bismuth et baignait dans l'azote liquide. Une grande économie poids est aussi obtenue puisque 8400 kg de fil de cuivre étaient remplacés par 110 kg seulement de câbles supraconducteurs. Il existe de nombreuses entreprises qui sont aujourd'hui capables de réaliser des câbles pour le transport du courant avec le composé YBaCuO, où le bismuth a été remplacé par de l'yttrium. Ces câbles de seconde génération remplacent les anciens, ils supportent des courants élevés,

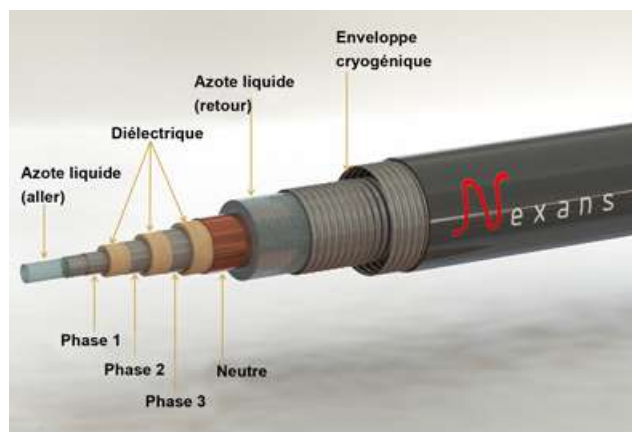


Figure 4.15. – Composition du fil supraconducteur de Nexans.

jusqu'à 5 kA, ce qui permet le transport d'une forte puissance électrique avec une forte intensité plutôt qu'une haute tension (La puissance électrique est le produit de la tension par l'intensité.). Ceci permet ainsi la réduction du nombre de transformateurs. Ils présentent d'autres avantages : en dépit de leur gaine cryogénique externe d'isolation thermique, ils occupent moins d'espace que des câbles similaires en cuivre, tout en donnant une grande capacité de transport d'énergie, sans émettre ni champs électromagnétiques ni dégagement de chaleur vu l'absence de la résistivité alors que les lignes classiques à haute tension émettent des champs électromagnétiques qui peuvent être néfaste pour la santé. Cela permet de placer plusieurs câbles près les uns des autres, ce qui se traduit par un gain de place dans les conduites souterraines, une caractéristique particulièrement intéressante pour les centres-villes. Les câbles de deuxième génération du fabricant français Nexans [271] avec des fils produits par American Superconductor Corporation (AMSC) sont faits de 35 fils de l'épaisseur d'un cheveu enrobés dans une couche ultra-mince de cuivre ou d'acier inoxydable. Ils permettent de transporter des puissances pouvant aller jusqu'à 5000 MW avec des tensions inférieures à 200 kV. En 2008, un câble supraconducteur fabriqué par Nexans (Figure 4.15) a été installé pour le compte de LIPA (Long Island Power Authority), l'un des principaux opérateurs de réseaux électriques aux États-Unis. Cette liaison de 600 mètres à 138 kV, capable de transporter une puissance électrique de 574 MW grâce à un courant de 2400 A, constitue le premier câble supraconducteur au monde incorporé dans un réseau électrique à ce niveau de tension. Il alimente 30 000 foyers.

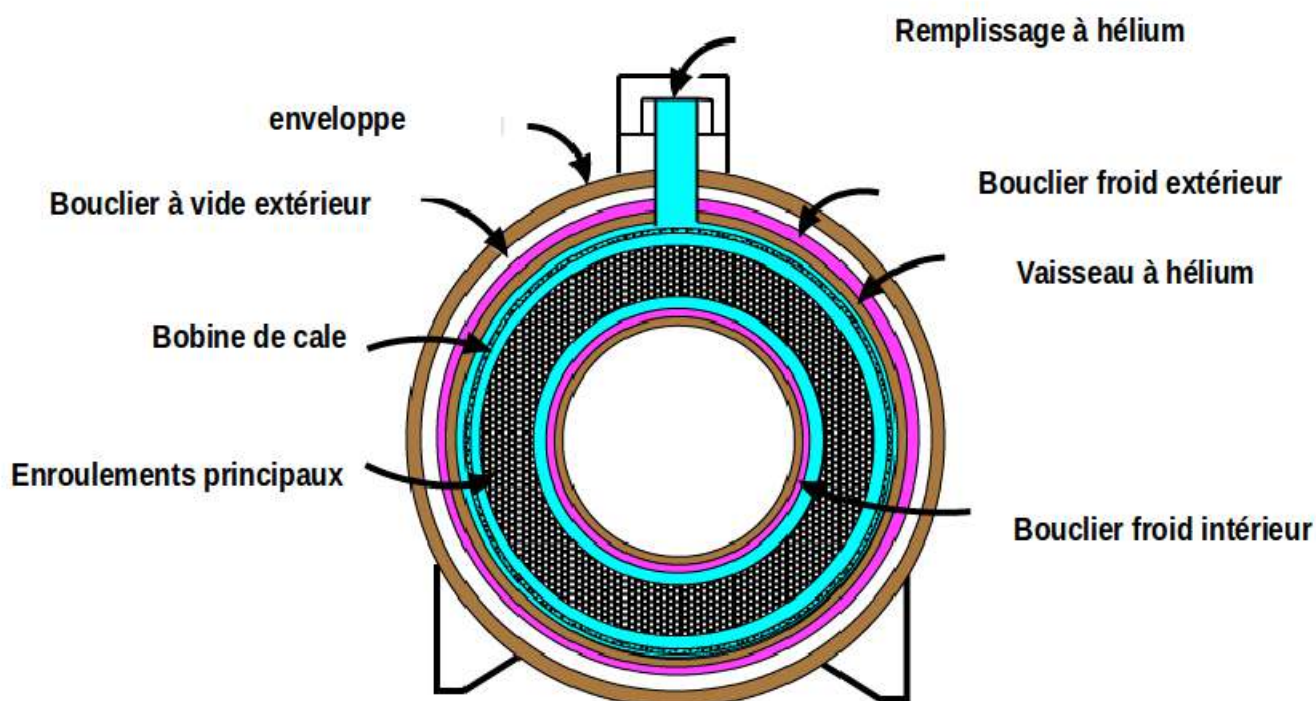
## 2.2 Imagerie à résonance magnétique

L'imagerie par résonance magnétique (IRM) est l'un des principaux outils de diagnostic médical [272]. L'IRM est la seule technique d'imagerie *in vivo* chimiquement sensible avec un contraste des tissus mous à haute résolution. Il permet aux médecins de produire des images cliniquement pertinentes des lésions des tissus mous et des paramètres fonctionnels des organes du corps, sans recourir à des procédures invasives ou à des rayonnements ionisants tels que les rayons X.

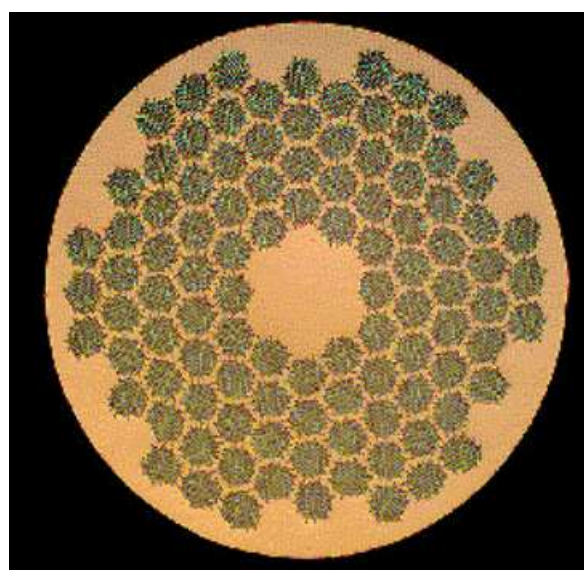
Les avantages des systèmes d'IRM supraconducteurs incluent de meilleures performances, la plus grande homogénéité temporelle et spatiale du champ magnétique, un rapport signal sur bruit (SNR) élevé, le temps de balayage le plus court et le débit de patients le plus élevé. Les scanners supraconducteurs sont la seule configuration pour les tranches minces et les applications haut de gamme. Les aimants supraconducteurs offrent le poids le plus faible : moins de 10 tonnes pour les unités de 3 T. Les scanners supraconducteurs à blindage actif typiques du commerce n'ont pas de champ magnétique parasite excessif en dehors de la suite de balayage.

L'écrasante majorité des scanners supraconducteurs corps entier commerciaux sont des unités de 1,5 T ou 3 T. Plus de 70 % des scanners supraconducteurs installés et nouveaux sont des unités de 1,5 T. Les systèmes 1,5 T sont un bon compromis entre performance, confort du patient, facilité d'implantation en milieu hospitalier, optimisation de l'installation et coût du cycle de vie. Depuis 2010 environ, les scanners 3T représentent plus de 20% des nouvelles installations [273]. Les scanners 3 T, cependant, ne représentent pas le segment IRM à la croissance la plus rapide comme ils l'étaient il y a 5 à 10 ans. La majorité des scanners corporels supraconducteurs nouvellement installés sont de forme cylindrique. La configuration cylindrique représente le moyen le plus efficace de générer un champ magnétique hautement uniforme avec le coût optimal de l'aimant et du scanner.

Les aimants IRM commerciaux utilisent un conducteur NbTi. L'industrie de l'IRM utilise environ 4 000 tonnes de conducteur NbTi par an (Le poids comprend le stabilisateur de cuivre.). Le conducteur NbTi est un matériau mature, mécaniquement résistant et facile à fabriquer, bien optimisé pour la production d'IRM. Les aimants NbTi sont compacts, présentent des performances fiables et sont rentables. La faible température critique de 9,3 K est l'inconvénient majeur du conducteur NbTi, qui nécessite un fonctionnement à la température de l'hélium liquide. Il en résulte un coût de réfrigération plus élevé et un coût de construction sur site élevé si des conduits de ventilation doivent être construits. L'utilisation du conducteur NbTi fait de l'IRM le plus grand utilisateur d'hélium au



**Figure 4.16.** – Coupe transversale représentative d'un aimant supraconducteur typique (les conceptions varient). Les chambres à hélium liquide sont de couleur aqua. Les bobines de blindage actives (non illustrées) se trouvent près des bobines de calage aux deux extrémités du scanner.



**Figure 4.17.** – Coupe transversale d'un enroulement d'un aimant supraconducteur avec des nano films de NbTi noyés dans un noyau de Cu.

monde. L'IRM utilise environ 20 % de tout l'hélium, contre seulement 5 % au début des années 1990 [274]. Les applications cryogéniques utilisent plus de 50 millions de mètres cube d'hélium gazeux par an [275]. Les augmentations constantes des prix de l'hélium et les prix élevés de l'hélium dans les pays en développement affectent la croissance du marché de l'IRM. Les scanners IRM à faible coût de cycle de vie qui ne nécessitent pas de cryogène liquide peuvent changer la donne.

La conception d'IRM implique toujours un compromis, car des compromis et des solutions alternatives éprouvées sont possibles. Pour qu'une nouvelle solution soit acceptée sur le marché en tant que changeur de jeu, elle doit plaire aux utilisateurs cliniques bien au-delà de ses mérites techniques purs, à savoir en offrant des avantages incontestables en matière de coût et/ou d'imagerie. Par conséquent, dans les compromis, les concepteurs d'IRM privilégient l'option de scanner la moins chère, y compris les coûts de production et de cycle de vie les plus bas : le prix du scanner 3T commercial installé doit être inférieur à 3 millions de dollars, et encore plus bas pour les scanners 1,5 T. Dans la plupart des cas, les décisions de conception optimisées conduisent à l'architecture d'aimants commerciaux de 1,5 T et 3 T.

### 2.3 Effet Josephson et applications en information quantique

Une jonction Josephson est réalisée en prenant en sandwich une fine couche d'un matériau non-supraconducteur entre deux couches de matériau supraconducteur. Les appareils portent le nom de Brian Josephson, qui a prédit en 1962 [276] que des paires d'électrons supraconducteurs pourraient "tunneliser" à travers la barrière non-supraconductrice d'un supraconducteur à un autre. Il a également prédit la forme exacte des relations de courant et de tension pour la jonction. Des travaux expérimentaux ont prouvé qu'il avait raison et Josephson a reçu le prix Nobel de physique en 1973 pour son travail.

Pour comprendre les caractéristiques uniques et importantes des jonctions Josephson, il est d'abord nécessaire de comprendre les concepts de base et les caractéristiques de la supraconductivité. Si vous refroidissez de nombreux métaux et alliages à des températures très basses (à moins de 20 degrés ou moins du zéro absolu), une transition de phase se produit. À cette "température critique", le métal passe de ce qu'on appelle l'état normal, où il a une résistance électrique, à l'état supraconducteur, où il n'y a pratiquement aucune résistance au passage du courant électrique continu. Les nouveaux supraconducteurs à

haute température, fabriqués à partir de matériaux céramiques, présentent le même comportement, mais à des températures plus élevées. Ce qui se passe, c'est que les électrons du métal s'apparient. Au-dessus de la température critique, l'interaction nette entre deux électrons est répulsive. En dessous de la température critique, cependant, l'interaction globale entre deux électrons devient très légèrement attractive, en raison de l'interaction des électrons avec le réseau ionique du métal. Cette très légère attraction leur permet de tomber dans un état d'énergie inférieure, ouvrant un "fossé" énergétique. En raison de l'écart d'énergie et de l'état d'énergie inférieur, les électrons peuvent se déplacer (et donc le courant peut circuler) sans être diffusés par les ions du réseau. Lorsque les ions dispersent les électrons, cela provoque une résistance électrique dans les métaux. Il n'y a pas de résistance électrique dans un supraconducteur, et donc pas de perte d'énergie. Il existe cependant un super-courant maximal qui peut circuler, appelé courant critique. Au-dessus de ce courant critique le matériau est normal. Il y a une autre propriété très importante : lorsqu'un métal passe à l'état supraconducteur, il expulse tous les champs magnétiques, tant que les champs magnétiques ne sont pas trop importants.

Dans une jonction Josephson, figure (4.18) la barrière non-supraconductrice séparant les deux supraconducteurs doit être très fine. Si la barrière est un isolant, son épaisseur doit être de l'ordre de 30 angströms ou moins. Si la barrière est un autre métal (non-supraconducteur), son épaisseur peut atteindre plusieurs microns. Jusqu'à ce qu'un courant critique soit atteint, un super-courant peut traverser la barrière ; les paires d'électrons peuvent traverser la barrière sans aucune résistance. Mais lorsque le courant critique est dépassé, une autre tension se développera à travers la jonction. Cette tension dépendra du temps, c'est-à-dire qu'il s'agit d'une tension alternative. Cela provoque à son tour une baisse du courant critique de la jonction, provoquant la circulation d'un courant encore plus normal et une tension alternative plus élevée. La fréquence de cette tension alternative est de près de 500 gigahertz (GHz) par millivolt à travers la jonction. Ainsi, tant que le courant traversant la jonction est inférieur au courant critique, la tension est nulle. Dès que le courant dépasse le courant critique, la tension n'est plus nulle, mais oscille dans le temps. Détecter et mesurer le passage d'un état à l'autre est au cœur des nombreuses applications des jonctions Josephson. Les circuits électroniques peuvent être construits à partir de jonctions Josephson, en particulier les circuits logiques numériques. De nombreux chercheurs travaillent à la construction d'ordinateurs ultrarapides utilisant la logique Josephson. Les jonctions Josephson peuvent également être façonnées en circuits appelés SQUID fig(4.19)- un acronyme pour dispositif d'interférence quantique supraconducteur. Ces dispositifs sont extrêmement sensibles et très utiles dans la construction de

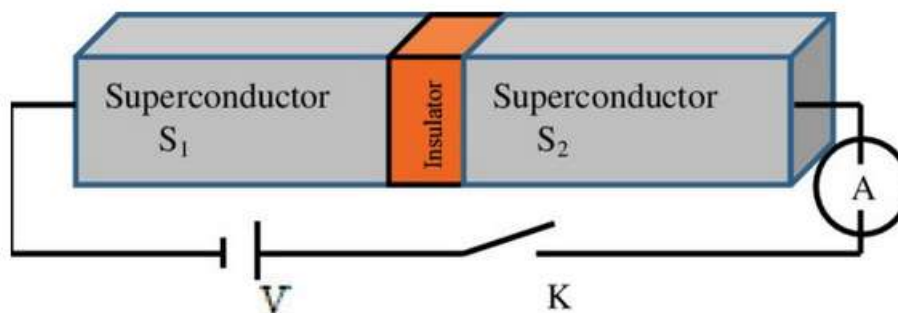


Figure 4.18. – Jonction de Josephson

magnétomètres et de voltmètres extrêmement sensibles. Par exemple, on peut fabriquer un voltmètre capable de mesurer des picovolts. Ce sont environ 1 000 fois plus sensibles que les autres voltmètres disponibles [277]. Un SQUID consiste en une boucle avec deux jonctions Josephson interrompant la boucle. Un SQUID est extrêmement sensible à la quantité totale de champ magnétique qui pénètre dans la zone de la boucle - la tension que vous mesurez à travers l'appareil est très fortement corrélée au champ magnétique total autour de la boucle. Les SQUID sont utilisés pour la recherche dans divers domaines. Puisque le cerveau fonctionne électriquement, on peut, en détectant les champs magnétiques créés par les courants neurologiques, surveiller l'activité du cerveau - ou du cœur. Vous pouvez également utiliser un magnétomètre SQUID pour la recherche géologique, en détectant les vestiges des changements géophysiques passés du champ terrestre dans les roches [278].

De même, des changements dans le champ magnétique ambiant sont créés par les sous-marins passant sous la surface de l'océan, et la marine américaine est très intéressée par les SQUID pour la détection des sous-marins. Les SQUID sont également très utilisés dans le laboratoire de recherche dans des voltmètres spécialement conçus, dans des magnétomètres et des susceptomètres et dans des microscopes SQUID à balayage. Dans ce dernier instrument, un SQUID est balayé sur la surface d'un échantillon, et les changements de magnétisme à la surface de l'échantillon produisent une image.

