

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE « Dr. TAHAR MOULAY » DE SAIDA
FACULTE DES SCIENCES



MEMOIRE

Présenté en vue de l'obtention du diplôme de

MASTER

Spécialité : PHYSIQUE

Option : Physique des Matériaux

Par

RAHMANI Ahmed Elamine

Sur le thème

« Etudes de la Supraconductivité dans les Pnictures de Fer »

Soutenu le 11/06/2018 devant le jury composé de :

M^R MESKINE Mohammed	Président	M.C.A	U. Saida	Président
M^{me} BENMEDDAH Nabila	Rapporteur	M.A.A	U. Saida	Rapporteur
M^{me} SAADAoui Fatiha	Examineur	M.A.A	U. Saida	Examineur
M^{me} TEMMAR Fatma	Examineur	M.A.A	U. Saida	Examineur

Année Universitaire 2017 - 2018

REMERCIEMENTS

Au terme de ce travail je tiens à remercier en premier lieu notre seigneur dieu qui m'a donnée la force et la patience d'achever ce travail.

Je tiens à exprimer ma profonde reconnaissance à ma promotrice M^{me} BENMEDDAH Nabila qui a proposé ce thème et qui a accepté de m'encadrer .je suis reconnaissante pour ses orientations et sa disponibilité.

Je extrêmement honorée par la présence de M^R MESKINE Mohammed, je le remerciant infiniment d'avoir accepté de présider le jury.

Je tiens à remercier vivement M^{me} SAADAoui Fatiha d'avoir accepté d'examiner ce travail, sa participation à ce jury me fait un grand plaisir.

J'exprimer mes plus profonds remerciements et respects à M^{me} TEMMAR Fatma pour son aide précieuse et sa participation à ce jury.

Je suis très reconnaissant envers tous les membres de ma famille qui m'ont pas cesser de m'encourager tous le long de mon cursus.

Ainsi que l'ensemble des enseignants qui ont assuré ma formation tout au long de mon cursus universitaire.

Dédicace

Je dédie ce modeste travail à :

➤ *A ma Mère.*

➤ *A mon Père*

➤ *Mes Frères*

➤ *A toute ma famille*

➤ *A tous mes amis*

Introduction Générale	01
Chapitre 01 : la supraconductivité	
I.1.introduction	02
I.2. Propriétés générales des supraconducteurs	03
I.2.1. Résistivité nulle	03
I.2.2. Effet Meissner	04
I.2.3. Grandeurs critiques	06
I.3.Types de supraconducteurs	06
I.3.1. Supraconducteurs type I	06
I.3.2. Supraconducteurs type II	07
I.4. Supraconducteurs à haute température critique (SHTc)	10
I.5.Propriétés spécifiques d'un supraconducteur	11
I.5.1. Ecrantage de flux	11
I. 5.2. Piégeage de flux	11
I.6.Classes de supraconducteurs	11
I.6.1.Supraconducteurs conventionnels	11
I.6.2.Supraconducteurs non conventionnels	12
I. 6. 2. 1. Les supraconducteurs à base de fer	12
I.6. 2. 1. 1. Introduction aux pnictures de fer	13
I. 6. 2. 1. 2. Structures cristallines	15
I. 7.applications	16
Références	17
Chapitre II : méthode de calcul	
II. Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)	20
II.1. Introduction	20
II.2.Equation de Schrödinger	21
II.2.1. Approximation de Born-Oppenheimer	23
II.2.2.principe variationnel	23
II.3.cadre de là théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)	24
II.3.1.la densité électronique	24
II.3.2.Premier théorème de Hohenberg-Kohn $E = E [\rho(r)]$	25
II.3.3.Deuxième théorème de Hohenberg-Kohn	26

Table de matière

II.3.4. Equations de Kohn-Sham	28
II.4. Traitement de l'échange et de la corrélation	30
II.4.1. Justification de l'approche de Hohenberg et Kohn	31
II.4.2. L'approximation de la densité locale (LDA)	31
II.4.3. L'approche LDA+U	33
II.4.4. L'approximation du gradient généralisé (GGA)	33
II. 5. Méthode des Ondes Planes Augmentées et Linéarisées	34
II.5.1. Introduction	34
II.5.2. La méthode des ondes planes augmentées et linéarisées	34
II.5.2.1. La méthode des ondes planes augmentées (APW)	35
II.5.2.2. Principe de la méthode LAPW	37
II.5.2.3. Développement en orbitales locales	40
II.5.2.3.1. La méthode LAPW+LO	39
II.5.2.3.2. La méthode APW+LO	40
II.5.3. Le concept de la méthode FP-LAPW	41
II.6. Le code Wien2k	42
II.6.1. L'initialisation	42
II.6.2. Calcul auto-cohérent (self-consistant)	43
II.6.3. Détermination des propriétés	43
Références	45
Chapitre III : Résultats & discussions	
III. Résultats & discussions	47
III. 1. Structure cristallographique	47
III. 2. Détail de calcul	48
III. 3. Stabilité magnétique du composé PrFeAsO	49
III. 3. 1. Les propriétés structurales	50
III. 4. Etude du magnétisme dans les pnictures de Fer	52
III. 4. 1. Etat de l'art	52
III. 4. 2. La structure électronique des pnictures de Fer	52
III III. 4. 3. Le composé antiferromagnétique PrFeAsO	53
III.5. Etude de la supraconductivité dans les pnictures de Fer	56

Table de matière

Références

60

INTRODUCTION GENERALE

La découverte récente de la supraconductivité dans des composés à base de fer, les pnictures de fer, a provoqué une grande excitation dans la communauté scientifique. Ces composés apparaissent en effet comme une nouvelle classe de supraconducteurs à haute température critique avec des applications potentielles intéressantes, et qui possèdent leur propre originalité tout en apportant une nouvelle voie pour l'étude et la compréhension de la supraconductivité non conventionnelle dans d'autres classes de composés. Cela a donc engendré des efforts de recherche importants à travers le monde afin d'étudier leurs propriétés physiques.

Les pnictures de fer partagent de nombreuses similarités avec les cuprates: ils présentent tous deux une structure lamellaire et les composés non dopés sont antiferromagnétiques.

Contrairement aux cuprates où seule l'orbitale $3d_{x^2-y^2}$ des atomes de cuivre intervient dans la structure de bandes au niveau de Fermi, toutes les bandes $3d$ des atomes de fer y participent, ce qui confère un comportement tout à fait original à ces nouveaux supraconducteurs à base de fer.