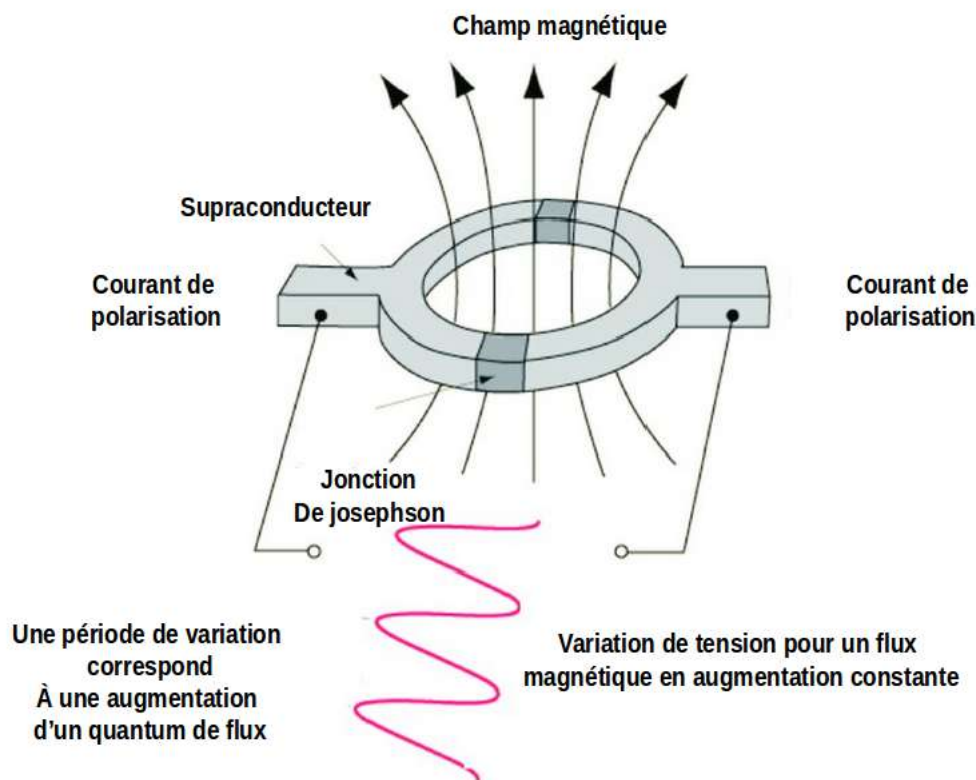


Figure 4.19. – Fonctionnement du SQUID

### 3 Contribution à la supraconductivité dans les chalcogenides à base de bore

**Résumé :** La supraconductivité induite par l'interaction électron-phonon est étudiée - dans deux matériaux monocouches à base de bore, à savoir le  $B_3S$ , un métal présentant la capacité de supra-conduire, et un nouveau métal, le  $B_3Se$ , présentant une stabilité cinétique parfaite. De même, les deux matériaux présentent une structure hexagonale planaire anisotrope comme le graphène. Les paramètres clé impliqués dans le comportement de ces supraconducteurs sont tous calculés. La densité électronique dans la surface de Fermi est donnée pour fournir l'environnement pour un couplage électron-phonon amélioré. Les modes de vibration longitudinale et transversale des phonons optiques contribuent principalement à la force de couplage électron-phonon. De plus, l'énergie de liaison entre les deux électrons qui forment le superfluide bosonique de Cooper est quantifiée et déterminée. La température critique pour les deux matériaux est respectivement de 20 et 10,5 K. Les résultats obtenus montrent l'utilisation potentielle de tels matériaux pour des

applications supraconductrices.

## Introduction

Depuis la découverte du graphène, [6, 279] les matériaux bidimensionnels ont suscité un grand intérêt. Les monoatomiques du groupe IV, y compris le silicène, [280] le germanène, [146] et le stanène, [151] ont toutes été fabriquées à l'aide de plusieurs méthodes sophistiquées telles que le dépôt chimique en phase vapeur (CVD), l'ultravide par des méthodes de type MBE "moléculaire épitaxie par faisceau". Sondes de silicium et de germanène dans des applications thérapeutiques en nano-médecine, entre autres [281], tandis que le stanène montre une utilisation potentielle pour les dispositifs spin-troniques et électroniques. [282] Les monocouches basées sur des éléments du groupe III, comme le borophène [283] et l'aluminène, [284] peuvent exister dans différentes configurations et présentent un caractère métallique. Leur synthèse sur des substrats révèle leurs applications potentielles dans la détection, le blindage térahertz, les dispositifs optoélectroniques et les technologies de stockage d'énergie à haut rendement. Détection de phosphorène, [285] dans le capteur de résonance plasmonique de surface pour l'antimonène [286] entre autres. Récemment, les matériaux à base de graphène ont enrichi la liste des réseaux hexagonaux 2D pour leur utilisation en optoélectronique, catalyse, transport de porteurs et batteries. Les composés Ge- et Si-binaires (GeC et SiC) [178, 179] sont des semi-conducteurs avec de forts effets excitoniques et une énergie de liaison élevée. La monocouche  $C_2N$  est utilisée comme gaz de détection à base de  $NH_3$  et  $NO$ . [287]  $BC_3$  est considéré comme étant un photocatalyseur avec une absorption de la lumière visible. [288] Une mobilité ultra-élevée des porteurs est détectée dans les monocouches  $M_2C_3$  avec ( $M = As, Sb$  et  $Bi$ ), [289] tandis que la monocouche de carbure de vanadium  $V_2C$  est prédite comme matériau d'anode pour les batteries lithium-ion à hautes performances. [290] La propriété topologique de l'OsC hexagonal 2D à température ambiante le rend adapté aux dispositifs de transport à grande vitesse [291]. Ce qui montre la croissance à grande échelle des matériaux 2D et de leurs nouveaux dispositifs. En 2017, la monocouche de chalcogénures à base de métaux de transition "Janus MoS-Se" a d'abord été préparée puis réalisée avec succès [292, 293], même chose pour le InSe 2D. [294] La forte absorbance dans la lumière visible des monocouches de chalcogénure du groupe "Janus III" les rend potentielles pour devenir des photocatalyseurs de séparation de l'eau. [295] La monocouche de dichalco-génure  $MoS_2$  a été fabriquée sur des substrats de  $SiO_2$  [296] et intégrée dans des dispositifs de spintronique via l'effet Rashba [297] où la spectroscopie laser ultrarapide a été révélée. Une dy-

namique considérable au niveau de porteurs de photons dans MoS<sub>2</sub> par rapport à d'autres matériaux à base de dichalco-génures comme la monocouche WS<sub>2</sub>. [298] De plus, les matériaux de chalcogénure de bore 2D (BX), contenant au moins un atome de chalcogène par cellule unitaire, ont suscité beaucoup d'intérêt pour leur efficacité thermoélectrique de haut niveau. BS et BSe contiennent deux phases, 1T et 2H, qui présentent un paramètre de flambage très élevé variant dans la plage [3,4– 4,2] Å et une large bande interdite indirecte. [299] La configuration 2H est similaire au réseau h-BN, tandis que dans la configuration 1T, les atomes de chalcogène sont placés au centre des hexagones. Le composé B<sub>2</sub>S, avec un rapport 1 :2, comprend deux atomes de soufre et quatre atomes de bore dans un anneau hexagonal, conduisant à une structure en nid d'abeille légèrement déformée et à une cellule primitive orthogonale. [300] Comme le graphène plan, ce matériau B<sub>2</sub>S présente un cône de Dirac et une mouillabilité robuste vis-à-vis des électrolytes. [301] La structure hexagonale plane avec une métallicité intrinsèque de la monocouche B<sub>3</sub>S peut être maintenue après l'adsorption du lithium, indiquant une capacité de stockage élevée qui fait du composé B<sub>3</sub>S un candidat idéal pour une anode à haute performance conçue pour les batteries lithium-ion [302]. Cependant, les B<sub>3</sub>S décorés au Li sont des matériaux à haute capacité pour le stockage de l'hydrogène. [303] Plusieurs phénomènes physiques, tels que la supraconductivité, la résistivité électrique, les porteurs et le transport de chaleur, et l'effet Kohn, sont dominés par le couplage électron-phonon (e-ph) dans les matériaux 2D. [208,304] Contrairement au graphène ayant des anomalies Kohn, [305] le silicène et le germanène présentent une interaction EP négligeable [306] alors que le stanène présente une EPC fortement dépendante du vecteur d'onde électronique, ce qui est intéressant pour les phénomènes de transport. [209] Le processus électron-phonon donne lieu à un taux de diffusion élevé dans le silicène et une thermalisation des porteurs chauds dans les hybrides XC à base de carbone 2D (avec X = Si, Ge, Sn) [212], alors qu'elle réduit considérablement la conductivité thermique du réseau pour les feuilles de dichalcogénure des métaux de transition MoS<sub>2</sub> et PtSSe [307]. La création de paires de Cooper donne lieu à la supraconductivité dans certaines classes de nanomatériaux. On peut distinguer deux principaux types de supraconducteurs, à savoir les supraconducteurs conventionnels à basse température et ceux non conventionnels à haute température, tels que les matériaux supraconducteurs cuprates [308]. Le stockage d'énergie magnétique supraconducteur (SMES) a été développé comme une nouvelle génération pour une utilisation à haute puissance [309,310] De plus, la combinaison de semi-conducteurs MoS<sub>2</sub> à des monocouches supraconductrices a ouvert la voie aux semi-conducteurs monocouches comme plate-forme pour les dispositifs supraconducteurs hybrides [311]. Il est intéressant de noter

que la supraconductivité a été induite dans les matériaux 2D depuis que le graphène a été investigué autant que supraconducteur avec une température critique de  $T_c = 5,1$  à  $7,6$  K par décoration au lithium ou par empilement de couches, respectivement. [312] De plus, cela a été rapporté dans la réf. [8] que l'aluminene peut être supraconducteur à des températures inférieures à  $8,8$  et  $10$  K pour le silicène contraint. [165] En raison de son caractère métallique, le borophène dans une configuration rectangulaire bâclée présente une anisotropie élevée avec une température critique pouvant atteindre  $22$  K [183]. Cette percée a été le fer de lance de la découverte de la supraconductivité dans de nombreux composés binaires tels que  $MgB_2$  avec le dépôt de quelques couches, qui obtiennent  $30$  K [313] et  $MB_6$  hexagonal ( $M=Mg, Ca, Sc, Ti$ ) [256]. Les fonctions de Wannier au maximum localisées "MWLF" sont utilisées pour calculer les propriétés liées au couplage électron-phonon sur des grilles très fines de vecteurs d'onde d'électrons ( $k$ ) et de phonons ( $q$ ) afin d'améliorer la précision des calculs en utilisant une supercellule avec un ensemble de base localisé. Les énergies propres des électrons et des phonons sont extraites et les largeurs de raie des phonons sont également tracées, en utilisant le formalisme de Migdal-Eliashberg pour les supraconducteurs à basse température. La fonction spectrale et la force de couplage électron-phonon sont calculées et s'avèrent donner une analyse précise de la diffusion des électrons avec les modes vibrationnels des phonons. Nous étudions également la température critique exprimée par la formule de Mc-Millan à une répulsion de Coulomb et également l'écart supraconducteur mentionné comme l'énergie de liaison pour la paire de Cooper qui quantifie le degré de supraconductivité. De plus, nous effectuons une analyse comparative pour les deux matériaux.

### *Méthodes computationnels*

Les calculs sont basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) implémentée dans le code Quantum-Espresso. [213, 217] L'onde augmentée par projecteur (PAW) [314] dans l'approximation généralisée du gradient GGA [315] est utilisée pour l'échange-corrélation des électrons. L'énergie cinétique et les coupures de densité de charge sont fixées à  $60$  et  $720$  Ry, respectivement. Pour les deux structures de chalcogénure à base de bore, le calcul auto-cohérent utilise une grille de points  $k$  d'un pack de Monkhorst K-mesh de  $10 \times 10 \times 1$  pour échantillonner la zone de Brillouin (BZ) pour les intégrations dans l'espace réciproque. Afin d'éviter l'interaction entre les couches, un espace de vide de  $28 \text{ \AA}$ ; selon l'axe  $z$  est considéré. Les dispersions de phonons et la matrice dynamique sont calculées dans le cadre de la théorie de la densité de la fonctionnelle de perturbations avec

des maillages de  $20 \times 20 \times 1$  points  $q$ . La stabilité thermique est également examinée en calculant l'énergie de formation et en utilisant des simulations de dynamique moléculaire (MD) à l'aide de la méthode Nosé Hoover [316] avec un pas de temps de 2 fs pour des supercellules  $5 \times 5 \times 1$  construites à partir des géométries optimisées de cellules primitives. Quant au couplage électron-phonon, le code EPW [7, 218] est utilisé en utilisant les fonctions de Wannier. Pour les grandeurs physiques supraconductrices, nous augmentons la grille des points K-mesh à  $70 \times 70 \times 1$  et des points  $q$  à  $35 \times 35 \times 1$  pour obtenir des résultats plus précis. Rappelons au passage que les calculs des propriétés supraconductrices médiées par les phonons sont basés sur la théorie de Bardeen-Cooper-Schrieffer (BCS). Il existe trois approches principales, à savoir i) les méthodes semi-empiriques basées sur la formule de McMillan ; [117] ii) les méthodes de la fonction de Green des premiers principes basées sur la théorie de Migdal-Eliashberg (ME) [4] ; et iii) la théorie de la fonctionnelle de la densité pour les supraconducteurs (SCDFT). [220] Les approches (i) et (ii) sont mises en œuvre dans le code EPW. Le processus de diffusion électron-phonon dans le système est exprimé par une matrice d'éléments discrets :

$$g_{kn,km+q}^\nu = \langle \Psi_{km+q} | \partial_{q\nu} V | \Psi_{kn} \rangle \quad (4.1)$$

où  $\Psi_{km+q}$  et  $\Psi_{kn}$  sont les états propres électroniques et  $\partial_{q\nu} V$  représente le changement linéaire du potentiel ressenti par les électrons en raison du déplacement atomique associé à un phonon avec un indice de branche  $\nu$  et un vecteur d'onde  $q$ .

La largeur de raie du phonon fournit un autre moyen d'obtenir des informations expérimentales sur la force de couplage. La largeur de raie finie ou la durée de vie inverse d'un mode phonon est reliée à la partie imaginaire de l'énergie propre du phonon dans l'équation suivante :

$$\gamma_{q\nu} = \frac{2\pi\omega_{q\nu}}{\Omega_{BZ}} |g_{kn,km+q}^\nu|^2 \delta(\varepsilon_{kn} - \varepsilon_F) \delta(\varepsilon_{km+q} - \varepsilon_F) \quad (4.2)$$

où  $\omega_{q\nu}$  est l'énergie des phonons,  $\Omega_{BZ}$  correspond à la zone de Brillouin, tandis que  $\varepsilon_{kn}$  et  $\varepsilon_F$  définissent respectivement les énergies des électrons dans une seule bande  $n$  et le niveau de Fermi. Cette expression contient la dépendance à la température via les fonctions de distribution de Fermi. Étant donné que les énergies des phonons sont généralement faibles par rapport aux énergies électroniques, il s'ensuit que les mesures des largeurs de raie des phonons, par exemple, par des expériences de diffusion inélastique des neutrons ou des rayons X, fournissent des informations sur l'importance du mode phonon pour

l'appariement.

La fonction spectrale d'Eliashberg est donné en termes de  $\gamma_{q\nu}$  comme suit :

$$\alpha^2 F(\omega) = \frac{1}{2\pi N(E_F)} \sum_{q\nu} \frac{\gamma_{q\nu}}{\hbar\omega_{q\nu}} \delta(\omega - \omega_{q\nu}) \quad (4.3)$$

où  $N(E_F)$  présente la densité électronique dans le niveau de Fermi, peut être exprimée comme suit :

$$\alpha^2 F(\omega) = \sum_{q\nu} \frac{\lambda_{q\nu}\omega_{q\nu}}{2} \delta(\omega - \omega_{q\nu}) \quad (4.4)$$

avec  $\lambda_{q\nu}$  est le couplage électron-phonon locale. La force de couplage électron-phonon cumulée s'exprime par :

$$\lambda(\omega) = 2 \int_0^\omega \frac{\alpha^2 F(\omega)}{\omega} d\omega \quad (4.5)$$

où le pré-facteur sans dimension  $\frac{\alpha^2 F(\omega)}{\omega}$  peut être interprété comme une mesure du couplage. En raison d'un mode de phonon individuel, la fonction d'Eliashberg est une somme sur toutes les branches de phonon et moyennée sur l'impulsion du phonon. La fréquence moyenne logarithmique est donnée par :

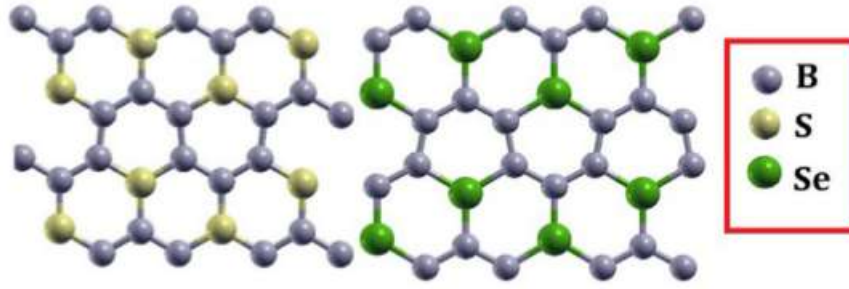
$$\omega_{ln}(\omega) = \exp \left[ \frac{2}{\lambda} \int_0^\infty \frac{d\omega}{\omega} \alpha^2 F(\omega) \ln \omega \right] \quad (4.6)$$

Après avoir obtenu le total  $\lambda$  et le  $\omega_{ln}$ , la température de transition supraconductrice  $T_c$  peut être calculée par la pseudo-équation empirique de McMillan modifiée par Allen-Dynes [118] et écrite en termes de constante de répulsion coulombique masquée  $\mu^*$  comme suit.

$$T_c = \frac{\omega_{ln}}{1.2} \exp \left( -\frac{1.04(1 + \lambda)}{\lambda - \mu^*(1 + 0.62\lambda)} \right) \quad (4.7)$$

Selon la réf. [317], les propriétés supraconductrices sont obtenues à partir de la solution auto-cohérente des équations de Migdal-Eliashberg entièrement isotropes sur l'axe imaginaire aux fréquences du fermion Matsubara  $j = (2j + 1)T$  (avec  $j$  un entier) pour chaque température  $T$ . En utilisant les approximations standard de la théorie de Migdal-Eliashberg, [318] les deux équations non linéaires résolues de manière auto-cohérente sont exprimées comme :

$$Z(i\omega_j) = 1 + \frac{\pi T}{\omega_j} \sum_{j'} \frac{\omega_{j'}}{\omega_{j'}^2 + \Delta(i\omega_j)} \lambda(\omega_j - \omega_{j'}) \quad (4.8)$$



**Figure 4.20.** – Vue de dessus des feuillets monocouches de  $B_3S$  et  $B_3Se$ . [9]

et

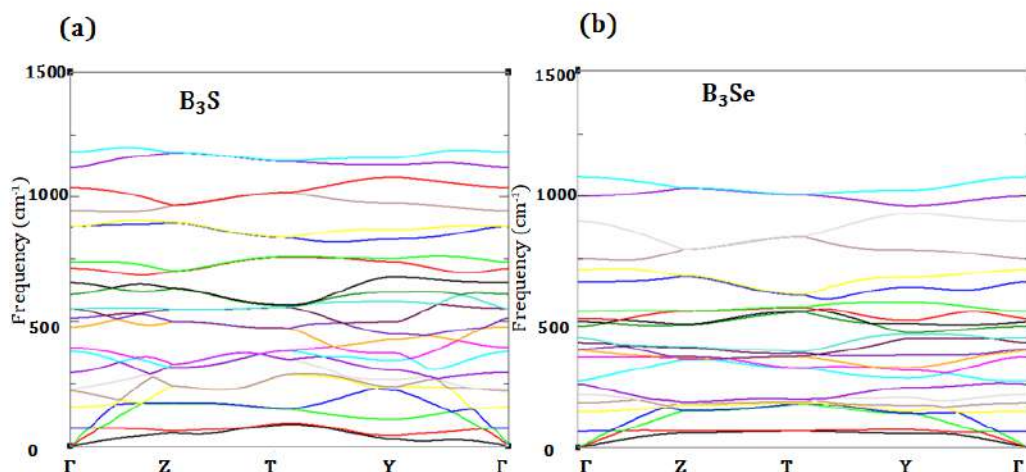
$$Z(i\omega_j)\Delta(i\omega_j) = \pi T \sum_{j'} \frac{\Delta(i\omega_{j'})}{\sqrt{\omega_j^2 + \Delta^2(i\omega_{j'})}} [\lambda(\omega_j - \omega_{j'}) - \mu_c^*] \quad (4.9)$$

où le  $Z(i\omega_j)$  est la fonction de renormalisation de masse et  $\Delta(i\omega_j)$  est le gap supraconducteur défini comme l'énergie nécessaire pour rompre la liaison des paires de Cooper.

### 3.1 Propriétés structurales et stabilité des systèmes

Dans cette section, nous investiguons les propriétés électroniques et phononiques des feuillets unidimensionnelles de  $B_3S$  et  $B_3Se$ . Ainsi, nous étudions minutieusement comment les phonons contribuent à l'attraction entre les électrons aux alentours de la surface de Fermi donnant lieu à la supraconductivité dans ces deux.

Nous débutons par reproduire les paramètres structuraux du  $B_3S$  dans la figure (4.20) et nous explorons pour la première fois le composé  $B_3Se$ . L'optimisation de la structure cristallographique révèle un réseau hexagonal parfaitement planaire tandis que les hexagones subissent une distorsion causée par l'asymétrie du réseau ainsi que la différence du rayon atomique des composants, la déformation est plus présente dans le cas du  $B_3Se$  par rapport à  $B_3S$ . Les constantes de maille pour la cellule unitaire sont  $a = 6,10 \text{ \AA}$ ,  $b = 5,25 \text{ \AA}$  pour  $B_3S$ , en accord avec [302] and  $a = 6,60 \text{ \AA}$ ,  $b = 5,75 \text{ \AA}$ , pour le feuillet du selenide mono-sulfure ( $B_3S$ ). La cellule unitaire se base sur quatre atomes, un X atome (avec X=S, Se) et trois atomes de bore. En se répétant périodiquement tout au long de la couche, chaque X atome est entouré par trois atomes de bore, tandis que les premiers proches voisins de B sont deux atomes B et un X atome. Dans ces structures anisotropes les distances interatomiques mesurées dans la cellule unitaire sont  $d_{B-B}=1,66 \text{ \AA}$  et  $d_{B-S}=1,84 \text{ \AA}$ ; pour  $B_3S$  ces résultats sont comparables à ceux de monocouches basés sur le graphène comme SiC ( $d_{Si-C}=1,78 \text{ \AA}$ ) [178] et GeC ( $d_{Ge-C} = 1,965 \text{ \AA}$ ), [179] alors que  $d_{B-B} = 2,67 \text{ \AA}$ , et



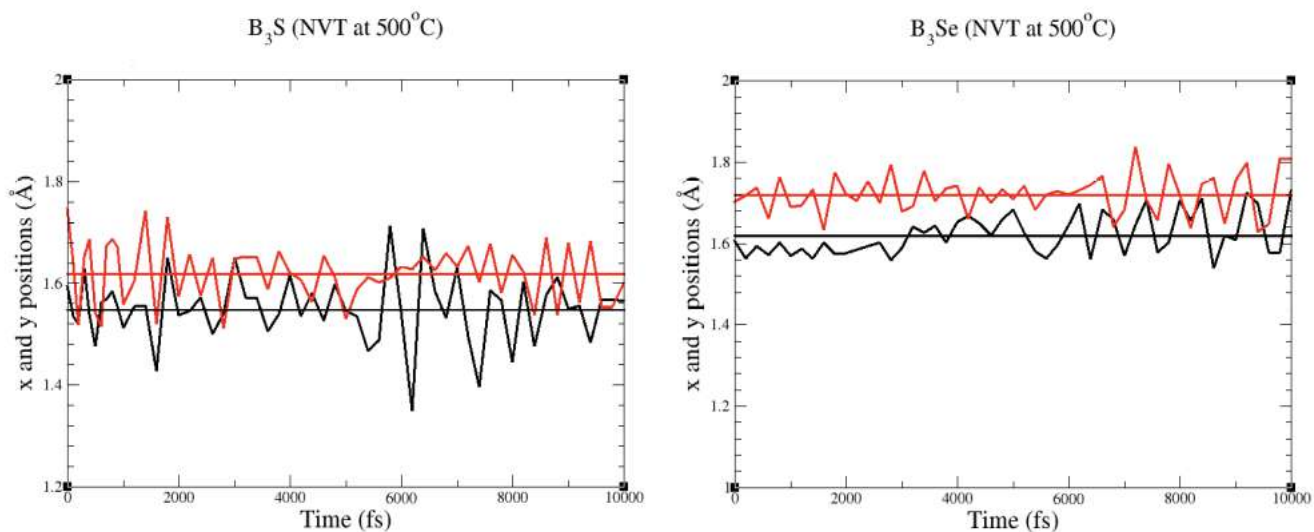
**Figure 4.21.** – Dispersion de phonons de B<sub>3</sub>S (a) et B<sub>3</sub>Se (b) le long de la zone de Brillouin. [9]

$d_{B-Se} \simeq 3.7 \text{ \AA}$ ; pour  $B_3Se$ . Les angles entre les bandes liants les trois atomes  $\widehat{BSB}$ ,  $\widehat{BBS}$  et  $\widehat{BBB}$  sont  $119^\circ$ ,  $116^\circ$ ,  $122^\circ$  respectivement et  $\widehat{BSeB}$ ,  $\widehat{BBSe}$ , et  $\widehat{BBB}$  sont  $117^\circ$ ,  $122^\circ$ ,  $124^\circ$  pour  $B_3Se$ .

Pour examiner la stabilité dynamique de ces structures, nous vérifions d'abord la dispersion de phonons correspondante représentée sur la figure (4.21) pour un réseau de cellules  $2 \times 2$ . Les 24 bandes détectées pour chaque système comprennent trois branches acoustiques et 21 modes optiques. Aucune fréquence imaginaire n'est observée le long de la direction de haute symétrie de la zone de Brillouin, confirmant la parfaite stabilité planaire des deux systèmes, ce qui est un résultat précis et hautement crédible, en particulier à partir des éléments de la matrice électron-phonon. Notez également que la dépendance linéaire des branches acoustiques près du point  $\Gamma$  est une signature des réseaux hexagonaux. [319] L'anisotropie du réseau conduit à une vitesse différente du son le long des directions  $\Gamma - Z$  et  $Y - \Gamma$ . La plus haute fréquence de phonon optique enregistrée est de  $1200 \text{ cm}^{-1}$  dans B<sub>3</sub>S et de  $1037 \text{ cm}^{-1}$  pour B<sub>3</sub>Se.

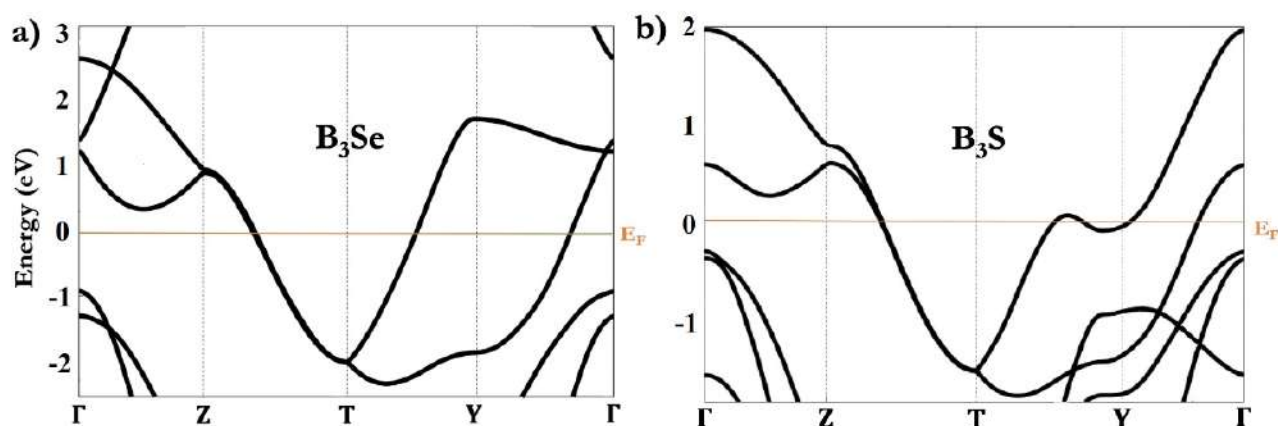
### 3.2 Couplage électron-phonon dans le B<sub>3</sub>S et B<sub>3</sub>Se

De plus, l'analyse de la stabilité énergétique révèle une valeur d'énergie de formation de  $-3,86 \text{ eV}$  par atome pour B<sub>3</sub>S, et une valeur de  $-3,69 \text{ eV}$  par atome pour la feuille



**Figure 4.22.** – Fluctuation de la structure des monocouches  $B_3S$  et  $B_3Se$  à  $773\text{ K}^\circ$  lors des simulations de dynamique moléculaire MD. [9]

$B_3Se$ . Chalcogénures monocouches stables similaires ont été récemment étudiés comme  $VS_2$ , qui montre une énergie de formation plus élevée ( $-4,94\text{ eV}$  par atome), [320] feuillets h-ZnX monocouches (avec  $X = S, Se$  et  $Te$ ) construits à partir du clivage de leurs phases de wurtzite massive, [321] ainsi que d'autres composés binaires hexagonaux tels que la monocouche planaire de carbure d'osmium. [291] La stabilité de ces deux matériaux est en outre évaluée à partir de la perspective de la dynamique moléculaire à des températures finies  $300\text{ K}$  (température ambiante),  $500\text{ C}^\circ$  qui vaut  $773\text{ K}$ . La figure (4.22) affiche de légères fluctuations pour les positions  $x$  et  $y$  mesurées lors de la thermalisation successive indiquant que  $B_3S$  et  $B_3Se$  restent thermiquement stables au-dessus de la température ambiante. Les résultats sont en accord avec certains nids d'abeilles planaires 2D réseaux, y compris les monocouches h-BN, SiC et GeC. [322] Il s'ensuit que la grande rigidité structurale de nos systèmes confirme leur fabrication potentielle. Les structures de bandes décrivant  $B_3X$  avec ( $X = S, Se$ ), dans Figure (4.23), sont calculés en utilisant l'approximation de la densité locale. Les deux systèmes présentent un caractère métallique où les bandes de conduction traversent le niveau de Fermi. Une bande dégénérée coupe  $E_f$  dans la direction Z-T de la zone Brillouin. De plus, les bandes du  $B_3S$  affichent quatre intersections avec le niveau de Fermi le long de la T- direction  $\Gamma$  par rapport à seulement deux intersections pour  $B_3Se$ . Le résultat concorde bien avec la structure de bande électronique de monocouches hexagonales  $XB_6$  (avec  $X = Ga, In$ ) [256]; cependant, le

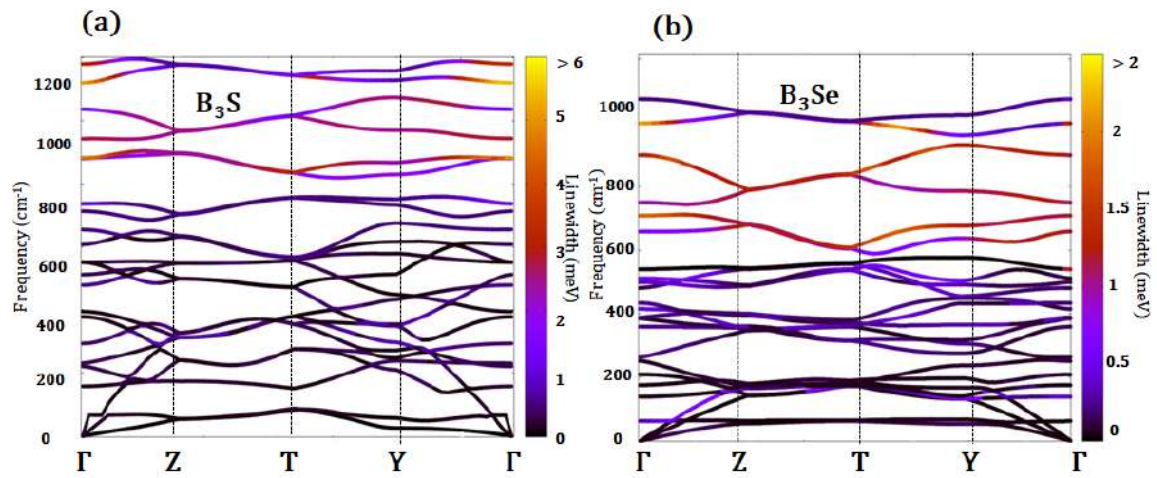


**Figure 4.23.** – Un zoom sur la structure des bandes correspondant à a)  $B_3S$  et b)  $B_3Se$  autour du niveau de Fermi. [9]

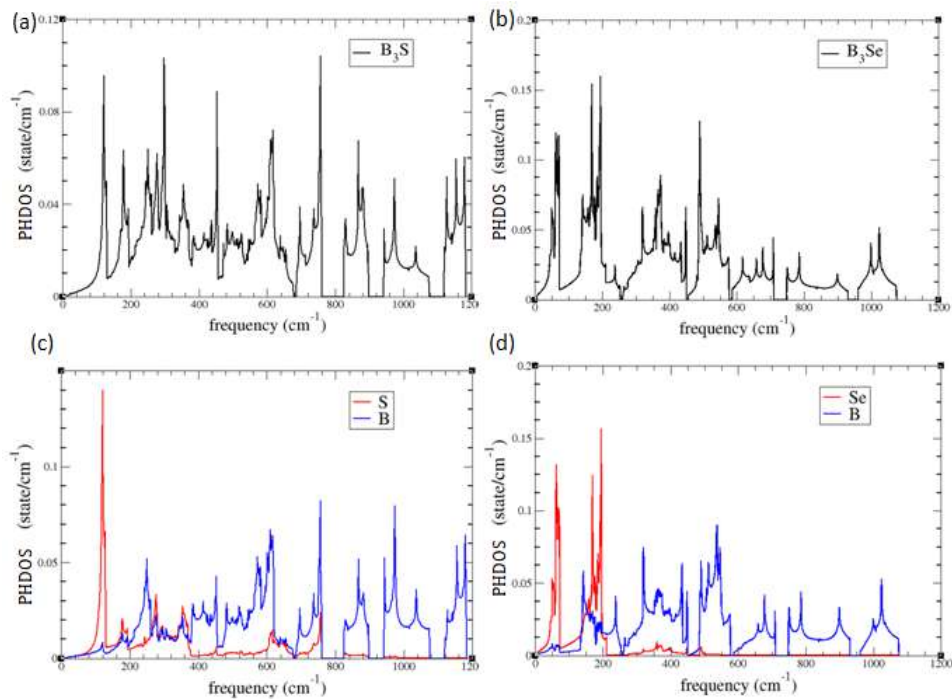
comportement des semi-conducteurs à gap indirect est rapporté pour les composés  $P_3Ga$  et  $P_3Sn$  [323, 324].