Nous avons choisi un exemple de ces composés, un pnicture de fer à base de terres rares, le PrFeAsO , pour étudier ses propriétés électroniques et magnétiques et les faire comparer avec les résultats expérimentaux.

Le présent mémoire s'organise en trois chapitres, le premier est consacré au phénomène de la supraconductivité qui est d'abord introduit d'une façon générale, le deuxième chapitre est réservé pour la description détaillée de la méthode théorique utilisée dans ce travail, et le troisième est destiné pour les discussions des résultats obtenus.

Finalement, nous terminerons ce manuscrit par une conclusion générale.

Chapitre : I

La supraconductivité

Chapitre I. la supraconductivité

I. la supraconductivité

I.1.Introduction

En 1911, le phénomène de la supraconductivité a été découvert par le physicien hollandais Heike Kamerlingh Onnes d'université de Leiden qui a montré qu'aux très basses températures, quelques Kelvins, certains métaux changent de propriétés physiques. En particulier la résistance électrique de ces matériaux devient inférieure à toute valeur mesurable. Ainsi un courant électrique continu peut circuler sans dissipation d'énergie, donc quasi indéfiniment. On dit qu'il y a transition de l'état normal de conducteur vers l'état supraconducteur. Cette transition intervient à une température qualifiée de température critique. Onnes découvrit par la suite plusieurs autres supraconducteurs, et il reçut en 1913 le prix Nobel de physique pour son travail sur la supraconductivité.

C'est en 1933 que Walter Meissner et Robert Ochsenfeld ^[1] découvrent la deuxième propriété des supraconducteurs : le diamagnétisme parfait. Un matériau supraconducteur soumis à un champ magnétique extérieur crée des courants induits dans le matériau qui expulse alors ce champ magnétique. Cet effet de non-pénétration du champ magnétique est nommé **effet Meissner**.

En 1935, les deux frères Fritz et Heinz London développèrent, en s'appuyant sur ces différentes observations, la première théorie phénoménologique de la supraconductivité, en ajoutant aux équations de Maxwell de l'électromagnétisme des équations constitutives prenant en compte les résultats expérimentaux concernant la résistance nulle et l'effet Meissner. Ils déduisirent ainsi que le champ extérieur appliqué ne disparaissait pas brutalement à la surface du supraconducteur, mais diminuait progressivement dans la profondeur des matériaux.

En 1950, V. L. Ginzburg et L. D. Landau élaborèrent une théorie phénoménologique pour mieux comprendre la supraconductivité. Cette théorie consiste à utiliser les techniques de description des transitions de phase du second ordre à la transition supraconductrice en affectant comme paramètre d'ordre la fonction d'onde des électrons supraconducteurs. En incorporant des termes assurant l'invariance par changement de jauge, Ginzburg et Landau proposèrent deux équations très riches permettant de décrire l'état supraconducteur. Ces équations rendent compte de l'effet Meissner avec la longueur caractéristique de London d'établissement du champ mais elles introduisent une nouvelle longueur caractéristique appelée longueur de cohérence qui représente la distance sur laquelle s'établit l'état supraconducteur.

A partir de la théorie de Ginzburg – Landau, A. A. Abrikosov, montre qu'il existe deux types de supraconducteurs et prédit l'apparition de réseaux de vortex dans les types II. Abrikosov et Ginzburg reçoivent le Prix Nobel de physique en 2003 pour leurs travaux, Landau étant décédé en 1968.

Près de 45 ans après la découverte du phénomène de supraconductivité, une théorie nommée BCS, du nom de ses inventeurs John Bardeen, Leon Cooper et John Schrieffer parvint à

Chapitre I. la supraconductivité

expliquer le phénomène de manière convaincante, celle-ci, fut publiée en 1957 ^[2]. Cette théorie explique qu'à très basse température, les électrons s'apparient, en quelque sorte on se mettant en couple. On dit qu'ils forment des paires de Cooper. L'idée de base est que les électrons (ou une partie d'entre eux) s'attirent plus qu'ils ne se repoussent naturellement et se couplent en paire. Dans les paires ainsi formées, les électrons possèdent une énergie plus faible, ainsi que des spins opposés. Cet ensemble, n'ayant plus de raisons d'interagir avec son environnement, n'est plus à l'origine d'une résistance électrique. Avec cette théorie, le mécanisme de la supraconductivité ne permettrait pas d'obtenir des températures critiques supérieures à une trentaine de Kelvins (au delà, l'agitation thermique casse les paires). Pour leurs travaux, Bardeen, Cooper et Schrieffer reçoivent le Prix Nobel de physique en 1972.

En 1986, Johannes Bednorz et Alex Müller ^[3] découvrent dans des matériaux de structure pérovskite de cuivre à base de lanthane une supraconductivité ayant une température critique de 35 K, le record était battu. Mais ce n'était qu'un début : 9 mois après, Y-Ba-Cu-O avec une température critique égale à 92 K, Bi-Sr-Ca-Cu-O en 1988 avec une température critique égale à 110 K, puis également en 1988 Tl-Ba-Ca-Cu-O avec une température critique égale 125 K furent découverts. Cette découverte apporte un regard nouveau sur la supraconductivité : les supraconducteurs à hautes températures critiques (SHTc). Ceci a fortement renforcé l'intérêt pour les supraconducteurs qui pouvaient désormais être refroidis à l'azote liquide. Ce fluide est moins cher et plus facile que d'autre fluide (hélium liquide par exemple). Cette découverte relance alors la recherche dans ce domaine, et permet la mise en évidence de ce phénomène jusqu'à 164 K, en 1998. Pour leurs travaux, Bednorz et Müller reçoivent le prix Nobel de physique en 1987.

I.2. Propriétés générales des supraconducteurs

I.2.1. Résistivité nulle :

La disparition totale de la résistance en dessous d'une certaine température appelée température critique T_c est la propriété la plus connue des matériaux supraconducteurs (Figure I.1). Cette température sépare le comportement de l'état normal du matériau de celui de son état supraconducteur. La transition entre les états normal et supraconducteur apparaît dans un intervalle de température extrêmement réduit pour des matériaux très purs et de quelques milli Kelvin pour les matériaux à bas température critique T_c ^[4].