À fin d'obtenir des informations précises sur l'énergie et modes vibrationnels impliqués dans le couplage électron-phonon (EPC), la figure (4.24) montre la largeur de raie des phonons issue de l'énergie propre des phonons cartographiée sur la dispersion des phonons le long de la Zone Brillouin (BZ). Cette grandeur physique est le principal indicateur de la création de l'EPC pour chaque bande de dispersion de phonon. De plus, la largeur de raie quantifie la diffusion processus dans l'EPC, qui joue un rôle clé pour les calculs suivants, en particulier la fonction spectrale d'Eliashberg. Une analyse générale des courbes révèle que la largeur de raie dans  $B_3S$  est plus élevée que dans  $B_3Se$ . Plus précisément, elle est supérieure à 6 meV pour le  $B_3S$  contre 2,5 meV observée pour le  $B_3Se$ . De plus, les modes optiques longitudinaux et transversaux (LO et TO) se tiennent derrière la partie principale de la largeur de raie totale des phonons. Les phonons acoustiques présentent une petite largeur de raie comme attendu et déduit d'autres systèmes comme l'aluminene et le stanène. [8, 209] Dans le composé  $B_3S$ , la largeur de raie associée aux modes optiques transversaux et longitudinaux hors-plan (ZO, TO, LO) dépassent de manière significative la largeur de raie maximale des phonons dans la monocouche de BN [325] et  $MoS_2$ . [326] En outre, le composé  $B_3Se$  présente une largeur de raie de phonons beaucoup plus élevée par rapport au diséniure de tungstène  $WSe_2$ . [327]

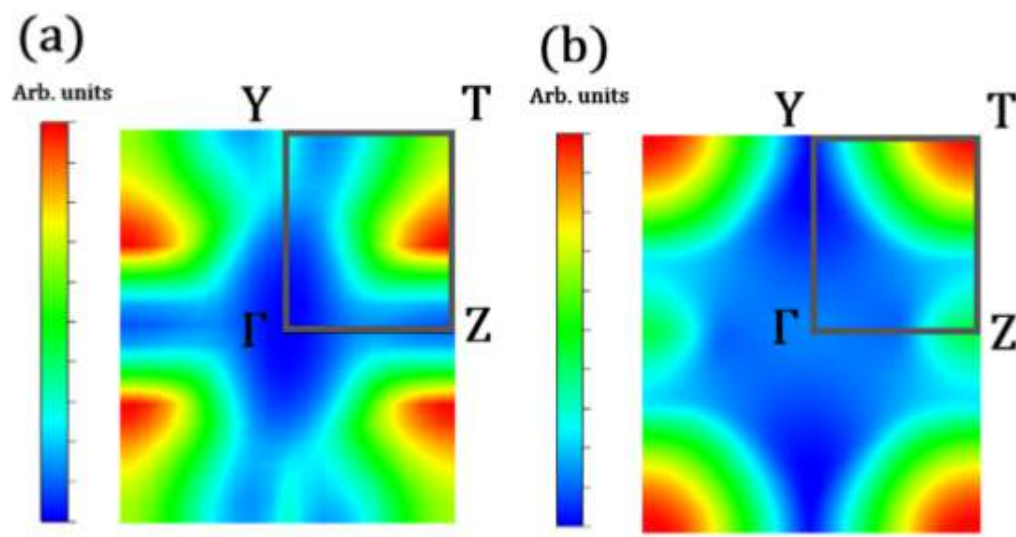
La densité d'états de phonons (PhDOS), représentée sur la figure (4.25), avec moins



**Figure 4.24.** – Largeurs de raie correspondantes à  $B_3S$  (a) et  $B_3Se$  projetés sur la dispersion de phonons. [9]



**Figure 4.25.** – Densité de phonons totale et partielle des états correspondant respectivement à a,c)  $B_3S$  et b,d)  $B_3Se$ . [9]

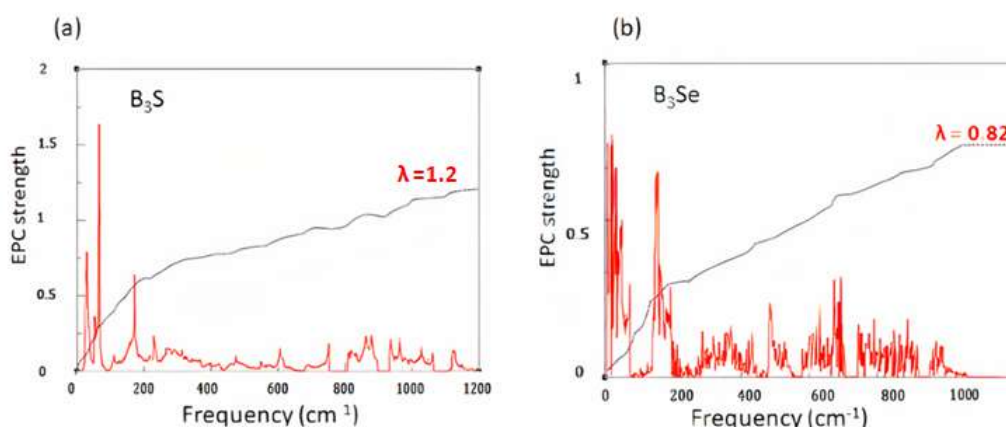


**Figure 4.26.** – Densité électronique à la surface de Fermi de a)  $B_3S$  et (b)  $B_3Se$ . [9]

d'états pour  $B_3S$  par rapport à  $B_3Se$ . La plus haute densité de phonons est de 0,11 états détectés à 750 meV pour  $B_3S$  et 0,16 situé à 200 meV pour  $B_3Se$ . De plus, le PhDOS partiel montre une contribution dominante des atomes de bore dans les deux systèmes et une présence d'atomes de soufre et de sélénium à des fréquences plus basses. Notre résultat est en bon accord avec la réf. [328]. Il est à noter que le (PHDOS) est un paramètre clé pour les énergies propres des électrons et des phonons, il est indirectement lié au temps de relaxation qui interfère significativement avec le transport des porteurs pour la conduction électrique, ainsi que le transfert de chaleur. La présence des phonons de plus de 1000 meV dans les deux composés  $B_3S$  et  $B_3Se$  leur donne une énorme capacité à être considérés comme des conducteurs de chaleur prometteurs comme la monocouche h-BN [329] ou comme d'excellents matériaux thermoélectriques comme  $SnP_3$ . [330]

D'autre part, deux poches sont observées dans l'axe T-Z de la surface de Fermi de  $B_3S$ , avec une légère poche autour du point Y. La figure (4.26) montre également que les deux poches circulaires sont plus centrées au point T, pour le composé  $B_3Se$ , avec une légère présence sur le point Z.

L'absence de densité électronique autour du point  $\Gamma$  est liée à l'intersection des bandes avec le niveau de Fermi, comme indiqué précédemment dans la figure (4.25). Ce résultat évalue la densité électronique dans la surface de Fermi qui est supérieure en  $B_3S$  par rapport à la monocouche  $B_3Se$ . Ce détail est très important en raison de l'implication du niveau de Fermi dans la transition électronique donnée dans l'équation (4.2), qui prouve son rôle dans la supraconductivité, conformément à la réf. [331]. De plus, les intersections de

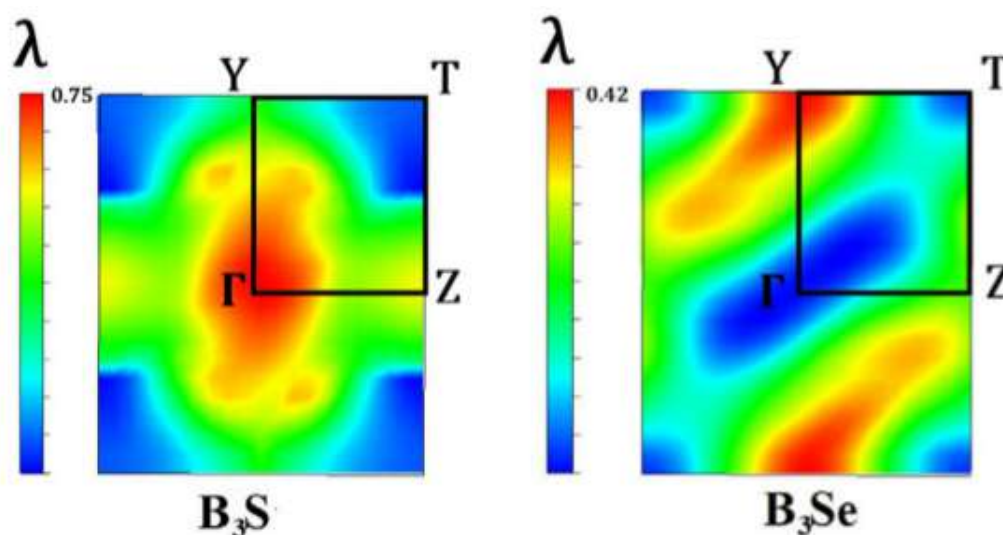


**Figure 4.27.** – Fonction spectrale d’Eliashberg et force de couplage électron-phonon accumulée  $\lambda$ . [9]

bandes avec le niveau de Fermi interfèrent fortement avec la densité d’états conduisant à la perméabilité d’existence d’électrons dans cette partie. Ce devrait contribuer de manière significative aux aspects électroniques [332] et supraconducteurs [333] de nos matériaux comme mentionné précédemment, et devrait également affecter les propriétés électriques telles que la résistivité donnée par la formule de Ziman basée sur la fonction spectrale de transport de Migdal-Eliashberg. [85]

Pour explorer la contribution de chaque fréquence à la création de la force de couplage électron-phonon, nous illustrons la fonction spectrale d’Eliashberg  $\alpha^2F(\omega)$  et la force cumulée  $\lambda(\omega)$  dans la Figure (4.28). Les pics les plus élevés de  $\alpha^2F(\omega)$  sont observés dans les fréquences les plus basses qui sont à la même fréquence correspondante au PhDOS total présenté à la figure (4.26). De plus, la force cumulative du couplage ( $\lambda$ ) est liée à la propagation des pics due au calcul intégral dans l’équation (4.5), et c’est un indicateur de la supraconductivité de  $B_3S$  et  $B_3Se$ . Le résultat est conforme avec les valeurs de PhDOS précédentes : 1,2 pour  $B_3S$  et 0,82 pour  $B_3Se$ , qui sont forts et peuvent quantifier la capacité de diffusion dans ces matériaux. Plus particulièrement, le couplage électron-phonon en  $B_3S$  peut être qualifié aussi haut que pour le cas du borophène triangulaire  $B_\Delta$  ayant 1,1 [257] et la monocouche  $W_2N_3$  présentant un EPC élevé de 1,75. [334] Cependant, l’EPC est plus moyen pour  $B_3Se$  et similaire à celui de  $CaB_6$ , qui est égal à 0,87, [256] mais il est supérieur à 0,5 détecté pour le graphène décoré au Li. [335]

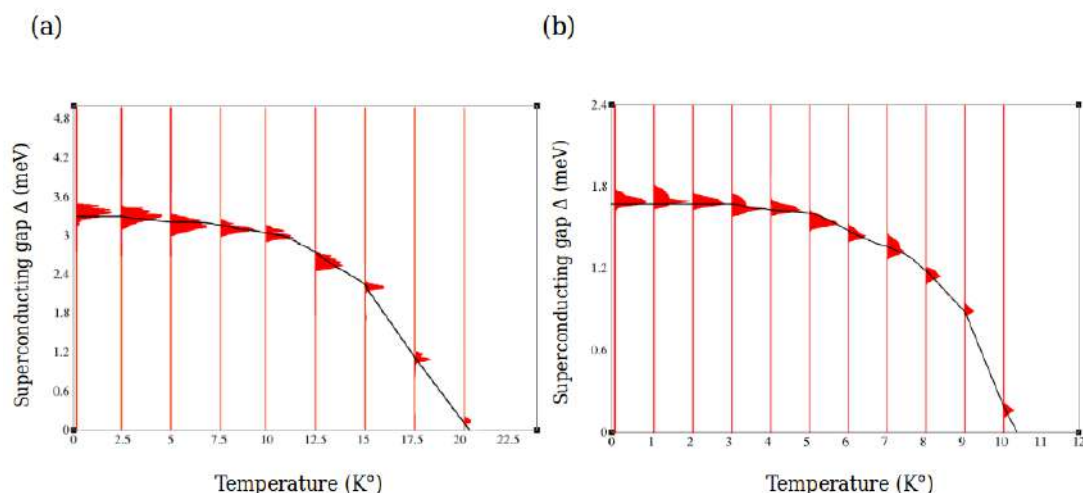
La force de couplage électron-phonon intégrée est présentée le long de la ligne de haute symétrie de la zone de Brillouin sur la figure (4.28). Pour  $B_3S$ , la force e-p est concentrée



**Figure 4.28.** – Distribution du couplage électron-phonon EPC dans BZ de  $B_3S$  et  $B_3Se$ . [9]

autour du point  $\Gamma$ , qui présente la plus grande EPC comme déjà signalé précédemment. En revanche, la distribution EPC est assez dispersée pour le composé  $B_3Se$ , avec sa plus grande quantité détectée autour du point Y. On peut en déduire que la zone présentant le plus haut couplage électron-phonon correspond à celui qui a la densité électronique la plus faible dans la surface de Fermi comme le montre la figure (4.26). Plus précisément, les électrons dans le niveau de Fermi de la figure (4.26) sont dans leur position de repos avant l'interaction avec l'énergie des phonons comme expliqué pour la monocouche de biphenylène [336] et le métal Kagome  $CsV_3Sb_5$  [337]. Par conséquent, la zone de diffusion électronique de la surface de Fermi est la plus aspiré en termes de densité comme le montre la figure (4.28). On peut observer également que l'EPC maximum atteint 0,75 dans  $B_3S$ , alors qu'il touche 0,42 en  $B_3Se$ , et il existe aussi une légère présence de l'EPC vers les quatre directions proches du point Z. Il s'ensuit que la monocouche  $B_3S$  peut être un meilleur supraconducteur avec sa température critique par rapport à son homologue  $B_3Se$ .

Le principal indicateur de la supraconductivité est la température critique, qui sépare le comportement du matériau entre la supraconductivité et l'état normal en utilisant la formule d'Allen-Dynes, avec la constante de diffusion de Coulomb  $\mu^* = 0,10$  utilisée principalement dans la littérature [118,338]. La température critique pour  $B_3S$  est 20 K alors qu'il est de 10,5 K pour  $B_3Se$ . Par conséquent, le  $T_c$  de  $B_3S$  est deux fois supérieure à



**Figure 4.29.** – Gap supraconducteur en fonction de la température pour  $B_3S$  et  $B_3Se$ . [9]

|              |      |      |       |       |       |       |       |
|--------------|------|------|-------|-------|-------|-------|-------|
| $\mu^*$      | 0.8  | 1.0  | 1.2   | 1.4   | 1.6   | 1.8   | 2.0   |
| $T_c(B_3S)$  | 21.3 | 20   | 19.62 | 18.59 | 18.15 | 17.62 | 16.92 |
| $T_c(B_3Se)$ | 11.6 | 10.5 | 9.98  | 9.2   | 8.65  | 7.83  | 7.00  |

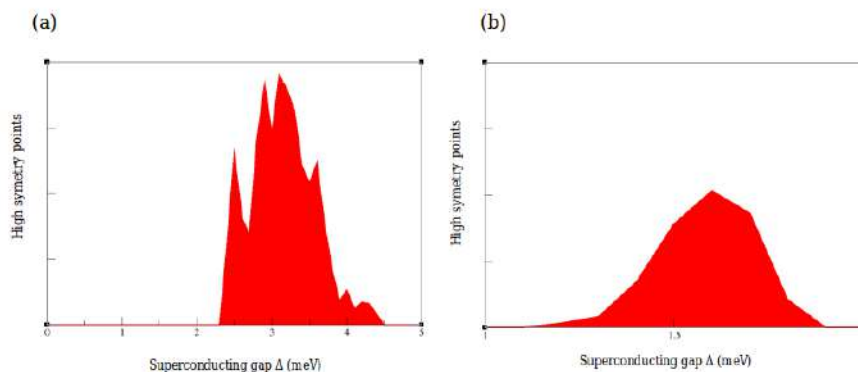
**Table 4.3.** – Température critique en fonction du potentiel effectif de coulomb

celle de  $B_3Se$  et supérieure aux 13,2 K rapportée pour la monocouche de nitrure de bore hexagonal décoré par le calcium, [339]. Ainsi, le graphène décoré de Li montrant un  $T_c = 5,9$  K, [340] le Ca-intercalé graphène bi-couche présentant une supraconductivité médiée par les phonons avec un  $T_c$  compris dans l'intervalle [6,8-8,1] K, [341] et le  $GaB_6$  présentant 14,5 K [256].

### 3.3 Propriétés supraconductrices des $B_3S$ et $B_3Se$

Pour examiner l'effet du pseudo-potentiel de Coulomb sur la variation de la température critique, le tableau (4.3) répertorie  $T_c$  à différentes valeurs de  $\mu^*$ . On peut voir que  $T_c$  diminue légèrement lorsque  $\mu^*$  augmente. Il convient de noter que la valeur de la constante de répulsion de Coulomb effective est généralement choisie entre 0,1 et 0,15 pour les matériaux 2D ; par conséquent, nos calculs du gap supraconducteur sont fixés à  $\mu^* = 0,10$  pour simplifier la comparaison entre matériaux différents. [342,343]

La figure (4.29) affiche le gap supraconducteur ( $\Delta$ ) qui correspond à l'énergie de liai-



**Figure 4.30.** – Distribution du gap supraconducteur unique sur l'espace  $k$  près de la température absolue  $0,1 \text{ K}^\circ$ . [9]

son de la paire d'électrons Cooper. Contrairement aux supraconducteurs multigap,  $\text{B}_3\text{S}$  et  $\text{B}_3\text{Se}$  présentent tous deux un gap supraconducteur anisotrope unique puisque la propriété métallique de ces matériaux 2D ne provient que des orbitales  $p_z$  délocalisées des atomes B perpendiculaires au plan moléculaire. Près du niveau de Fermi, ces orbitales  $p_z$  créent des liaisons conjuguées pour les électrons de conduction en bon accord avec ce qui est rapporté en réf. [302]. De plus, la figure (4.29) révèle que le gap supraconducteur anisotrope décroît face à l'augmentation de la température, ce qui concorde avec les travaux antérieurs, en particulier ceux traitant de l'hydrure alcalino-terreux  $\text{CaH}_6$  [344] et du supraconducteur non centrosymétrique  $\text{PbTaSe}_2$  montrant une valeur autour de  $0,3 \text{ meV}$ . [345]

Une figure agrandie sur la distribution d'énergie du gap supraconducteur près des points de haute symétrie est tracé sur la figure (4.30) à une température fixe à partir de  $0,1 \text{ K}$ . Afin d'évaluer le rapport idéal donné par la théorie BCS, le centre des pics, représenté sur les figures (4.29) et (4.30), est pris comme point pour chaque énergie d'écart calculée. En conséquence, les valeurs d'écart supraconducteur unique  $\Delta$  diminuent de  $3,5 \text{ meV}$  pour  $\text{B}_3\text{S}$  et  $1,8 \text{ meV}$  pour  $\text{B}_3\text{Se}$  estimé à  $0 \text{ K}$  jusqu'à atteindre la phase critique qui scinde la phase supraconductrice du système de sa phase normale en cassant le couple superfluide de Cooper ; les électrons se déplacent alors séparément dans la structure. Le rapport idéal, donné par la relation ( $\Delta / k_B T_c = 1,76$ ), se traduit par le rapport de  $1,85$  pour  $\text{B}_3\text{S}$  et  $1,77$  pour  $\text{B}_3\text{Se}$ . Ces valeurs sont en accord avec la monocouche  $\text{FeSe}$ . [346]

## ***Conclusion***

En utilisant la théorie des perturbations de fonctionnelle de la densité, deux nouveaux chalcogènes supraconducteurs sont prédits, à savoir  $B_3S$  et  $B_3Se$ . L'examen des paramètres structuraux ainsi que la dispersion des phonons fournissent la stabilité dynamique des deux systèmes nécessaires à leur fabrication éventuelle. La structure de la bande révèle un caractère métallique pour les deux à base de bore monocouches de chalcogénure. Le couplage électron-phonon est évalué à 1,2 pour  $B_3S$  et 0,82 pour  $B_3Se$ . De plus, la diffusion à travers le processus d'appariement électron-phonon est quantifié en étudiant les densités d'états de phonons et d'électrons, et leurs longueurs de raie. Les températures critiques pour  $B_3S$  et  $B_3Se$  sont trouvées à 20 et 10,5 K, respectivement, ce qui favorise l'intégration de ces nouveaux nanomatériaux 2D dans de futures applications supraconductrices potentielles.

---

---

## *Conclusion générale*

---

Ce manuscrit aborde la question de la supraconductivité et du couplage électron-phonon dans les matériaux bidimensionnels, ainsi que l'état actuel des connaissances sur les matériaux découverts, qu'ils soient massiques ou en couches. L'objectif est leur intégration dans diverses applications critiques à haute valeur ajoutée. La tendance récente vers la miniaturisation des systèmes supraconducteurs suscite un vif intérêt parmi les chercheurs. Ainsi, l'effort déployé dans cette thèse vise à examiner la supraconductivité dans les matériaux monocouches, qu'ils soient monoatomiques tels que l'aluminène ou composés comme les chalcogénures de bore métalliques. Une analyse des propriétés de couplage électron-phonon a été effectuée pour expliquer le phénomène d'attraction des électrons. Les calculs estimatifs ont été réalisés en utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité et en calculant les auto-énergies des électrons et des phonons basées sur les fonctions de Wannier maximalelement localisées. Les températures critiques sont respectivement de 9-10,5 K et 20 K pour l'aluminène, le B<sub>3</sub>Se et le B<sub>3</sub>S. Ces résultats s'expliquent par la force du couplage électron-phonon entre les matériaux appartenant à des niveaux différents : fort et modéré.