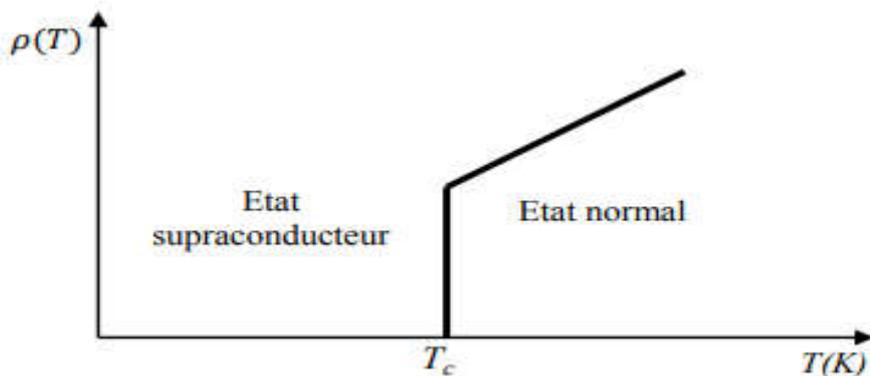


Fig. I.1 : Evolution de la résistivité électrique en fonction de la température.

Chapitre I. la supraconductivité

I.2.2. Effet Meissner :

En 1933, W. Meissner et R. Ochsenfeld ^[1] découvrirent que lorsqu'un échantillon supraconducteur est refroidi au-dessous de sa température critique T_c puis placé dans un champ magnétique, celui-ci est expulsé de l'échantillon (diamagnétisme parfait). Cette expulsion s'explique par l'apparition de supra courants circulant à la périphérie de l'échantillon sur une profondeur de l'ordre de quelques milliers d'Angström. Ces courants empêchent le champ magnétique de pénétrer à l'intérieur de l'échantillon supraconducteur.

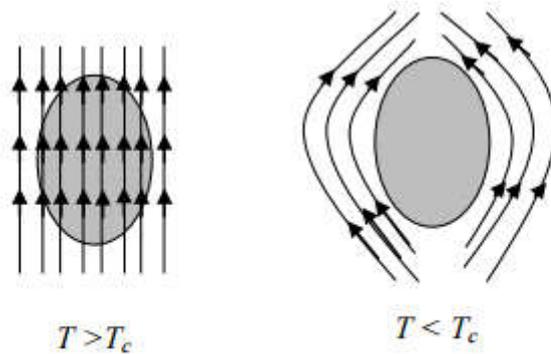


Fig.I.2 : Effet Meissner dans une sphère supraconductrice

Ainsi, lorsqu'un conducteur parfait, sous champ nul à température ambiante, est refroidi en dessous de T_c puis soumis à un champ magnétique extérieure B_{ext} , alors des super-courants vont être induits pour créer une aimantation ($M = -H$) qui permet d'annuler l'induction magnétique B à l'intérieur (Figure I. 3. a).

Chapitre I. la supraconductivité

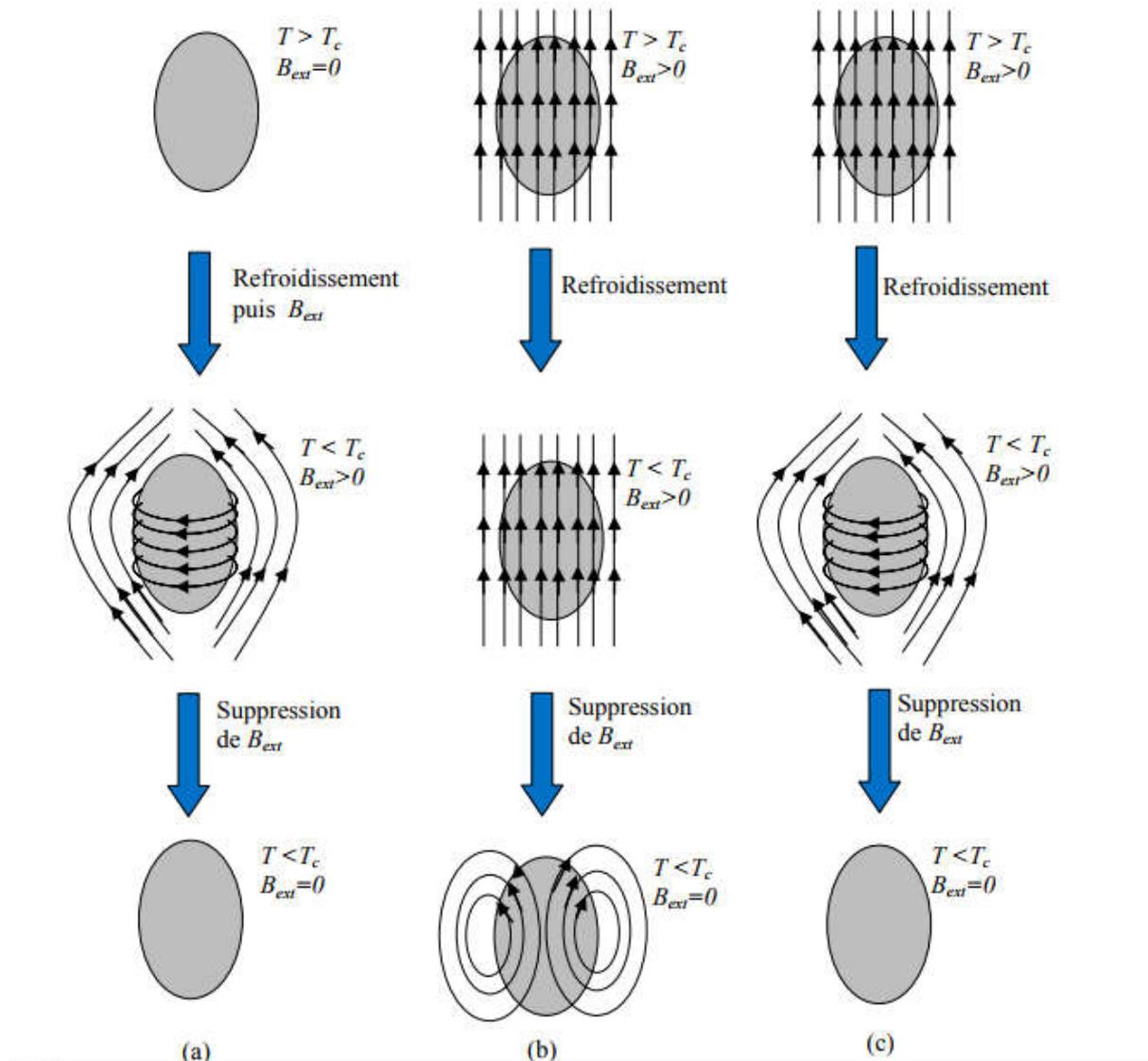


Fig. I.3 : Différence entre un conducteur parfait et un supraconducteur : l'effet Meissner. (a) S'il n'existe aucun champ magnétique extérieur $B_{ext} = 0$ avant que le matériau soit refroidi, chaque matériau possède une induction magnétique interne nulle en dessous de T_c . (b) Un conducteur parfait piège le champ magnétique appliqué avant refroidissement. (c) Le champ magnétique est toujours expulsé par un supraconducteur en dessous de T_c , soit pour un refroidissement sous ou hors champ magnétique appliqué.

Si au contraire, le conducteur parfait est soumis à un champ magnétique avant d'être refroidi, alors, lorsque le champ magnétique extérieur B_{ext} est ramené à zéro, des courants de piégeage seront induits pour piéger l'induction magnétique à l'intérieur (Figure I. 3. b). Il en va tout à fait différemment dans le cas d'un supraconducteur :

- Dans le premier cas où le refroidissement est sous champ nul, le conducteur parfait et le supraconducteur se comportent de manière identique car l'induction magnétique est toujours nulle dans le matériau, voir Figure I. 3. a. Dans le second cas où le refroidissement est sous champ, les lignes de l'induction magnétique sont

Chapitre I. la supraconductivité

brutalement expulsées du supraconducteur dès qu'il est refroidi en dessous de sa température critique, voir Figure I. 3. b.

- Ce comportement est connu sous le nom d'effet Meissner : il s'agit de l'expulsion de toute induction magnétique de l'intérieur du supraconducteur, qu'elle soit là avant que le spécimen soit devenu supraconducteur ou pas. Le diamagnétisme parfait est une propriété intrinsèque d'un supraconducteur, qui n'est cependant valable que si la température et le champ magnétique sont en tout point inférieurs à leur valeur critique $T < T_c$ et $H < H_c$.

I.2.3. Grandeurs critiques :

L'état supraconducteur est gouverné par trois paramètres fondamentaux, appelées grandeurs critiques : la température critique T_c , champ magnétique critique H_c et la densité de courant critique J_c [5].

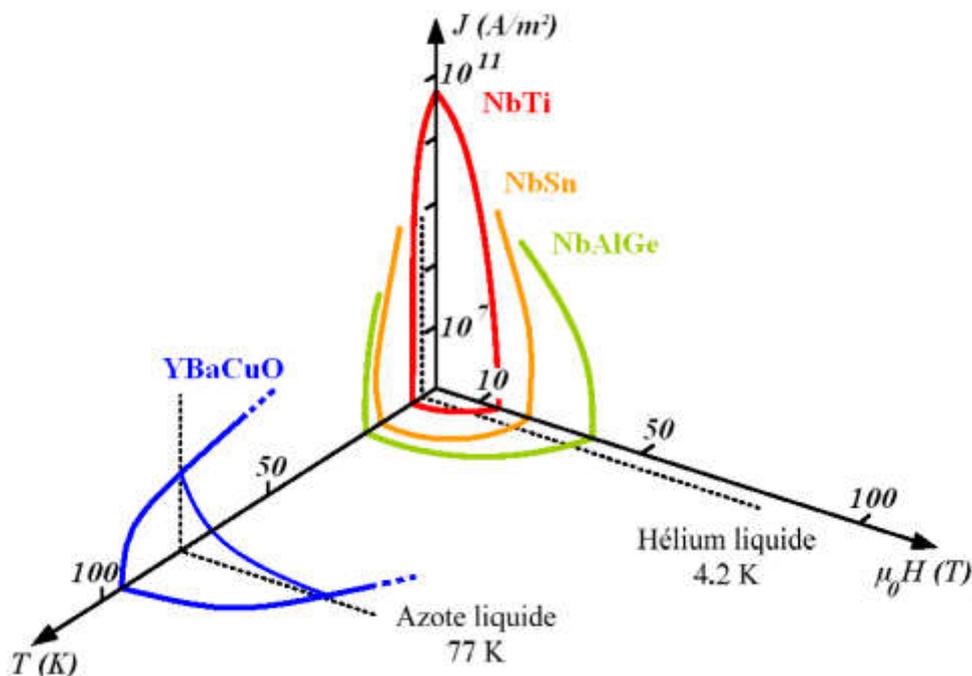


Fig. I.4 : Surfaces critiques des principaux supraconducteurs [106].

Ces trois grandeurs sont fonction les unes des autres et forment ainsi une surface critique (Figure I. 4) au delà de laquelle le matériau supraconducteur se trouve dans un état normal.

I.3. Types de supraconducteurs

Tous les supraconducteurs n'ont pas le même comportement en présence d'un champ magnétique, la supraconductivité disparaît selon deux scénarios différents. Ces scénarios conduisent à un classement des matériaux en supraconducteurs de **type I** et de **type II**.

I.3.1. Supraconducteurs type I

Pour les supraconducteurs type I, il n'existe qu'un seul champ magnétique critique H_{c1} , et ainsi que deux états : supraconducteur ou normal. Le champ magnétique pénètre

Chapitre I. la supraconductivité

partiellement dans le matériau sur une longueur, appelée longueur de London, dans laquelle se développe des super courants. Les supraconducteurs de ce type sont essentiellement des corps purs, comme le mercure (Hg), l'indium (In), l'étain (Sn) et le plomb (Pb). Dans la Fig. I.5, la caractéristique $B(H)$ d'un supraconducteur du type I est présentée. Le champ critique étant relativement faible puisqu'ils ne dépassent pas 0.2 Tesla, cela explique que les supraconducteurs de type I sont sans intérêt pratique en électrotechnique.