Nous envisageons de manière proactive la conceptualisation théorique de nouveaux matériaux supraconducteurs susceptibles d'offrir une supraconductivité plus efficace, se caractérisant par des températures critiques compétitives. En préservant la simplicité de leur composition, ces matériaux sont destinés à présenter des propriétés mécaniques appropriées en vue de leur future fabrication et de leur intégration dans les technologies de pointe.

---

---

## *Bibliographie*

---

- [1] H. K. Onnes, The superconductivity of mercury. Communications Physics laboratory, university of Leiden 122(124), (1911) .
- [2] J. Bardeen, L. N. Cooper, J. R. Schrieffer, Theory of Superconductivity, Physical review 108(5), (1957) 1175–1204
- [3] A. Migdal, Sov. Phys. JETP 34, (1958) 996.
- [4] G. Eliashberg, Sov. Phys. JETP 11, (1960) 696.
- [5] W. Si, S. J. Han, X. Shi, N. S. Ehrlich, J. Jaroszynski, A. Goyal, Q. Li, High current superconductivity in FeSe<sub>0.5</sub>Te<sub>0.5</sub>-coated conductors at 30 tesla, Nature communications 4(1) (2013) 1347.
- [6] A. K. Geim, K. S. Novoselov, The rise of graphene, Nature materials 6(3), (2007) 183-191.
- [7] N. Marzari, A. A. Mostofi, J. R. Yates, I. Souza, D. Vanderbilt, Maximally localized Wannier functions : Theory and applications, Reviews of Modern Physics 84 (4),(2012)1419.
- [8] I. Serifi, N-B. J. Kanga, L. B. Drissi, E. H. Saidi, Electron-phonon contribution in aluminene : Superconductive and transport properties, Superlattices and microstructures 151, (2021) 106822.
- [9] I. Serifi, N-B. J. Kanga, L. B. Drissi, E. H. Saidi, Electron-Phonon Superconductivity in Boron-Based Chalcogenide (X= S, Se) Monolayers, Annalen Der Physik 535 (5), (2023) 2200539.
- [10] P. Hohenberg and W. Kohn. Inhomogeneous Electron Gas, Physical review 136(3B), (1964) B864–B871.
- [11] W. Kohn and L. J. Sham. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects, Physical review 140(4A), (1965)A1133–A1138.
- [12] R. G. Parr, W. Yang, Density-Functional Theory of Atoms and Molecules, University Press, Oxford, (1989)
- [13] W. Kohn, A. D. Becke, et al, Density functional theory of electronic structure, The journal of physical chemistry 100(31),(1996) 12974-12980.

- 
- [14] D. Landolt, Corrosion et chimie de surfaces des matériaux, Presse polytechniques et universitaires Romandes première édition, (1993).
- [15] Claude K. W. Friedli, chimie générale pour ingénieur première édition, (2002)343.
- [16] D. R. Hartree. The wave mechanics of an atom with a non-Coulomb central field. Part I. Theory and methods. In *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, 24 (1928) pp. 89. Cambridge University Press. 12
- [17] W. Pauli, *Physical review* 58 719 (1940).
- [18] Charlotte Froese Fischer, « General Hartree-Fock program », *Computer Physics Communications*, 43(3),(1987)355-365 13.
- [19] V. Fock. Näherungsmethode zur Lösung des quantenmechanischen Mehrkörperproblems, *Zeitschrift Physik* 61, (1930) 126.
- [20] J.C. Slater, *Physical review* 48 (35), (1930).
- [21] P. A. M. Dirac, *The principles of quantum mechanics*. 27. Oxford university press, 1981.
- [22] Wolfram Koch, Max C. Holthausen, *Guide du chimiste de la théorie fonctionnelle de la densité* (2001).
- [23] E. J. Baerends, and O. V. Gritsenko, A quantum chemical view of density functional theory, *The Journal of Physical chemistry A* 101(30), (1997)5383-5403.
- [24] M. Levy, Levy, M. (1979). Universal variational functionals of electron densities, first-order density matrices, and natural spin-orbitals and solution of the  $v$ -representability problem, *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* 76,(1979)6062 .
- [25] R. M. Dreizler and E. K. U. Gross, *Density Functional Theory*,(Springer-Verlag, Berlin, 1990).
- [26] M. Levy, Electron densities in search of Hamiltonians, *Physical review A* 26 (3), (1982)1200.
- [27] E. H. Lieb, Density functionals for Coulomb systems, *International journal of quantum chemistry* 24,(1983)243 .
- [28] W. Kohn and L. J. Sham, *Physical review* 140, A1133 (1965).
- [29] J. Toulouse, *Density Functional Theory*, edited by E. Cancès, G. Friesecke and L. Lin (Springer), to appear ; [arxiv.org/abs/2103.02645](http://arxiv.org/abs/2103.02645).
- [30] N. Mardirossian and M. Head-Gordon, *Molecular Physics* 115, (2017)2315 .
- [31] R. Peverati and D. G. Truhlar, *Phil. Trans. R. Soc. A*372, 20120476 (2014), preprint at <http://arxiv.org/abs/1212.0944>.
- [32] A. Görling and M. Levy, Correlation-energy functional and its high-density limit obtained from a coupling-constant perturbation expansion, *Physical review B* 47 (20), (1993)13105.

- 
- [33] A. Görling and M. Levy, Exact Kohn-Sham scheme based on perturbation theory, *Physical review A* 50 (1), (1994)196.
- [34] D. M. Ceperley and B. J. Alder, Ground state of the electron gas by a stochastic method, *Physical review letters* 45 (7), (1980) 566.
- [35] S. J. Vosko, L. Wilk and M. Nusair, *Canadian journal of physics* 58, (1980)1200.
- [36] J. P. Perdew and Y. Wang, Pair-distribution function and its coupling-constant average for the spin-polarized electron gas, *Physical review B* 46 (20), (1992)13244.
- [37] P. F. Loos and P. M. W. Gill, *The uniform electron gas*, Wiley Interdisciplinary Reviews : Computational molecular Science 6 (4), (2016) 410 .
- [38] J. P. Perdew, K. Burke and M. Ernzerhof, Generalized gradient approximation made simple, *Physical review letters* 77(18), (1996)3865 .
- [39] H. Hellmann, *Einführung in die Quantenchemie*, (Deuticke, Leipzig), (1937).
- [40] R. P. Feynmann, Forces in molecules, *Physical review* 56, (1939)340.
- [41] E. N. Zein, On density functional calculations of crystal elastic modula and phonon spectra, *Fizika Tverdogo Tela* 26 (10), (1984) 3028–3034
- [42] S. Baroni, P. Giannozzi, A. Testa, Green's-function approach to linear response in solids, *Physical review letters* 58 (18), (1987) 1861.
- [43] X. Gonze, Perturbation expansion of variational principles at arbitrary order, *Physical review A* 52 (2), (1995)1086.
- [44] A. Messiah, Clebsch-Gordan (C.-G.) Coefficients and '3j' Symbols, Appendix CI in *Quantum Mechanics* 2, (1962) 1054–1060.
- [45] R. M. Sternheimer, Electronic polarizabilities of ions from the Hartree-Fock wave functions, *Physical review* 96 (4), (1954) 951.
- [46] G. D. Mahan, Modified Sternheimer equation for polarizability, *Physical review A* 22 (5), (1980) 1780.
- [47] J. Gerratt, I. M. Mills, Force constants and dipole-moment derivatives of molecules from perturbed Hartree-Fock calculations, *The Journal of chemical physics* 49 (4), (1968) 1719–1729.
- [48] R. D. Amos, Molecular property derivatives, *Advances in Chemical Physics : Ab Initio Methods in Quantum Chemistry Part I* 67, (1987)99–153.
- [49] W. H. Press, *Numerical recipes in Pascal : the art of scientific computing*, (1989).
- [50] I. štich, R. Car, M. Parrinello, S. Baroni, Conjugate gradient minimization of the energy functional : A new method for electronic structure calculation, *Physical review B* 39 (8), (1989) 4997.

- 
- [51] M. C. Payne, M. Teter et al, Iterative minimization techniques for ab initio total-energy calculations : molecular dynamics and conjugate gradients, *Reviews of modern physics* 64 (4), (1992)1045.
- [52] Y. Saad, M. H. Schultz, GMRES : A generalized minimal residual algorithm for solving non-symmetric linear systems, *SIAM Journal on scientific and statistical computing* 7 (3), (1986) 856–869
- [53] S. De Gironcoli, Lattice dynamics of metals from density-functional perturbation theory, *Physical review B* 51 (3), (1995) 6773.
- [54] X. Gonze, C. Lee, Dynamical matrices, Born effective charges, dielectric permittivity tensors, and interatomic force constants from density-functional perturbation theory, *Physical review B* 55 (16), (1997)10355.
- [55] G. H. Wannier, The structure of electronic excitation levels in insulating crystals, *Physical review* 52(3), (1937)191.
- [56] W. Kohn, Analytic properties of Bloch waves and Wannier functions, *Physical review* 115 (4), (1959) 809–821.
- [57] J. des Cloizeaux, Orthogonal orbitals and generalized Wannier functions, *Physical review* 129(2), (1963) 554.
- [58] S. F. Boys, Construction of molecular orbitals to be approximately invariant for changes from one molecule to another, *Reviews of modern physics* 32(2), (1960)296
- [59] J. M. Foster and S. F. Boys, Canonical configurational interaction procedure, *Reviews of modern physics* 32(2), (1960) 300–302.
- [60] J. M. Foster and S. F. Boys, A quantum variational calculation for HCHO, *Reviews of modern physics* 32(2), (1960)303–304.
- [61] S. F. Boys, Localized orbitals and localized adjustment functions, in *Quantum Theory of Atoms, Molecules, and the Solid State* (P.-O. Löwdin, ed.), (1966) 253–262.
- [62] R. D. King-Smith and D. Vanderbilt, Theory of polarization of crystalline solids, *Physical review B* 47(3), (1993)1651–1654.
- [63] R. Resta, Macroscopic polarization in crystalline dielectrics - the geometric phase approach, *Reviews of modern physics* 66(3), (1994)899–915.
- [64] A. J. Williamson, R. Q. Hood, and J. C. Grossman, Linear-scaling quantum Monte Carlo calculations, *Physical review letters* 87(24)(2001) 246406.
- [65] A. Calzolari, N. Marzari, I. Souza, and M. Buongiorno Nardelli, Ab-initio transport properties of nanostructures from maximally-localized Wannier functions, *Physical review B* 69(3), (2004)035108.

- 
- [66] W. Ku, H. Rosner, W. E. Pickett, and R. T. Scalettar, Insulating ferromagnetism in  $\text{La}_4\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{O}_{10}$  : An ab initio Wannier function analysis, *Physical review letters* 89(16),(2002)167204.
- [67] I. Schnell, G. Czycholl, and R. C. Albers, Hubbard-U calculations for Cu from first-principle Wannier functions, *Physical review B* 65(7),(2002)075103.
- [68] I. Paul and G. Kotliar, Thermal transport for many-body tight-binding models, *Physical review B* 67(11),(2003)115131.
- [69] D. M. Whittaker and M. P. Croucher, Maximally localized Wannier functions for photonic lattices, *Physical review B* 67 (8), (2003)085204.
- [70] A. Garcia-Martin, D. Hermann, F. Hagemann, K. Busch, and P. Wolffe, Defect computations in photonic crystals : a solid state theoretical approach, *Nanotechnology* 14(2), (2003)177–183.
- [71] N. Marzari and D. Vanderbilt, Maximally localized generalized Wannier functions for composite energy bands, *Physical review B* 56(20), (1997)12847–12865.
- [72] E. I. Blount, Formalisms of band theory in *Solid State Physics* 13, pp. 305–373, New York : Academic Press , (1962).
- [73] B. Sporkmann and H. Bross, Calculation of Wannier functions for Fcc transition- metals by Fourier transformation of Bloch functions, *Physical review B* 49 (16), (1994) 10869–10876.
- [74] B. Sporkmann and H. Bross, Calculation of Wannier functions for zinc-blende-type semiconductors, *Journal of Physics-Condensed Matter* 9(26), (1997) 5593-5608.
- [75] S. Satpathy and Z. Pawlowska, Construction of bond-centered Wannier functions for silicon valence bands, *Physica Status Solidi B-Basic Research* 145(2), (1988)555–565.
- [76] U. Stephan, D. A. Drabold, and R. M. Martin, Improved accuracy and acceleration of variational order-N electronic-structure computations by projection techniques, *Physical review B* 58(20), (1998)13472–13481.
- [77] M. Born, K. Huang, *Dynamical theory of crystal lattices* , Oxford University Press, (1954).
- [78] P. D. Cicco, F. Johnson, The quantum theory of lattice dynamics, *Proceedings of the Royal Society of London Series A* 310 (1500),(1969) 111.
- [79] R. M. Pick, M. H. Cohen, R. M. Martin, Microscopic theory of force constants in the adiabatic approximation, *Physical review B* 1 (2),(1970) 910.
- [80] J. Zou, A. Balandin, Phonon heat conduction in a semiconductor nanowire, *Journal of applied physics* 89(5), (2001) 2932–2938.
- [81] H. Yanagisawa, T. Tanaka, Y. Ishida, M. Matsue, E. Rokuta, S. Otani, C. Oshima, Analysis of phonons in graphene sheets by means of HREELS measurement and ab initio calcu-

- lation, Surface and Interface Analysis : An International Journal devoted to the development and application of techniques for the analysis of surfaces, Interfaces and thin films 37 (2)(2005) 133–136.
- [82] D. L. Nika, A. Balandin, Phonons and thermal transport in graphene and graphene-based materials, Reports on Progress in Physics 3(80), (2017)036502.
- [83] X. Gu, Y. Wei, X. Yin, B. Li, R. Yang, Colloquium : Phononic thermal properties of two-dimensional materials , Reviews of Modern Physics 4(90), (2018)041002.
- [84] L. Cheng, C. Zhang, Y. Liu, How to resolve a phonon-associated property into contributions of basic phonon modes, Journal of Physics : Materials 2 (4), (2019) 045005.
- [85] G. Grimvall, The Electron–Phonon Interaction in Metals, Selected topics in solid state physics, (North-Holland, New York, 1981)
- [86] M. Born and J.R. Oppenheimer, Zur Quantentheorie der Molekeln, Annalen der Physik (84), 457 (1927)
- [87] G.V. Chester and A. Houghton, Proceedings of the Physical Society 73(4), (1959)609.
- [88] S.K. Sinha, Electron-phonon interaction and phonon dispersion relations using the augmented-plane-wave method, Physical Review 477(169), (1968)477.
- [89] A.A. Abrikosov, L.P. Gorkov, and I.E. Dzyaloshinski : Methods of Quantum Field Theory in Statistical Physics (Prentice-Hall, New Jersey, 1964).
- [90] A.L. Fetter and J.D. Walecka : Quantum Theory of Many-Particle Systems (McGraw-Hill, San Francisco, 1971).
- [91] G.D. Mahan : Many-Particle Physics (Plenum Press, New York, 1990).
- [92] J. Jiang, S.S. Tsirkin, K. Shimada, H. Iwasawa, M. Arita, H. Anzai, H. Namatame, M. Taniguchi, I.Yu. Sklyadneva, R. Heid, K.-P. Bohnen, P.M. Echenique and E.V. Chulkov, Many-body interactions and Rashba splitting of the surface state on Cu (110), Physical Review B 89, (2014)085404.
- [93] FT. Holstein, Theory of transport phenomena in an electron-phonon gas, Annals of physics 29 (3), (1964)410–535.
- [94] A. Eiguren, C. Ambrosch-Draxl, and P.M. Echenique, Self-consistently renormalized quasiparticles under the electron-phonon interaction, Physical Review B 79, (2009) 245103
- [95] P.B. Allen, Neutron spectroscopy of superconductors, Physical Review B 6, 2577 (1972)
- [96] F. Bloch, Über die quantenmechanik der elektronen in kristallgittern, Zeits. Phys. 52, 555–600(1928).
- [97] [5] L.D. Landau, Oscillations in a fermi liquid, J. Exp. Theor. Phys. 30, 1058 (1956), engl. transl. in Men of Physics : L. D. Landau I, edited by D. ter Haar, (Pergamon, Oxford, 1965) 105–118.

- 
- [98] G.M. Eliashberg, Transport equation for a degenerate system of Fermi particles, *Soviet Physics JETP* 14, 886–892 (1962).
- [99] R.E. Prange and L.P. Kadanoff, Transport theory for electron–phonon interactions in metals, *Physical review* 134, A566–A580 (1964).
- [100] J. Yamashita and S. Asano, Electrical resistivity of transition metals I, *Progress of Theoretical Physics* 51, 317–326 (1974).
- [101] F.J. Pinski, P.B. Allen and W.H. Butler, Calculated electrical and thermal resistivities of Nb and Pd, *Physical review B* 23(10), (1981)5080–5096.
- [102] W.L. Schaich and N.W. Ashcroft, Model calculations in the theory of photoemission, *Physical review B* 2,(1971)2452–2465.
- [103] G.D. Mahan, Theory of photoemission in simple metals, *Phys. Rev. B* 2, (1970)4334–4350.
- [104] J.M. Ziman, *Electrons and Phonons*(Oxford University Press, London, 1960), chap. VII.
- [105] P.B. Allen, Boltzmann Theory and Resistivity of Metals, in *Quantum Theory of Real Materials*(Kluwer, Boston, 1996), chap. 17.
- [106] L.D. Landau and E.M. Lifshitz, *Statistical Physics*, 3rd ed. part I (Pergamon Press, Oxford, 1980), sect. 55.
- [107] P.B. Allen, Fermi surface harmonics : A general method for non-spherical problems. Application to Boltzmann and Eliashberg equations, *Physical review B* 13, (1976) 1416–1427.
- [108] P.B. Allen, New method for solving Boltzmann’s equation for electrons in metals, *Physical review B* 17, (1978)3725–3734.
- [109] P.B. Allen, Empirical electron–phonon values from resistivity of cubic metallic elements, *Physical review B* 36, (1987) 2920–2923.
- [110] V.F. Gantmakher and Y.B. Levinson, *Carrier Scattering in Metals and Semiconductors*(North-Holland, 1987).
- [111] B. Raquet, M. Viret, E. Sondergard, O. Céspedes and R. Mamy, Electron–magnon scattering and magnetic resistivity in 3d ferromagnets, *Physical review B* 66(2), (2002)024433.
- [112] J. Bass, Deviations from Matthiessen’s rule, *Advances in Physics* 21(91), (1972)431.
- [113] T.P. Beaulac, P.B. Allen and F.J. Pinski, Electron–phonon effects in copper. II. Electrical and thermal resistivities and Hall coefficient, *Physical review B* 26(4), 1549–1558 (1982).
- [114] D.J. Scalapino, The electron–phonon interaction and strong-coupling superconductors, *Super-conductivity*(M. Dekker, New York, 1969) chap. 10.
- [115] J.P. Carbotte, Properties of boson-exchange superconductors, *Reviews of Modern Physics* 62(4), (1990)1027–1157.