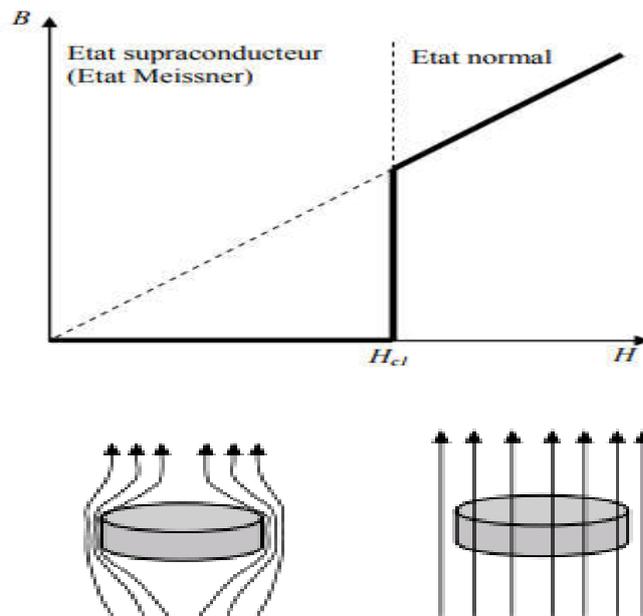


Fig. I.5 : Caractéristique $B(H)$ d'un supraconducteur type I.

I.3.2. Supraconducteurs type II

Les supraconducteurs type II possèdent deux champs critiques, le deuxième nettement plus grand que le premier ($H_{c2} \gg H_{c1}$), il peut atteindre plusieurs dizaines de Tesla ^[4]. De plus la densité de courant critique peut atteindre des valeurs importantes, ces deux caractéristiques favorisent l'utilisation de ces matériaux dans le domaine de l'électrotechnique. Le comportement d'un supraconducteur type II en présence d'un champ magnétique est décrit sur la Figure I.6. On distingue trois zones différentes :

- **Zone 1** : L'état supraconducteur, l'état Meissner se caractérise par un diamagnétisme parfait.
- **Zone 2** : L'état mixte se caractérise par une pénétration partielle du champ magnétique sous forme de vortex, et donc d'un diamagnétisme partiel.
- **Zone 3** : Etat normal avec une forte résistance électrique, pour des valeurs de champ supérieures à H_{c2} .

Chapitre I. la supraconductivité

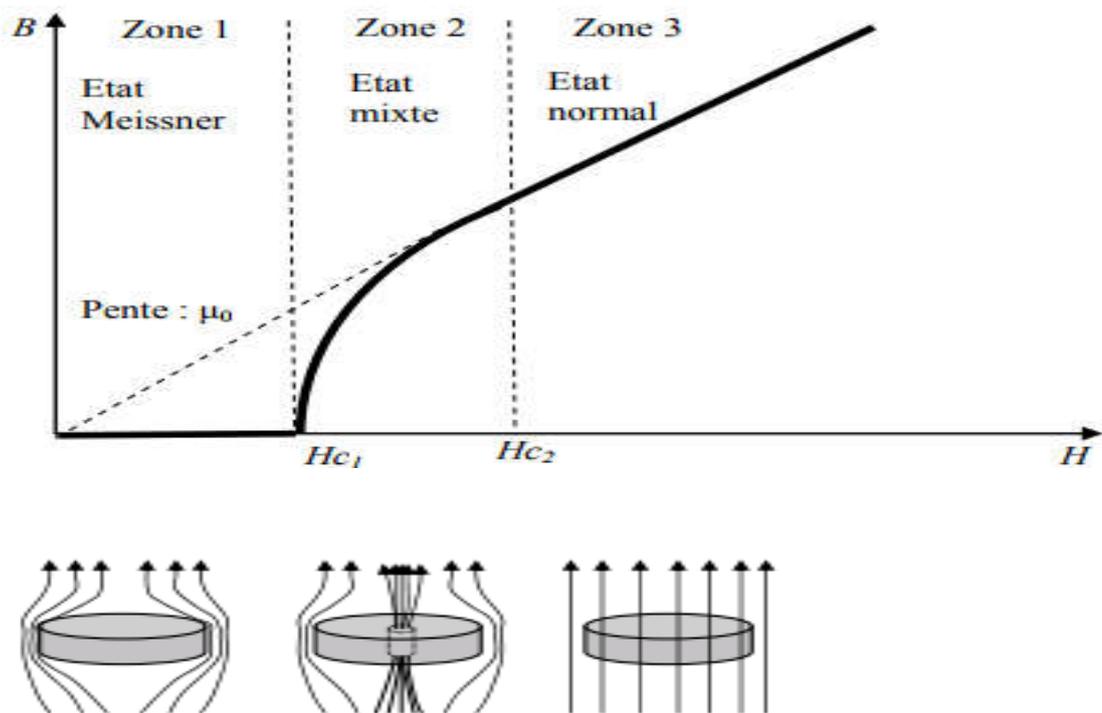


Fig. I.6 : Caractéristique $B(H)$ d'un supraconducteur type II.

L'état mixte se présente comme un ensemble de cœurs à l'état normal qui emplissent le matériau supraconducteur à partir de H_{c1} (Figure I. 7), chacun contenant un quantum de flux magnétique appelé fluxoïde ($\varphi_0 = 2,07 \times 10^{-15}$ weber) ^[4] et entouré d'un vortex de courants supraconducteurs (Figure I. 8). Lorsque le champ magnétique extérieur augmente, le réseau de vortex se augmente jusqu'à combler complètement le matériau supraconducteur à H_{c2} . A partir de cette valeur ($H > H_{c2}$), le champ magnétique extérieur pénètre complètement et toute la supraconductivité disparaît.

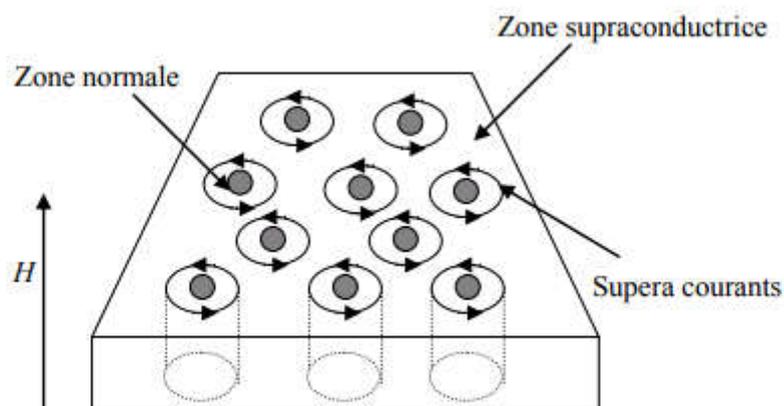


Fig. I.7 : Distribution des vortex dans un supraconducteur.

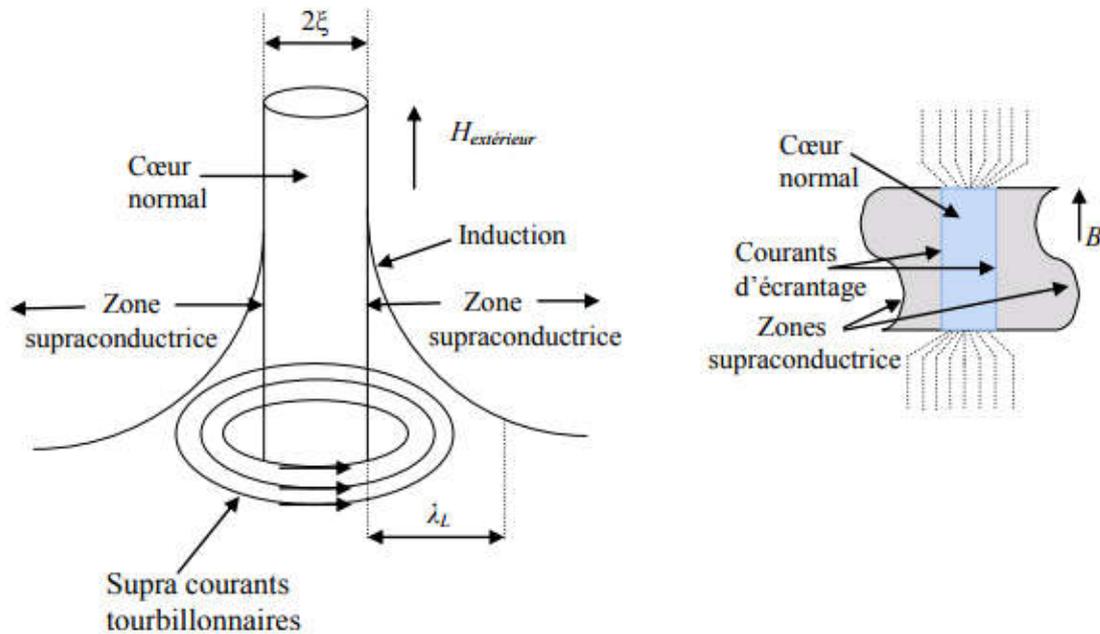


Fig. I.8 : Vortex dans un supraconducteur.

Les deux longueurs caractérisent un matériau supraconducteur sont : la profondeur de pénétration du champ magnétique λ_L et la longueur de cohérence ξ . La première provient du fait que, pour annuler l'induction magnétique B à l'intérieur d'un supraconducteur, il se produit des supra-courants en surface. Ces courants circulent sur une épaisseur λ_L appelée profondeur de pénétration du champ magnétique. Son ordre de grandeur est de l'ordre de la dizaine de nanomètre ^[07]. La longueur de cohérence est définie par la variation spatiale minimale de l'état supraconducteur (densité d'électrons supraconducteurs) ou la distance sur laquelle disparaît la supraconductivité. Elle a une valeur comprise entre une fraction de nanomètres à quelques centaines de nanomètres ^[11]. Le rapport de ces deux longueurs caractéristiques, appelé paramètre de Ginzburg-Landau et noté ϵ ($\epsilon = \lambda_L / \xi$) détermine le type de supraconductivité.

- Si $\epsilon < 1/\sqrt{2}$, le supraconducteur est de type I.
- Si $\epsilon > 1/\sqrt{2}$, le supraconducteur est de type II.

Dans les matériaux supraconducteurs de type II et au dessus de H_{c1} , des vortex se développent. Si un courant se met à circuler dans le matériau, des forces de Laplace vont s'appliquer aux vortex et donc provoquer la mise en mouvement de tout le réseau. Ce déplacement des vortex génère une dissipation d'énergie pouvant provoquer la transition du matériau. Avec ce raisonnement, un supraconducteur de type II ne pourrait pas transporter de courant, et donc, la densité de courant serait nulle ^[08].

Pour éviter ce problème, des sites d'ancrage pour les vortex sont insérés dans le matériau sous la forme d'impuretés. Il suffit d'ancrer quelques vortex pour tenir le réseau entier, celui-ci étant relativement rigide. Nous pouvons alors définir la densité de courant comme étant celle qui provoque le désencrage des vortex et donc le déplacement du réseau.

Chapitre I. la supraconductivité

Nous pouvons donc définir deux modes de fonctionnement pour le supraconducteur:

- Si $J < J_C$, le réseau de vortex est ancré, néanmoins, des vortex passent d'un site d'ancrage à un autre sous l'action de l'agitation thermique. Ce phénomène dissipatif est appelé régime de « flux creep » (Figure I. 9).
- Si $J > J_C$, le réseau de vortex se déplace et génère des pertes faisant apparaître une résistance électrique dans le matériau supraconducteur. Ce phénomène est appelé régime de « flux flow ».

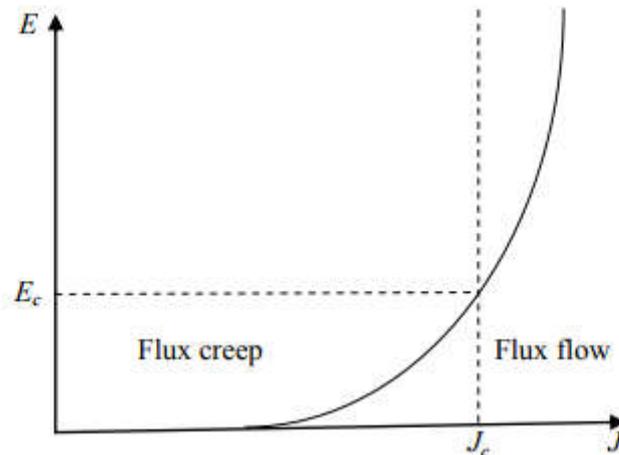


Fig. I.9 : Caractéristique $E(J)$ des supraconducteurs de type II.