- 
- [116] S.P. Rudin, R. Bauer, A.Y. Liu and J.K. Freericks, Reevaluating electron–phonon coupling strengths : Indium as a test case for ab initio and many-body theory methods, *Physical review* B58(21), (1998)14511–14517.
- [117] W. McMillan, Transition temperature of strong-coupled superconductors, *Physical Review* 167(2), 331–344(1968).
- [118] P.B. Allen and R.C. Dynes, Transition temperature of strong-coupled superconductors reanalyzed, *Physical review B* 12(3), 905–922 (1975).
- [119] S.Y. Savrasov and O.K. Andersen, Linear-response calculation of the electron–phonon coupling in doped CaCuO<sub>2</sub>, *Physical review letters* 77(21), (1996)4430–4433.
- [120] H.J. Choi, D. Roundy, H. Sun, M.L. Cohen and S.G. Louie, The origin of the anomalous superconducting properties of MgB<sub>2</sub>, *Nature* 418(6899), (2002)758–760.
- [121] T. Yildirim, O. Gulseren, J.W. Lynn, C.M. Brown, T.J. Udovic, Q. Huang, N. Rogado, K.A. Regan, M.A. Hayward, J.S. Slusky, T. He, M.K. Haas, P. Khalifah, K. Inumaru and R.J. Cava, Giant anharmonicity and nonlinear electron–phonon coupling in MgB<sub>2</sub> : A combined first-principles calculation and neutron scattering study, *Physical review letters* 87(3), (2001)037001.
- [122] I.I. Mazin, O.K. Andersen, O. Jepsen, O.V. Dolgov, J. Kortus, A.A. Golubov, A.B. Kuz'menko and D. van der Marel, Superconductivity in MgB<sub>2</sub> : Clean or Dirty ?, *Physical review letters* 89(10), (2002)107002.
- [123] J. M. Ziman, *Electrons and phonons : the theory of transport phenomena in solids* (Clarendon, Oxford), (1960).
- [124] S.Y. Savrasov, D.Y. Savrasov Electron-phonon interactions and related physical properties of metals from linear-response theory, *physical review B* 54(23), (1996)16487.
- [125] M. Cyrot, Ginzburg-Landau theory for superconductors, *Reports on Progress in Physics* 36(2), (1973)103.
- [126] M.I. Katsnelson, Graphene : carbon in two dimensions, *Materials today* 10 (1-2), (2007)20.
- [127] A.H.C. Neto, F. Guinea, N.M.R. Peres, K.S. Novoselov, A.K. Geim, The electronic properties of graphene, *Reviews of modern physics* 81(1), (2009)109.
- [128] K.S. Novoselov, A.K. Geim, S.V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S.V. Dubonos, et al., Electric field effect in atomically thin carbon films, *Science* 306(5696), (2004)666.
- [129] K.S. Novoselov, Z. Jiang, Y. Zhang, S.V. Morozov, H.L. Stormer, U. Zeitler, et al., Room-Temperature quantum hall effect in graphene, *Science* 315(5817), (2007) 1379.
- [130] A. Zurutuza, C. Marinelli, Challenges and opportunities in graphene commercialization, *Nature nanotechnology* 9(10), (2014)730.

- 
- [131] V. Kochat, A. Samanta, Y. Zhang, S. Bhowmick, P. Manimunda, S.A.S. Asif, et al., Atomically thin gallium layers from solid-melt exfoliation, *Advanced sciences* 4(3), (2018).
- [132] H.S. Tsai, S.W. Wang, C.H. Hsiao, C.W. Chen, H. Ouyang, Y.L. Chueh, et al., Direct synthesis and practical bandgap estimation of multilayer arsenene nanoribbons, *Chemistry of Materials* 28(2), (2016) 425.
- [133] P. Ares, F. Aguilar-Galindo, D. Rodriguez-San-Miguel, D.A. Aldave, S. Diaz-Tendero, M. Alcami, et al., Mechanical isolation of highly stable antimonene under ambient conditions, *Advanced Materials* 28(30), (2016)6332.
- [134] S. Zhang, Z. Yan, Y. Li, Z. Chen, H. Zeng, Atomically thin arsenene and antimonene : semimetal-semiconductor and indirect-direct band-gap transitions, *Angewandte Chemie International Edition* 54(10), (2015)3112.
- [135] Z. Zhu, X. Cai, S. Yi, J. Chen, Y. Dai, C. Niu, et al., Multivalency-driven formation of te-based monolayer materials : A combined first-principles and experimental study, *Physical review letters* 119(10), (2017)106101.
- [136] A. Kara, H. Enriquez, A.P. Seitsonen, L.C.L.Y. Voon, S. Vizzini, B. Aufray, et al., A review on silicene —New candidate for electronics, *Surface science reports* 67 ,(2012)1.
- [137] J. Zhao, H. Liu, Z. Yu, R. Quhe, S. Zhou, Y. Wang, et al., Rise of silicene : A competitive 2D material, *Progress in Materials Science* 83 ,(2016)24.
- [138] A. Molle, J. Goldberger, M. Houssa, Y. Xu, S.C. Zhang, D. Akinwande, Buckled two-dimensional Xen sheets, *Nature materials* 16(2), (2017)163.
- [139] E. Rokuta, Y. Hasegawa, K. Suzuki, Y. Gamou, C. Oshima, A. Nagashima, Phonon dispersion of an epitaxial monolayer film of hexagonal boron nitride on Ni(111), *Physical review letters* 79(23), (1997)4609.
- [140] P. Vogt, P.D. Padova, C. Quaresima, J. Avila, E. Frantzeskakis, M.C. Asensio, et al., Silicene : Compelling experimental evidence for graphenelike two-dimensional silicon, *Physical review letters* 108(15), (2012)155501.
- [141] Z. Ni, Q. Liu, K. Tang, J. Zheng, J. Zhou, R. Qin, et al., Tunable bandgap in silicene and germanene, *Nano letters* 12(1),(2012) 113.
- [142] C-C. Liu, W. Feng, Y. Yao, Quantum spin Hall effect in silicene and two-dimensional germanium, *Physical review letters* 107(7), (2011)076802.
- [143] M. Ezawa, Monolayer Topological Insulators : Silicene, Germanene, and Stanene, *Journal of the Physical Society of Japan* 84(12), (2015)121003.
- [144] R. Bernard, Y. Borensztein, H. Cruguel, M. Lazzeri, G. Prévot, Growth mechanism of silicene on Ag(111) determined by scanning tunneling microscopy measurements and ab initio calculations, *Physical Review B* 92(4),(2015)045415.

- 
- [145] G. Prévot, R. Bernard, H. Cruguel, A. Curcella, M. Lazzeri, et al., *Physica status solidi (b)* B 253 (2) (2016) 206-217.
- [146] M.E. Davila, L. Xian, S. Cahangirov, A. Rubio, G. LeLay, Germanene a novel two-dimensional germanium allotrope akin to graphene and silicene, *New Journal of Physics* 16(9), (2014)095002.
- [147] A. Acun, L. Zhang, P. Bampoulis, M. Farmanbar, A. van Houselt, A.N. Rudenko, et al., Germanene : the germanium analogue of graphene, *Journal of physics : Condensed matter* 27(44),(2015)443002.
- [148] L. Li, S.-Z. Lu, J. Pan, Z. Qin, Y.-Q. Wang, Y. Wang, et al., Buckled germaneness formation on Pt(111), *Advanced Materials* 26(28), (2014)4820.
- [149] L. Zhang, P. Bampoulis, A.N. Rudenko, Q. Yao, A. van Houselt, B. Poelsema, et al., Structural and electronic properties of germanene on MoS<sub>2</sub>, *Physical review letters* 116(25), (2016)256804.
- [150] A. Acun, L. Zhang, P. Bampoulis, M. Farmanbar, A. van Houselt, A.N. Rudenko, et al., Germanene : the germanium analogue of graphene, *Journal of physics : Condensed matter* 27(44), (2015)443002.
- [151] F. Zhu, W. Chen, Y. Xu, C. Gao, D. Guan, C. Liu, et al., Epitaxial growth of two-dimensional stanene, *Nature materials* 14(10), (2015)1020.
- [152] J. Yuhara, Y. Fujii, K. Nishino, N. Isobe, M. Nakatake, L. Xian, et al., Large area planar stanene epitaxially grown on Ag(111), *2D Materials* 5(2), (2018)025002.
- [153] L. Matthes, O. Pulci, F. Bechstedt, Massive Dirac quasiparticles in the optical absorbance of graphene, silicene, germanene, and tinene, *Journal of Physics : Condensed Matter* 25(39), (2013)395305.
- [154] M. Ezawa, Monolayer topological insulators : Silicene, germanene, and stanene, *Journal of the physical society of Japan* 84(12), (2015)121003.
- [155] M. Akhtar, G. Anderson, R. Zhao, A. Alruqi, J.E. Mroczkowska, G. Sumanasekera, et al., Recent advances in synthesis, properties, and applications of phosphorene, *npj 2D Materials and Applications* 1(1), (2017)5.
- [156] A. Khandelwal, K. Mani, M.H. Karigerasi, I. Lahiri, Phosphorene : The two-dimensional black phosphorous : Properties, synthesis and applications, *Materials Science and Engineering : B* 221, (2017)17.
- [157] F. Reis, G. Li, L. Dudy, M. Bauernfeind, S. Glass, W. Hanke, et al., Bismuthene on a SiC substrate : A candidate for a high-temperature quantum spin Hall material, *Science* 357(6348), (2017)287.

- 
- [158] T. Nagao, S. Yaginuma, M. Saito, T. Kogure, J.T. Sadowski, T. Ohno, et al., Strong lateral growth and crys-tallization via two-dimensional allotropic transformation of semi-metal Bi film, *Surface science* 590(1), (2005)247.
- [159] T. Hirahara, G. Bihlmayer, Y. Sakamoto, M. Yamada, H. Miyazaki, S. Kimura, et al., Interfacing 2D and 3Dtopological insulators : Bi(111) bilayer on Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>, *Physical review letters* 107(16), (2011)166801.
- [160] A.J. Mannix, X.-F. Zhou, B. Kiraly, J.D. Wood, D. Alducin, B.D. Myers, et al., Synthesis of borophenes : Anisotropic, two-dimensional boron polymorphs, *Science* 350(6267), (2015)1513.
- [161] B. Feng, J. Zhang, Q. Zhong, W. Li, S. Li, H. Li, et al., Experimental realization of two-dimensional boronsheets, *Nature chemistry* 8(6), (2016)563.
- [162] M. Gao, Q-Z. Li, X-W. Yan, J. Wang, Prediction of phonon-mediated superconductivity in borophene, *Physical Review B* 95(2), (2017)024505.
- [163] D. F. Shao, W. J. Lu, H-Y. Lv, Y-P. Sun, Electron-doped phosphorene : a potential monolayer superconductor, *Europhysics Letters* 168(6), (2014)67004.
- [164] Y. Shaidu, O. Akin-Ojo, First principles predictions of superconductivity in doped stanene, *Computational Materials Science* 118, (2016)11–15.
- [165] W. Wan, Y. Ge, F. Yang, Y. Yao, Phonon-mediated superconductivity in silicene predicted by first-principles density functional calculations, *Europhysics Letters* 104(3), (2013)36001.
- [166] L.P. Gor'kov, *Zh. Eksp. Teor. Fiz.*34(1958) [Sov. Phys. JETP7, 505 (1958)]
- [167] Y. Nambu, *Physical Review* 117(3), (1960)648.
- [168] P.B. Allen and B. Mitrovič, *Solid State Physics* 37(1), (1982)1-92.
- [169] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. E. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, A. A. Firsov, Electric field effect in atomically thin carbon films, *science* 306(5696), (2004)666-669.
- [170] J.P. Carbotte and F. Marsiglio :Electron-Phonon Superconductivity in K.H. Bennemann and J.B. Ketterson (eds.) : *The Physics of Superconductors* (Springer, 2003).
- [171] P. Morel and P.W. Anderson, *Physical Review* 125, (1962)1263.
- [172] L.N. Oliveira, E.K.U. Gross, and W. Kohn, *Physical Review Letters* 50, (1988)2430.
- [173] W.L. McMillan, *Physical Review* 176, (1968)331.
- [174] X. Du, I. Skachko, A. Barker, E. Andrei, *Nature nanotechnology* 3(8), (2008)491.
- [175] Y. Fan, N.-H. Shen, F. zheng, Q. Zhao, H. Wu, Q. Fu, Z. Wei, H. Li, C.M. Soukoulis, Graphene plasmonics : a platform for 2D optics, *Advanced optical materials* 7(3), (2019)1800537.

- 
- [176] A.S. Mayorov, R.V. Gorbachev, S.V. Morozov, L. Britnell, R. Jalil, L.A. Ponomarenko, P. Blake, K.S. Novoselov, K. Watanabe, T. Taniguchi, A.K. Geim, Micrometer-scale ballistic transport in encapsulated graphene at room temperature, *Nano letters* 11 (6), (2011)2396.
- [177] S. Cahangirov, M. Topsakal, E. Aktürk, H. Şahin, S. Ciraci, Two- and one-dimensional honeycomb structures of silicon and germanium, *Physical review letters* 102(23), (2009)236804.
- [178] L.B. Drissi, F.Z. Ramadan, Many body effects study of electronic and optical properties of silicene-graphene hybrid, *Physica E : Low-dimensional Systems and Nanostructures* 68, (2015)38.
- [179] L.B. Drissi, F.Z. Ramadan, Excitonic effects in GeC hybrid : many-body Greens function calculations, *Physica E : Low-dimensional Systems and Nanostructures* 74, (2015)377.
- [180] K. Sadki, S. Sadki, L.B. Drissi, Oxidation effect on elastic behavior of phosphorene, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 130, (2019)13.
- [181] C. Kamal, M. Ezawa, Arsenene : two-dimensional buckled and puckered honeycomb arsenic systems, *Physical review B* 91 (8), (2015)085423.
- [182] G. Wang, R. Pandey, S.P. Karna, Atomically thin group V elemental films : theoretical investigations of antimonene allotropes, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 7(21), (2015)11490–11496.
- [183] R.C. Xiao, D.F. Shao, W.J. Lu, H.Y. Lv, J.Y. Li, Y.P. Sun, Enhanced superconductivity by strain and carrier-doping in borophene : a first principles prediction, *Applied physics letters* 109(12), (2016)122604.
- [184] K. Sadki, F.Z. Zanane, M. Ouahmane, L.B. Drissi, Molecular dynamics study of pristine and defective hexagonal BN, SiC and SiGe monolayers, *Materials Chemistry and Physics* 242, (2020)122474.
- [185] A. Bafekry, M. Yagmurcukardes, M. Shahrokhi, M. Ghergherehchi, Electro-optical properties of Mon-olayer and bilayer boron-doped N : tunable electronic structure via strain engineering and electric field, *Carbon* 168, (2020)220–229.
- [186] M.Q. Le, Atomistic study on the tensile properties of hexagonal AlN, BN, GaN, InN and SiC sheets, *Journal of Computational and Theoretical Nanoscience* 11(6), (2014)1458–1464.
- [187] M.Q. Le, D.T. Nguyen, Atomistic simulations of pristine and defective hexagonal BN and SiC sheets under uniaxial tension, *Materials Science and Engineering : A* 615, (2014)481–488.
- [188] S. S. A. Al-Abbas, M. K. Muhsin, H. R. Jappor, Two-dimensional GaTe monolayer as a potential gas sensor for SO<sub>2</sub> and NO<sub>2</sub> with discriminate optical properties, *Superlattices and microstructures* 135, (2019)106245.

- 
- [189] C. Ataca, H. Sahin, S. Ciraci, Stable, single-layer MX<sub>2</sub> transition-metal oxides and dichalcogenides in a honeycomb-like structure, *The Journal of Physical Chemistry C* 116(16), (2012)8983–8999.
- [190] T.R. Chang, H. Lin, H.T. Jeng, A. Bansil, Thickness dependence of spin polarization and electronic structure of ultra-thin films of MoS<sub>2</sub> and related transition-metal dichalcogenides, *Scientific reports* 4(1), (2014)6270.
- [191] Y. Wang, X. Fan, J. Sun, Hydrothermal synthesis of phosphate-mediated ZnO nanosheets, *Materials Letters* 63(3–4), (2009) 350–352.
- [192] J. Wu, X. Shen, L. Jiang, K. Wang, K. Chen, Solvothermal synthesis and characterization of sandwich-like graphene/ZnO nanocomposites, *Applied surface science* 256(9), (2010)2826–2830.
- [193] A. Bafekry, M. Yagmurcukardes, M. Shahrokhi, M. Ghergherehchi, D. Kim, B. Mortazavi, Electro-optical and mechanical properties of Zinc antimonide (ZnSb) monolayer and bilayer : a first-principles study, *Applied Surface Science* 540, (2020)148289.
- [194] A. O. M. Almayyali, H. O. Muhsen, M. Merdan, M. M. Obeid and H. R. Jappor, Two-dimensional ZnI<sub>2</sub> monolayer as a photocatalyst for water splitting and improvement its electronic and optical properties by strains, *Physica E : Low-dimensional Systems and Nanostructures* 126, (2021)114487.
- [195] K.S. Novoselov, V.I. Falko, L. Colombo, P.R. Gellert, M.G. Schwab, K. Kim, A roadmap for graphene, *Nature* 490(7419), (2012) 192–200.
- [196] F.F. Zhu, W.J. Chen, Y. Xu, C.L. Gao, D.D. Guan, C.H. Liu, D. Qian, S.C. Zhang, J.F. Jia, Epitaxial growth of two-dimensional stanene, *Nature materials* 14(10), (2015) 1020–1025.
- [197] B. Mortazavia, A. Dianat, G. Cuniberti, T. Rabczuk, Application of silicene, germanene and stanene for Na or Li ion storage : a theoretical investigation, *Electrochimica Acta* 213, (2016)865–870.
- [198] L.B. Drissi, F.Z. Ramadan, H. Ferhati, F. Djeflal, J. Kanga, New highly efficient 2D SiC UV-absorbing material with plasmonic light trapping, *Journal of Physics : Condensed Matter* 32(2), (2020)025701.
- [199] S.Z. Bulter, S.M. Hollen, L. Cao, et al., Progress, challenges, and opportunities in two-dimensional materials beyond graphene, *ACS Nano* 7(4), (2013)2898–2926.
- [200] K.S. Novoselov, V.I. Falko, L. Colombo, P.R. Gellert, M.G. Schwab, K. Kim, A roadmap for graphene, *Nature* 490(7419), (2012)192–200.
- [201] D.F. Shao, W.J. Lu, H.Y. Lv, Y.P. Sun, Electron-doped phosphorene : a potential monolayer superconductor, *Europhysics Letters* 108(6), (2014)67004.