I.4. Supraconducteurs à haute température critique (SHTc)

Les travaux de recherche sur les céramiques à base d'oxydes de cuivre ont permis la découverte des supraconducteurs à haute température critique (SHTc) en 1986. A. Muller et G. Bednorz découvrent le premier composite (BaLaCuO) qui avait une température critique de 35K. Les supraconducteurs HTC sont de type II. Mais dans ceux-ci, la dynamique des vortex est modifiée par les phénomènes d'agitation thermique. On parle aussi de phénomènes de Flux-creep. Ces phénomènes sont liés à la température de transition élevée. Ils agissent de manière à réduire l'ancrage du réseau de vortex. Pour un supraconducteur HTC soumis à un champ magnétique extérieur ^[09] :

- Au dessus de H_{c1} , la force de Lorentz est négligeable. Mais à cause des phénomènes de « flux-creep », les vortex formés sont mis en mouvement avec une vitesse très faible. Ce mouvement est attribué à l'énergie d'activation thermique U . Il entraîne une très faible dissipation dans le matériau qui acquiert une faible résistivité. C'est le régime dit «Thermally Activated Flux-Flow », dans lequel le réseau de vortex bouge très lentement, on parle aussi de phase amorphe.
- Lorsque le champ magnétique est proche du champ critique H_{c2} , la force de Lorentz est devient plus importante et s'ajoute aux effets d'agitation thermique. La vitesse de déplacement du réseau de vortex augmente. C'est le régime dit « Thermally Activated Flux-Creep » durant lequel le matériau est toujours dans l'état

Chapitre I. la supraconductivité

supraconducteur malgré une dissipation plus importante. Le réseau de vortex se déplace comme un fluide, on parle de phase liquide.

- La perte de l'état supraconducteur survient lorsque l'action combinée de la force de Lorentz et des phénomènes de Flux-Creep est supérieure aux forces d'ancrage du réseau. C'est le régime Flux-Flow, dans lequel les vortex sont libérés de leurs points d'ancrages et en mouvement.

I.5. Propriétés spécifiques d'un supraconducteur

Les deux propriétés remarquables des matériaux supraconducteurs de type II : écrantage et piégeage, offre un grand avantage pour les applications de ce type de matériau supraconducteur, tels que la lévitation magnétique, les aimants supraconducteur. D'après la loi de Lenz, un conducteur soumis à une variation de champ magnétique est le siège d'un courant induit, qui génère alors à son tour un champ magnétique. Un supraconducteur de type II dans son état mixte, reste caractérisé par une résistance quasiment nulle. Contrairement à un conducteur classique comme le cuivre par exemple, cette grande conductivité électrique permet donc d'induire des supra-courants, non amortis avec le temps et sensibles aux variations du flux extérieur. Le champ résultant va alors s'opposer exactement au champ magnétique extérieur. Ce principe est utilisé pour réaliser des écrans magnétiques, ou pour piéger du champ magnétique avec des aimants supraconducteurs ^[10].

I.5.1. Ecrantage de flux

Un champ magnétique est appliqué à un matériau supraconducteur après qu'il a été refroidi hors ou sous champ magnétique. Des courants induits, se développeront dans le matériau s'opposant ainsi au champ magnétique appliqué, c'est-à-dire le matériau supraconducteur à expulsés les lignes du champ magnétique. Ce comportement peut être utilisé afin de guider le flux, de le blinder, ou encore de le concentrer ^{[11], [08]}.

I. 5.2. Piégeage de flux

Contrairement aux aimants permanents conventionnels qui possèdent une induction rémanente, un supraconducteur à la capacité de piéger un champ magnétique en développant des courants internes (régis par la loi de Lenz). Il existe alors deux solutions permettant le piégeage du flux dans un supraconducteur : le refroidissement sous champ et le piégeage forcé par pulse de champ magnétique après refroidissement ^[12]. Dans les deux cas, c'est la capacité des matériaux à induire des courants importants et de les conserver après la suppression totale du champ appliqué, qui permet de piéger le champ magnétique.

I.6. Classes de supraconducteurs

I.6.1. Supraconducteurs conventionnels

Certains physiciens définissent les supraconducteurs conventionnels comme étant ceux qui sont bien décrits par la théorie BCS. D'autres, plus spécifiques, les définissent comme ayant un mécanisme de formation de paire de Cooper qui fait intervenir l'interaction **électrons** –

Chapitre I. la supraconductivité

phonons ^[13], en 2015 il a été découvert des supraconducteurs conventionnels dont la température critique est élevée (203 K soit -70°C), mais à une pression très importante de l'ordre du million de bars ^[14].

I.6.2. Supraconducteurs non conventionnels

Les supraconducteurs non conventionnels (parfois appelés « exotiques » ou « nouveaux supraconducteurs ») désignent des matériaux souvent synthétisés artificiellement en laboratoire qui ne peuvent pas être décrits avec la théorie BCS, ou dont on ne comprend pas encore théoriquement l'origine de la supraconductivité. Ils diffèrent des supraconducteurs conventionnels en particulier dans le mécanisme à l'origine de la formation des paires d'électrons, dites paires de Cooper, responsables de la supraconductivité. Plusieurs familles de matériaux sont considérées comme non conventionnelles : les fermions lourds, les supraconducteurs organiques ou moléculaires (sels de Bechgaard), les cuprates, ou les pnictures. En 2017 la supraconductivité de monocristaux de bismuth a été mise en évidence en dessous de 0,53 mK à pression ambiante, avec un champ magnétique critique estimé à 5,2 mT à 0 K ^[15]. La supraconductivité du bismuth ne peut pas être expliquée par la théorie BCS parce que l'approximation adiabatique ne lui est pas applicable, et pose le problème de la supraconductivité des matériaux à faible densité de porteurs et structure de bandes particulière.

Certaines familles de matériaux présentent une supraconductivité à plus haute température que les alliages ou métaux, mais dont l'origine est expliquée par la théorie BCS : les fullerènes de type A_nC_{60} (où A est un alcalin), dont la température critique s'élève jusqu'à 33 K, ou le diborure de magnésium MgB_2 dont la température critique s'élève jusqu'à 39 K. Il ne s'agit donc pas au sens strict de supraconducteurs non conventionnels, mais on les distingue quand même des supraconducteurs conventionnels.