- 
- [202] I. Lukačević, M.V. Pajtler, M. Mužević, S.K. Gupta, Prospects for experimental realization of two-dimensional aluminium allotropes, *Journal of Materials Chemistry C* 7(9), (2019)2666–2675.
- [203] C. Kamal, A. Chakrabarti, M. Ezawa, Aluminene as highly hole-doped graphene, *New Journal of Physics* 17(8), (2015)083014.
- [204] J. Yuan, N. Yu, K. Xue, X. Miao, Stability, electronic and thermodynamic properties of aluminene from first-principles calculations, *Applied Surface Science* 409, (2017)85–90.
- [205] K.H. Yeoh, T.L. Yoon, D.S. Ong, T.L. Lim, First-principles studies on the superconductivity of aluminene, *Applied Surface Science* 445, (2018)161–166.
- [206] V. Nagarajan, R. Chandiramouli, Investigation on adsorption properties of CO and NO gas molecules on aluminene nanosheet : a density functional application, *Materials Science and Engineering : B* 229, (2018)193–200.
- [207] J. Yan, Y. Zhang, P. Kim, A. Pinczuk, Electric field effect tuning of electron-phonon coupling in graphene, *Physical review letters* 98 (16), (2007)166802.
- [208] F. Giustino, L.C. Marvin, G.L. Steven, Electron-phonon interaction using Wannier functions, *Physical Review B* 76(16), (2017)165108.
- [209] N.B.-J. Kanga, S. Insad, L.B. Drissi, Electron-phonon investigation in stanene, *Computational Materials Science* 155, (2018)63–68.
- [210] X.-F. Peng, X. Zhou, X.-T. Jiang, R.-B. Gao<sup>1</sup>, S.-H. Tan, K.-Q. Chen, Thermal conductance of electrons in graphene and stanene ribbons modulated via electron- phonon coupling, *Journal of Applied Physics* 122(5), (2017)054302.
- [211] A.V. Lugovskoi, M.I. Katsnelson, A.N. Rudenko, Strong electron-phonon coupling and its influence on the transport and optical properties of hole-doped single- layer InSe, *Physical Review Letters* 123(17), (2019)176401.
- [212] L.B. Drissi, N.B.-J. Kanga, S. Lounis, F. Djeflal, S. Haddad, Electron–phonon dynamics in 2D carbon based-hybrids XC (X = Si, Ge, Sn), *Journal of Physics : Condensed Matter* 31(13), (2019)135702.
- [213] P. Giannozzi, S. Baroni, N. Bonini, M. Calandra, R. Car, C. Cavazzoni, D. Ceresoli, G.L. Chiarotti, M. Cococcioni, I. Dabo, et al., *Journal of Physics : Condensed Matter* 21(39), (2009)395502.
- [214] N. Troullier, J.L. Martins, Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations, *Physical review B* 43(3), (1991)1993.
- [215] M. Fuchs, M. Scheffler, Ab initio pseudopotentials for electronic structure calculations of poly-atomic systems using density-functional theory, *Computational physics communications* 119(1), (1999)67.

- 
- [216] N. Marzari, D. Vanderbilt, A. De Vita, M.C. Payne, Thermal contraction and disordering of the Al (110) surface, *Physical review letters* 82(16), (1999)3296.
- [217] S. Baroni, S. Degironcoli, A. Dalcorso, P. Giannozzi, Phonons and related crystal properties from density-functional perturbation theory, *Reviews of modern Physics* 73(2), (2001)515.
- [218] F. Giustino, M.L. Cohen, S.G. Louie, Electron phonon using Wannier functions, *Physical review B* 76(16), (2007)165108.
- [219] F. Giustino, Electron phonon coupling from first principles, *Reviews of Modern Physics* 89(1), (2017)015003.
- [220] J. Noffsinger, F. Giustino, B.D. Malone, C-H. Park, S.G. Louie, M.L. Cohen, Epw, A program for calculating the electron-phonon coupling using maximally localized Wannier functions, *Computer Physics Communications* 181(12), (2010)2140.
- [221] A. Mostofi, J.R. Yates, Y.S. Lee, I. Souza, D. Vanderbilt, N. Marzari, Wannier90 : a tool for obtaining Maximally-localised Wannier functions, *Computer Physics Communications* 178(9), (2008)685.
- [222] M. Luders, M. Marques, N. Lathiotakis, A. Floris, G. Profeta, L. Fast, A. Continenza, S. Massidda, E. Gross, Ab initio theory of superconductivity. I. Density functional formalism and approximate functionals, *Physical review B* 2 (72), (2005)024545.
- [223] E.S. Penev, A. Kutana, B.I. Yakobson, Can two-dimensional boron superconduct ?, *Nano letters* 16(4), (2016)2522.
- [224] Y. Zhao, S. Zeng, C. Lian, Z. Dai, S. Meng, J. Ni, Multigap superconductivity in borophene, *Physical review B* 98(13), (2018)134514.
- [225] D. El Khaleda, N. Novasa, J.A. Gazqueza, F. Manzano-Agugliaro, Microwave dielectric heating : applications on metals processing, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 82, (2018)2880–2892.
- [226] E.A. Goremychkin, H. Park, R. Osborn, S. Rosenkranz, J.-P. Castellan, V.R. Fanelli, A.D. Christianson, M.B. Stone, E.D. Bauer, et al., Coherent band excitations in CePd<sub>3</sub> : a comparison of neutron scattering and ab initio theory, *Science* 359(6372), (2018)186–191.
- [227] J.J. Zheng, E.R. Margine, First-principles calculations of the superconducting properties in Li-decorated monolayer graphene within the anisotropic Migdal- Eliashberg formalism, *Physical review B* 94(6), (2016)064509.
- [228] D. Singh, A.D. Hillier, R.P. Singh, Type-I superconductivity in the noncentrosymmetric superconductor BeAu, *Physical review B* 99(13), (2019)134509.
- [229] A. Aperis, E.V. Morooka, P.M. Oppeneer, Influence of electron-phonon coupling strength on signatures of even and odd-frequency superconductivity, *Annals of Physics* 417, (2020)168095.

- 
- [230] J.R. Schrieffer, Theory of Superconductivity, CRC Press, 2018.
- [231] N.F. Hinsche, K.S. Thygesen, Electron–phonon interaction and transport properties of metallic bulk and monolayer transition metal dichalcogenide TaS<sub>2</sub>, 2D Materials 5(1), (2017)015009.
- [232] W. Li, Electrical transport limited by electron-phonon coupling from Boltzmann transport equation : an ab initio study of Si, Al, and MoS<sub>2</sub>, Physical review B 92(7), (2015)075405.
- [233] A. Giri, M.V. Tokina, O.V. Prezhdo, P.E. Hopkins, Electron-phonon coupling and related transport properties of metals and intermetallic alloys from first principles, Materials today physics 12, (2019)100175.
- [234] J. Zhang, J. Zhang, et al., Universal scaling in intrinsic resistivity of Two Dimensional metal borophene, Angewandte Chemie International Edition 57(17), (2018)4585–4589.
- [235] S. Morozov, K. Novoselov, M. Katsnelson, F. Schedin, D. Elias, J.A. Jaszczak, A. Geim, Giant intrinsic carrier mobilities in graphene and its bilayer, Physical review letters 100(1), (2008)016602.
- [236] S. Nirantar, T. Ahmed, G. Ren, P. Gutruf, C. Xu, M. Bhaskaran, S. Walia, S. Sriram, Metal-air transistors : semiconductor-free field-emission air-channel nanoelectronics, Nano letters 18(12), (2018)7478.
- [237] J.G. Bednorz, K. A. Müller, Possible high T<sub>c</sub> superconductivity in the Ba- La- Cu- O system, Zeitschrift für, Physik B Condensed Matter 64 (2), (1986)189–193
- [238] F. Laliberté, J. Chang, N. Doiron-Leyraud, et al., Fermi-surface reconstruction by stripe order in cuprate superconductors, Nature Communications 2(1), (2011)432.
- [239] H. H. Wang, J. M. Williams, A. M. Kini, Chemical, structural, and electrical property studies on the fluorination of the 90 K superconductor yttrium barium cuprate, YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>6</sub>.<sub>8</sub>, Inorganic chemistry 27 (1), (1988)5–8
- [240] T. Laegreid, K. Fossheim, E. Sandvold, S. Julsrud, Specific heat anomaly at 220 K connected with superconductivity at 90 K in ceramic YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub>, Nature 330(6149), (1987)637–638.
- [241] D. J. Derro, E. W. Hudson, K. M. Lang, Nanoscale one-dimensional scattering resonances in the CuO chains of YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>6+x</sub>, Physical review letters 88(9), (2002)097002.
- [242] N. Doiron-Leyraud, C. Proust, D. LeBoeuf, Quantum oscillations and the Fermi surface in an underdoped high-T<sub>c</sub> superconductor, Nature 447 (7144), (2007)565–568.
- [243] A. D. Berry, R. T. Holm, E.-J. Cukauskas, Growth of superconducting thin films of bismuth-strontium-calcium-copper oxide by organometallic chemical vapor deposition, Journal of crystal growth 92(1-2), (1988)344–347.

- 
- [244] C. Renner et al, Vacuum tunneling spectroscopy and asymmetric density of states of  $\text{Bi}^2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ , Physical review B 51(14), (1995)9208.
- [245] D. A. Wollman, D. J. Van Harlingen, Experimental determination of the superconducting pairing state in YBCO from the phase coherence of YBCO-Pb dc SQUIDs, Physical review letters 71 (13), (1993)2134.
- [246] G. Krabbes, P. Schätzle, W. Bieger, Modified melt texturing process for YBCO based on the polythermic section  $\text{YO}1.5\text{Ba}0.4\text{Cu}0.6\text{O}$  in the  $\text{YBaCuO}$  phase diagram at 0.21 bar oxygen pressure, Physica C : Superconductivity 244 (1-2), (1995)145–152.
- [247] N.P. Armitage, P. Fournier, R. L. Greene, Progress and perspectives on electron-doped cuprates, Reviews of modern physics 82(3), (2010)2421.
- [248] G. Baym, C. Pethick, Landau Fermi-liquid theory : concepts and applications, (2008).
- [249] P. W. Anderson, The theory of superconductivity in the high-Tc cuprate superconductors, (1997).
- [250] Y. Kamihara, Journal of the American chemical society 130, (2008)3296–97.
- [251] H-H. Wen, S. Li, Materials and novel superconductivity in iron pnictide superconductors, Annual review condensed matter physics 2 (1),(2011)121–140
- [252] Ren ZA, Lu W, Yang J, Yi W, Shen XL, et al, Superconductivity at 55 K in Iron-Based F-Doped Layered Quaternary Compound  $\text{Sm}[\text{O}1-x\text{F}x]\text{FeAs}$ , Chinese physics letters 25(6),(2008) 22153.
- [253] P. Cheng, B. Shen, G. Mu, X. Zhu, F. Han et al, High-Tc superconductivity induced by doping rare-earth elements into  $\text{CaFeAsF}$ , Europhysics letters 85(6), (2009)67003.
- [254] C. Wang, L. Li, S. Chi, Z. Zhu, Z. Ren et al, Thorium-doping-induced superconductivity up to 56 K in  $\text{Gd}_{1-x}\text{Th}_x\text{FeAsO}$ , Europhysics letters 83(6), (2008)67006.
- [255] D.Qiu, C. Gong, S. Wang, M. Zhang, et al, Recent Advances in 2D Superconductors, Advanced materials 33(18),(2021) 2006124.
- [256] T. Bo, P-F. Liu, L. Yan, Electron-phonon coupling superconductivity in two-dimensional orthorhombic  $\text{MB}_6$  ( $\text{M}=\text{Mg},\text{Ca},\text{Ti},\text{Y}$ ) and hexagonal  $\text{MB}_6$  ( $\text{M}=\text{Mg},\text{Ca},\text{Sc},\text{Ti}$ ), Physical review materials 4(11),(2020)114802.
- [257] E. S. Penev, A. Kutana, and B. I. Yakobson, Can two-dimensional boron superconduct ?, Nano letters 16(4) ,(2016)2522.
- [258] C. Cheng, J.-T. Sun, H. Liu, H.-X. Fu, J. Zhang, X.-R. Chen, S. Meng, Suppressed superconductivity in substrate-supported  $\beta_{12}$  borophene by tensile strain and electron doping 2D Materials 4(2), (2017) 025032.

- 
- [259] J.-H. Liao, Y.-C. Zhao, Y.-J. Zhao, H. Xu, and X.-B. Yang, Phonon-mediated superconductivity in Mg intercalated bilayer borophenes, *Physical chemistry chemical physics* 19(43), (2017)29237.
- [260] B. Song, Y. Zhou, H.-M. Yang, J.-H. Liao, L.-M. Yang, X.-B. Yang, and E. Ganz, Two-dimensional Anti-Van't Hoff/Le Bel array AlB<sub>6</sub> with high stability, unique motif, triple dirac cones, and superconductivity, *Journal of the American chemical society* 141(8), 3630(2019).
- [261] L. Yan, T. Bo, P.-F. Liu, L. Zhou, J. Zhang, M.-H. Tang, Y.-G. Xiao, and B.-T. Wang, Superconductivity in predicted two dimensional XB<sub>6</sub> (X= Ga, In), *Journal of materials chemistry C* 8(5), (2020)1704.
- [262] L. Yan, T. Bo, P.-F. Liu, B.-T. Wang, Y.-G. Xiao, and M.-H. Tang, Prediction of phonon-mediated superconductivity in two-dimensional Mo<sub>2</sub>B<sub>2</sub>, *Journal of Materials Chemistry C* 7(9), (2019)2589.
- [263] L. Yan, T. Bo, W. Zhang, P.-F. Liu, Z. Lu, Y.-G. Xiao, M.-H. Tang, and B.-T. Wang, Novel structures of two-dimensional tungsten boride and their superconductivity, *Physical chemistry chemical physics* 21(28), (2019)15327.
- [264] J. Wang, X. Song, X. Shao, B. Gao, Q. Li, and Y. Ma, High-pressure evolution of unexpected chemical bonding and promising superconducting properties of YB<sub>6</sub> *Journal of physical Chemistry C* 122(49), (2018)27820.
- [265] R. Lortz, Y. Wang, U. Tutsch, S. Abe, C. Meingast, P. Popovich, W. Knafo, N. Shitsevalova, Y. B. Paderno, and A. Junod, Superconductivity mediated by a soft phonon mode : Specific heat, resistivity, thermal expansion, and magnetization of YB<sub>6</sub>, *Physical review B* 73(2), (2006)024512.
- [266] J. Bekaert, M. Petrov, A. Aperis, P. Oppeneer, Hydrogen-induced high-temperature superconductivity in two-dimensional materials : The example of hydrogenated monolayer MgB<sub>2</sub>, *Physical review letters* 123 (7), (2019)077001.
- [267] Z. Wang, S. Zeng, Y. Zhao, gap superconductivity in two-dimensional InB<sub>2</sub>/InB<sub>4</sub> films, *Physical Review B* 104(17), (2021)174519.
- [268] Applications of superconductivity, Princeton university, [www.princeton.edu/ota-disk2/1990/9024/902405.PDF](http://www.princeton.edu/ota-disk2/1990/9024/902405.PDF).
- [269] D. Brown, B.-M. Ma, Z. Chen, Developments in the processing and properties of NdFeB-type permanent magnets, *Journal of magnetism and magnetic properties* 248(3), (2002)432-440.
- [270] J. F. Maguire, F. Schmidt, Bratt. S, et al, Development and demonstration of a HTS power cable to operate in the long island power authority transmission grid, *IEEE transactions on applied superconductivity* 17(2), (2007)2037-2037.

- 
- [271] P. Tixador, Development of superconducting power devices in Europe, *Physica C : superconductivity and its applications* 470 (20),(2010)971-979.
- [272] J. V. Fritz, Neuroimaging Trends and Future Outlook. *Neurologic clinics* 32, (2014)1–29.
- [273] MR Market Outlook Report. IMV Medical Information Division, Inc; 2013. [www.imvinfo.com](http://www.imvinfo.com).
- [274] Z. Cai Z, R. H. Clarke RH, W. J. Nuttall WJ, Helium demand : applications, prices and substitution, London, UK : (2012).
- [275] B. A. Glowacki, W. J. Nuttall, R. H. Clarke, Beyond the Helium Conundrum, *IEEE Transactions on Applied Superconductivity* 23(3), (2013)0500113.
- [276] B. D. Josephson, Possible new effects in superconductive tunnelling 1(7), (1962)251–253.
- [277] J. R. Kirtley, J. R. Wikswo, P. John Scanning SQUID microscopy, *Annual Review of materials science* 29 (1),(1999)117-148
- [278] W. Wernsdorfer, From micro to nano-SQUID's applications to nanomagnetism, *superconductor science and technology* 22 (6),(2009)064013.
- [279] A. K. Geim, S. K. Novoselov, *Nanoscience and Technology : A Collection of Reviews from Nature Journals*, World Scientific Publishing, Singapore 2010, pp. 11–19.
- [280] H. Lalmi, Oughaddou, H. Enriquez, A. Kara, S. Vizzini, B. Ealet, B. Aufray, Epitaxial growth of a silicene sheet, *Applied physics letters* 97(22), (2010)223109.
- [281] H. Lin, W. J. Qiu, J. J. Liu, L. D. Yu, S. S. Gao, H. L. Yao, Y. Chen, J. L. Shi, Silicene : wet-chemical exfoliation synthesis and biodegradable tumor nanomedicine, *Advanced materials* 31(37), (2019)1903013.
- [282] J. K. Lyu, S. F. Zhang, C. W. Zhang, P. J. Wang, Stanene : a promising material for new electronic and spintronic applications, *Annalen der physik* 531(10), (2019)1900017.
- [283] Z. Q. Wang, T. Y. Lü, H. Q. Wang, Y. P. Feng, J. C. d Zheng, Review of borophene and its potential applications, *Frontiers of physics* 14, (2019)1.
- [284] R. Bhuvaneswari, V. Nagarajan, R. Chandiramouli, Recent advances in arsenene nanostructures towards prediction, properties, synthesis and applications, *Surfaces and interfaces* 28,(2022)101610.
- [285] A. Yang, D. Wang, X. Wang, D. Zhang, N. Koratkar, Recent advances in phosphorene as a sensing material, M. Rong, *Nano Today* 20, (2018)13.
- [286] T. Xue, W. Liang, Y. Li, Y. Sun, Y. Xiang, Y. Zhang, Z. Dai, Y. Duo, L. Wu, K. Qi, Ultrasensitive detection of miRNA with an antimonene-based surface plasmon resonance sensor, *Nature communication* 10(1), (2019)28.

- [287] Y. L. Yong, H. Cui, Q. Zhou, X. Su, Y. Kuang, X. Li, C<sub>2</sub>N monolayer as NH<sub>3</sub> and NO sensors : A DFT study, *Applied surface science* 487, (2019)488.
- [288] H. Zhang, Y. Liao, G. Yang, X. Zhou, Theoretical studies on the electronic and optical properties of honeycomb BC<sub>3</sub> monolayer : a promising candidate for metal-free photocatalysts, *ACS omega* 3(9), (2018)10517.
- [289] P. F. Liu, T. Bo, Z. Liu, O. Eriksson, F. Wang, J. Zhao, B. T. Wang, Hexagonal M<sub>2</sub>C<sub>3</sub> (M= As, Sb, and Bi) monolayers : New functional materials with desirable band gaps and ultrahigh carrier mobility, *Journal of material chemistry C* 6(46), (2018)12689.
- [290] [19] S. Nyamdelger, T. Ochirkhuyag, D. Sangaa, D. Odkhuu, First-principles prediction of a two-dimensional vanadium carbide (MXene) as the anode for lithium ion batteries, *Physical chemistry chemical physics* 22(10), (2020)5807.
- [291] B. Bentaibi, L. B. Drissi, E. H. Saidi, M. Bousmina, New room-temperature 2D hexagonal topological insulator OsC : First Principle Calculations, *material sciences semi-conductor Process* 151, (2022)107009.
- [292] A-Y. Lu, H. Zhu, J. Xiao, C-P. Chuu, Y. Han, M-H. Chiu, C-C. Cheng, C-W. Yang, K-H. Wei, Y. Yang, Y. Wang, D. Sokaras, D. Nordlund, P. Yang, D. A. Muller, M-Y. Chou, X. Zhang, L-J. Li, Janus monolayers of transition metal dichalcogenides, *Nature nanotechnology* 2(8),(2017)744.
- [293] J. Zhang, S. Jia, I. Kholmanov, L. Dong, D. Er, W. Chen, H. Guo, Z. Jin, V. B. Shenoy, L. Shi, J. Lou, Janus monolayer transition-metal dichalcogenides, *ACS Nano* 11(8), (2017)8192.
- [294] A. Majumdar, S. Chowdhury, R. Ahuja, Drastic reduction of thermal conductivity in hexagonal AX (A= Ga, In & Tl, X= S, Se & Te) monolayers due to alternative atomic configuration, *Nano energy* 88, (2021)106248.
- [295] L. Hu, D. Wei, Janus group-III chalcogenide monolayers and derivative type-II heterojunctions as water-splitting photocatalysts with strong visible-light absorbance, *The journal of physical chemistry C* 122(49), (2018)27795.
- [296] Y-H. Lee, X-Q. Zhang, W. Zhang, M-T. Chang, C-T. Lin, K.-D. Chang, Y-C. Yu, J. T-W. Wang, C-S. Chang, L-J. Li, T-W. Lin, Synthesis of large-area MoS<sub>2</sub> atomic layers with chemical vapor deposition, *Advanced materials* 24(17),(2012)2320.
- [297] Q. F. Yao, J. Cai, W. Y. Tong, S. J. Gong, J. Q. Wang, X. Wan, C. G. Duan, J. H. Chu, Manipulation of the large Rashba spin splitting in polar two-dimensional transition-metal dichalcogenides, *Physical review B* 95(16), (2017)165401.
- [298] F. Ceballos, H. Zhao, Ultrafast laser spectroscopy of two-dimensional materials beyond graphene, *Advanced functional materials* 27(19), (2017) 1604509.

- 
- [299] B. Mortazavi, T. Rabczuk, Boron monochalcogenides ; stable and strong two-dimensional wide band-gap semiconductors, *Energie* 11(6), (2018)1573.
- [300] Y. Zhao, X. Li, J. Liu, C. Zhang, Q. Wang, A new anisotropic Dirac cone material : a B<sub>2</sub>S honeycomb monolayer, *Journal of physical chemistry letters* 9(7), (2018) 1815.
- [301] S. Lei, X. Chen, B. Xiao, W. Zhang, J. Liu, Functional carbon quantum dots as medical countermeasures to human coronavirus, *ACS Applied materials. interfaces* 11(46), (2019) 28830.
- [302] S. Jana, S. Thomas, C. H. Lee, B. Jun, S. U. Lee, B<sub>3</sub>S monolayer : Prediction of a high-performance anode material for lithium-ion batteries, *Journal of materials chemistry A* 7(20), (2019)12706.
- [303] Y. Yong, S. Hu, Z. Zhao, R. Gao, H. Cui, Z. Lv, Potential reversible and high-capacity hydrogen storage medium : Li-decorated B<sub>3</sub>S monolayers, *Materials today Communications* 29, (2021)102938,
- [304] J. Yan, Y. Zhang, P. Kim, A. Pinczuk, Electric field effect tuning of electron-phonon coupling in graphene, *Physical review letters* 98(16), (2007)166802.
- [305] S. Piscanec, M. Lazzeri, F. Mauri, A. C. Ferrari, J. Robertson, Kohn anomalies and electron-phonon interactions in graphite, *Physical review letters* 93(18), (2004)185503.
- [306] J. A. Yan, R. Stein, D. M. Schaefer, X. Q. Wang, M. Y. Chou, Electron-phonon coupling in two-dimensional silicene and germanene, *Physical review B* 88(12), (2013)121403.
- [307] C. Liu, M. Yao, J. Yang, J. Xi, X. Ke, Strong electron-phonon interaction induced significant reduction in lattice thermal conductivities for single-layer MoS<sub>2</sub> and PtSSe, *Materials today Physics* 15, (2020)100277.
- [308] D. Rybicki, M. Jurkutat, S. Reichardt, C. Kapusta, J. Haase, Perspective on the phase diagram of cuprate high-temperature superconductors, *Nature communications* 7(1), (2016)11413.
- [309] X. Chen, Q. Xie, X. Bian, B. Shen, Energy-saving Superconducting Magnetic Energy Storage (SMES) Based Interline DC Dynamic Voltage Restorer, *CCSEE Journal power energy Systems* 8(1), (2022)238.
- [310] M. Ramezani, I. C. Sampaio, K. Watanabe, T. Taniguchi, C. Schonberger, A. Baumgartner, Superconducting contacts to a monolayer semiconductor *Nano letters* 21(13), (2021)5614. 8, 238.
- [311] T. Motohiro, M. Sasaki, J-h. Noh, O. Takai, Estimation of the Electricity Storage Volume Density of Compact SMESs of a New Concept Based on Si Microfabrication Technologies, *magnetochemistry* 7(3), (2021)44.

- 
- [312] H. Zhou, T. Xie, T. Taniguchi, K. Watanabe, A. F. Young, Superconductivity in rhombohedral trilayer graphene, *Nature* 598(7881), (2021)434.
- [313] J. Bekaert, L. Bignardi, A. Aperis, P. van Abswoude, C. Mattevi, S. Gorovikov, L. Petaccia, A. Goldoni, B. Partoens, P. M. Oppeneer, F. M. Peeters, M. V. Milojević, P. Rudolf, C. Cepek, Free surfaces recast superconductivity in few-monolayer MgB<sub>2</sub> : Combined first-principles and ARPES demonstration, *Scientific reports* 7(1), (2017)14458.
- [314] P. E. Blöchl, Projector augmented-wave method, *Physical review B* 50(24), (1994)1795.
- [315] A. Dal Corso, Ab initio phonon dispersions of transition and noble metals : effects of the exchange and correlation functional, *Journal of physics : Condensed matter* 25(14), (2013)145401.
- [316] G. J. Martyna, M. L. Klein, M. Tuckerman, Nosé-Hoover chains : The canonical ensemble via continuous dynamics, *Journal of chemical physics* 97(4), (1992) 2635.
- [317] E. R. Margine, F. Giustino, Anisotropic migdal-eliasberg theory using wannier functions, *Physical review B* 87(2), (2013)024505.
- [318] H. J. Choi, M. L. Cohen, S. G. Louie, Anisotropic Eliashberg theory of MgB<sub>2</sub> : Tc, isotope effects, superconducting energy gaps, quasiparticles, and specific heat, *Physica C superconductivity* 385(1), (2003)66.
- [319] H. Sahin, S. Cahangirov, M. Topsakal, E. Bekaroglu, E. Akturk, R. T. Senger, S. Ciraci, Monolayer honeycomb structures of group-IV elements and III-V binary compounds : First-principles calculations, *Physical review B* 80(15), (2009)155453.
- [320] A. Maibam, R. Babarao, S. Krishnamurthy, Doped 2D VX<sub>2</sub> (X= S, Se, Te) monolayers as electrocatalysts for ammonia production : A DFT based study, *Applied surface science* 602, (2022) 154401.
- [321] J. Wang, X. Yang, J. Cao, Y. Wang, Q. Li, Computational study of the electronic, optical and photocatalytic properties of single-layer hexagonal zinc chalcogenides, *Computational materials science* 150, (2018) 432.
- [322] K. Sadki, F. Z. Zanane, M. Ouahmane, L. B. Drissi, Molecular dynamics study of pristine and defective hexagonal BN, SiC and SiGe monolayers, *Material chemistry and physics* 242, (2020) 122474.
- [323] S. Yao, X. Zhang, Z. Zhang, A. Chen, Z. Zhou, 2D Triphosphides : SbP<sub>3</sub> and GaP<sub>3</sub> monolayer as promising photocatalysts for water splitting, *International journal of Hydrogen energy* 44(12), (2019) 5948.
- [324] S. Sun, F. Meng, H. Wang, H. Wang, Y. Ni, Novel two-dimensional semiconductor SnP<sub>3</sub> : high stability, tunable bandgaps and high carrier mobility explored using first-principles calculations, *Journal material chemistry A* 6(25), (2018) 11890

- 
- [325] G. Cassabois, G. Fugallo, C. Elias, P. Valvin, A. Rousseau, B. Gil, A. Summerfield, C. J. Mellor, T. S. Cheng, L. Eaves, C. T. Foxon, P. H. Beton, M. Lazzeri, A. Segura, S. V. Novikov, Exciton and phonon radiative linewidths in monolayer boron nitride, *Physical review X* 12(1), (2022)011057.
- [326] P. Garcia-Goiricelaya, J. Lafuente-Bartolome, I. G. Gurtubay, A. Eiguren, Emergence of large nonadiabatic effects induced by the electron-phonon interaction on the complex vibrational quasiparticle spectrum of doped monolayer MoS<sub>2</sub>, *Physical review B* 101(5), (2020) 054304.
- [327] S. Brem, J. Zipfel, M. Selig, A. Raja, L. Waldecker, J. D. Ziegler, T. Taniguchi, K. Watanabe, A. Chernikov, E. Malic, Intrinsic lifetime of higher excitonic states in tungsten diselenide monolayers, *Nanoscale* 11(25), (2019)12381.
- [328] Q. Ren, C. Fu, Q. Qiu, S. Dai, Z. Liu, T. Masuda, S. Asai, M. Hagihala, S. Lee, S. Torri, T. Kamiyama, L. He, X. Tong, C. Felser, D. J. Singh, T. Zhu, J. Yang, J. Ma, Establishing the carrier scattering phase diagram for ZrNiSn-based half-Heusler thermoelectric materials, *Nature communications* 11(1), (2019)3142.
- [329] Q. Cai, D. Scullion, W. Gan, A. Falin, S. Zhang, K. Watanabe, T. Taniguchi, Y. Chen, E. J. Santos, L. H. Li, High thermal conductivity of high-quality monolayer boron nitride and its thermal expansion, *Science advances* 5(6), (2019).
- [330] [78] X. L. Zhu, P. F. Liu, J. Zhang, P. Zhang, W. X. Zhou, G. Xie, B. T. Wang, Monolayer SnP<sub>3</sub> : An excellent p-type thermoelectric material *Nanoscale* 11(42), (2019)19923.
- [331] J. Tse, Y. Yao, K. Tanaka, Novel superconductivity in metallic SnH<sub>4</sub> under high pressure, *Physical review letters* 98(11), (2007)117004.
- [332] Y. Cheng, R. He, Y. Xia, T. Han, L. Fang, S. Huang, B. Liu, Sound velocities, and mechanical and electronic properties of the intermetallic compound CeAl<sub>2</sub> at high pressure, *Physical review B* 105(6),(2022)064106.
- [333] S. Lebegue, Electronic structure and properties of the Fermi surface of the superconductor LaOFeP, *Physical review B* 75(3), (2007)035110.
- [334] J. Chen, Y. Ge, Emergence of intrinsic superconductivity in monolayer W<sub>2</sub>N<sub>3</sub>, *Physical review B* 103, (2021) 064510
- [335] J. J. Zheng, E. R. Margine, First-principles calculations of the superconducting properties in Li-decorated monolayer graphene within the anisotropic Migdal-Eliashberg formalism , *Physical review B* 94, (2016) 064509.
- [336] P. F. Liu, J. Li, C. Zhang, X. H. Tu, J. Zhang, P. Zhang, B. T. Wang, D. J. Singh, Type-II Dirac cones and electron-phonon interaction in monolayer biphenylene from first-principles calculations, *Physical review B* 104, (2021) 235422.

- 
- [337] J. G. Si, W. J. Lu, Y. P. Sun, P. F. Liu, B. T. Wang, Charge density wave and pressure-dependent superconductivity in the kagome metal  $\text{CsV}_3\text{Sb}_5$  : A first-principles study, *Physical review B* 105,(2022)024517.
- [338] M. Gao, Q.-Z. Li, X.-W. Yan, J. Wang, Prediction of phonon-mediated superconductivity in borophene, *Physical Review B* 95, (2017) 024505.
- [339] E. Drzazga-Szczusniak, Superconductivity in the calcium-decorated hexagonal boron nitride monolayer, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 548, (2022)168927.
- [340] B. M. Ludbrook, G. Levy, P. Nigge, et al, Evidence for superconductivity in Li-decorated monolayer graphene, *Proceedings of the National Academy of Sciences* 112, (2015) 11795.
- [341] J. J. Zheng, E. R. Margine, First-principles calculations of the superconducting properties in Li-decorated monolayer graphene within the anisotropic Migdal-Eliashberg formalism, *Physical review B* 94 , (2016) 064509.
- [342] C. Liu, X. Song, Q. Li, Y. Ma, C. Chen, Superconductivity in compression-shear deformed diamond, *Physical review letters* 124, (2020)147001.
- [343] K-H. Lee, K. J. Chang, M. L. Cohen, First-principles calculations of the Coulomb pseudopotential  $\mu^*$  : Application to al *Physical review B* 52, (1995)1425.
- [344] H. Jeon, C. Wang, S. Liu, J. M. Bok, Y. Bang, J. H. Cho, Electron–phonon coupling and superconductivity in an alkaline earth hydride  $\text{CaH}_6$  at high pressures, *New journal of physics Phys* 24, (2022) 083048.
- [345] C. S. Lian, C. Si, W. Duan, Single anisotropic gap superconductivity and proximity effect in  $\text{PbTaSe}_2$ , *Physical review B* 100, (2019) 235420.
- [346] F. Schrodi, A. Aperis, P. M. Oppeneer, Eliashberg theory for spin fluctuation mediated superconductivity : application to bulk and monolayer  $\text{FeSe}$ , *Physical review B* 102, (2020)014502.

## Résumé

Ce travail de thèse doctorale explore les mécanismes de la supraconductivité dans les matériaux bidimensionnels, en mettant particulièrement l'accent sur le couplage électron-phonon, un facteur déterminant dans les propriétés supraconductrices. Nos travaux de recherche concernent quelques systèmes 2D composés de matériaux de la troisième et de la quatrième colonne du tableau périodique, dans le but de réaliser des avancées significatives pour des applications technologiques d'envergure, en augmentant les températures critiques. Nos investigations portent particulièrement sur des matériaux fascinants, notamment l'aluminène et une nouvelle génération de chalcogènes à base de bore, tel que le borophène sulfide et le borophène sélénide ( $B_3S$  et  $B_3Se$ ), qui ont révélé des températures critiques remarquables d'environ 20 K à pression ambiante pour le  $B_3S$ , entre autre. En parallèle, cette thèse propose une analyse détaillée du couplage électron-phonon, mettant en lumière l'impact essentiel des vibrations atomiques dans l'état solide sur les propriétés de transport des porteurs de charge, tout en explorant le gap supraconducteur, un indicateur clé de l'état supraconducteur des matériaux en question. Notre méthodologie s'appuie sur des outils avancés tels que la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et les fonctions de Wannier localisées, permettant ainsi une compréhension approfondie de ces phénomènes complexes. Les résultats obtenus promettent d'ouvrir de nouvelles perspectives passionnantes dans le domaine de la supraconductivité à 2D et de ses applications potentielles.

**Mots clés:** Supraconductivité, Couplage électron-phonon, Matériaux 2D, Théorie de la densité de la fonction, Théorie BCS, Fonctions de Wannier, Force de couplage, Fonction spectrale, Gap supraconducteur, Température critique.

## Abstract

This doctoral thesis work explores the mechanisms of superconductivity in two-dimensional materials, with particular emphasis on electron-phonon coupling, a determining factor in superconducting properties. Our research work concerns a few 2D systems composed of materials from the third and fourth columns of the periodic table, with the aim of making significant advances for large-scale technological applications, by increasing critical temperatures. Our investigations focus particularly on fascinating materials, including aluminene and a new generation of boron-based Chalcogens, such as borophene sulfide and borophene selenide ( $B_3S$  and  $B_3Se$ ), which have revealed remarkable critical temperatures of around 20 K at ambient pressure for  $B_3S$ , among others. In parallel, this thesis offers a detailed analysis of electron-phonon coupling, highlighting the essential impact of atomic vibrations in the solid state on the transport properties of charge carriers, while exploring the superconductor gap, a key indicator of the superconducting state of the materials in question. Our methodology leverages advanced tools such as density functional theory (DFT) and lumped Wannier functions, enabling an in-depth understanding of these complex phenomena. The results obtained promise to open up exciting new perspectives in the field of 2D superconductivity and its potential applications.

**Keywords:** Superconductivity, Electron-phonon coupling, 2D materials, Theory density function, BCS theory, Wannier function, Strength coupling, Spectral function, Superconducting gap, Critical temperature.