I. 6. 2. 1. Les supraconducteurs à base de fer

Depuis le début 2008, plusieurs nouveaux composés supraconducteurs ont été synthétisés. Ils sont tous à base d'un métal de transition et d'un pnictogène (Fig. I.10). Le terme pnictogène désigne la famille d'éléments chimiques correspondant aux éléments de la quinzième colonne du tableau périodique. Ce terme vient du grec et est composé du suffixe gène qui signifie qui provoque, et de la racine pnicto- qui signifie asphyxié, étouffé, suffoqué ^[16]. Ceci fait référence à la toxicité des éléments de cette colonne comme le phosphore et l'arsenic. Notons cependant que le composé $FeSe$ de $T_c = 8K$ ^[17] et ses dérivés comme $K_xFe_2Se_2$ ($T_c = 33K$) ^[18], répertoriés et étudiés dans le cadre de ces nouveaux supraconducteurs à base de fer, ne contiennent pas de pnictogène. Ils sont à la frontière avec les dichalcogènes, comme $NbSe_2$, $T_c = 7K$ ^[19]. Une désignation commune appropriée pour tous ces composés serait supraconducteurs à base de fer, élément au cœur de la physique de ces composés, mais ils sont aussi communément appelés pnictures de fer. Ils peuvent être classés, de façon plus ou moins exhaustive dans des familles. Il existe la famille $LnOFeAs$ ($Ln =$ Lanthanides), appelée famille 1111 en référence à la stœchiométrie des composés. Des substitutions différentes permettent de faire un dopage d'électron ($LaO_{1-x}F_xFeAs$ de T_c poussée à 43K sous 4GPa ^[20], $LnFeAsO_{1-\delta}$ de $T_c = 55K$ pour le Samarium ^[21], $Gd_{1-x}FeAsO_{1-\delta}$ de $T_c = 55K$ pour le Gadolinium ^[22]).

Chapitre I. la supraconductivité

$x\text{Th}_x\text{OFeAs}$ de 56K de Tc) ^[22], où un dopage de trou ($\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{OFeAs}$, Tc = 25K) ^[23]. Beaucoup de combinaisons sont possibles entre le choix du lanthanide, du métal de transition ou du pnictogène. Il existe aussi la famille 122 présentant deux couches de fer-arsenic pour une couche de AFe_2As_2 (A = Alcalinoterreux). Ces deux familles sont très étudiées notamment pour la qualité de leurs monocristaux.

Il existe d'autres familles comme la famille 111 (LiFeAs , Tc = 18K) ^[24], la famille 11 ($\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$, Tc = 15K ^[25]) la famille 1111-F à base de fluor ($\text{Ca}_{1-x}\text{Pr}_x\text{FFeAs}$, Tc = 52K) ^[26], la famille 4222 avec des blocs pérovskites entre les couches fer-arsenic ($\text{Sr}_4\text{V}_2\text{O}_6\text{Fe}_2\text{As}_2$, Tc = 37K ^[27], $\text{Ca}_4(\text{Mg}, \text{Ti})_3\text{O}_{8-y}\text{Fe}_2\text{As}_2$, Tc = 43K) ^[28]. Récemment, une Tc de 38K a été reportée dans le composé $\text{Ca}_{10}(\text{Pt}_4\text{As}_8)(\text{Fe}_{2-x}\text{Pt}_x\text{As}_2)$, pour $x = 0.36$ ^[29].

Le tableau périodique des éléments est présenté avec deux annotations : une ellipse orange encadrant les métaux de transition (Mn, Fe, Co, Ni) et une ellipse violette encadrant les pnictogènes (P, As). Les éléments sont classés par numéros atomiques (Z) et groupes.

Figure. I.10. Tableau périodique des éléments.

I. 6. 2. 1. 1. Introduction aux pnictures de fer

En 1986, le domaine de la supraconductivité, phase de la matière dans laquelle les électrons circulent sans résistance, a connu une avancée prodigieuse : c'est à ce moment-là que ce phénomène a été observé pour la première fois dans des composés possédant des plans de cuivre et d'oxygène, les cuprates. Ces matériaux se distinguent des matériaux supraconducteurs qui les précédaient par le fait qu'ils ont de hautes températures critiques et que la supraconductivité semble se faire avec un mécanisme non conventionnel. Le premier matériau de ce genre, le $\text{Ba}_x\text{La}_{5-x}\text{Cu}_3\text{y}(\text{BLCO})$ possédait une température critique (Tc) avoisinant 30K ^[44], ce qui surpassait les précédents matériaux supraconducteurs, dont le Nb_3Ge qui avait alors la plus haute température critique ^[43], soit 23 K. La découverte de la haute Tc du BLCO fut donc à l'origine de la phase exploratoire de la famille des cuprates. En effet, en modifiant les atomes autres que dans le plan de cuivre et d'oxygène, il est possible de créer de nouveaux matériaux de la même famille qui auront des propriétés différentes (et donc, une Tc différente). Un atome différent autour du plan permet de venir doper le plan de cuivre et d'oxygène ce qui modifie les propriétés électroniques du matériau.

Chapitre I. la supraconductivité

Une année plus tard, il a été possible d'atteindre une température critique de l'ordre de 93 K dans le composé $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ ^[45], ce qui est particulièrement intéressant c'est que cette température est au-dessus de 77 K, la température de liquéfaction de l'azote. Ceci rend la supraconductivité beaucoup plus accessible aux applications étant donné la facilité avec laquelle nous pouvons obtenir l'azote liquide. La supraconductivité se manifeste aussi dans des composés intermétalliques de Cérium, Uranium et Neptunium, appelés systèmes à fermions lourds, comme UPt_3 , de Tc faibles ^[30]. Certains présenteraient une supraconductivité de type p, où les paires de Cooper ont un moment orbital non nul. Les interactions d'échange sont importantes, ce qui impliquant des fluctuations de spin. La supraconductivité ne semble pas due à un mécanisme lié à l'interaction électron-phonon. Les supraconducteurs organiques constituent une autre classe de systèmes pour laquelle le mécanisme de la supraconductivité serait non conventionnel. Citons notamment les sels de Bechgaard de formule $(\text{TMTSF})_2\text{X}$, où TMTSF est une molécule organique complexe et X un anion inorganique comme PF_6 ou ClO_4 ^[31]. Dans ces systèmes quasi-unidimensionnels, différents états fondamentaux sont en compétition, un état supraconducteur et la formation d'une onde de densité de spin. Beaucoup d'autres composés supraconducteurs ont été découverts : les cobaltates, comme Na_xCoO_2 ^[32,33], qui deviennent supraconducteurs quand ils sont hydratés, des organiques à base de carbone comme $\text{C}_{53}\text{C}_{60}$ ^[34], Cu_xTiSe_2 ^[35] dont la supraconductivité coexiste avec une onde de densité de charge et les dichalcogènes comme NbSe_2 ^[36,37]. L'évolution de la température critique en fonction des années est illustrée à la (figure. I.11). Cette courbe montre bien l'importance qu'a eu la découverte de la supraconductivité dans les cuprates (courbe bleue) sur la recherche dans ce domaine ^[38].

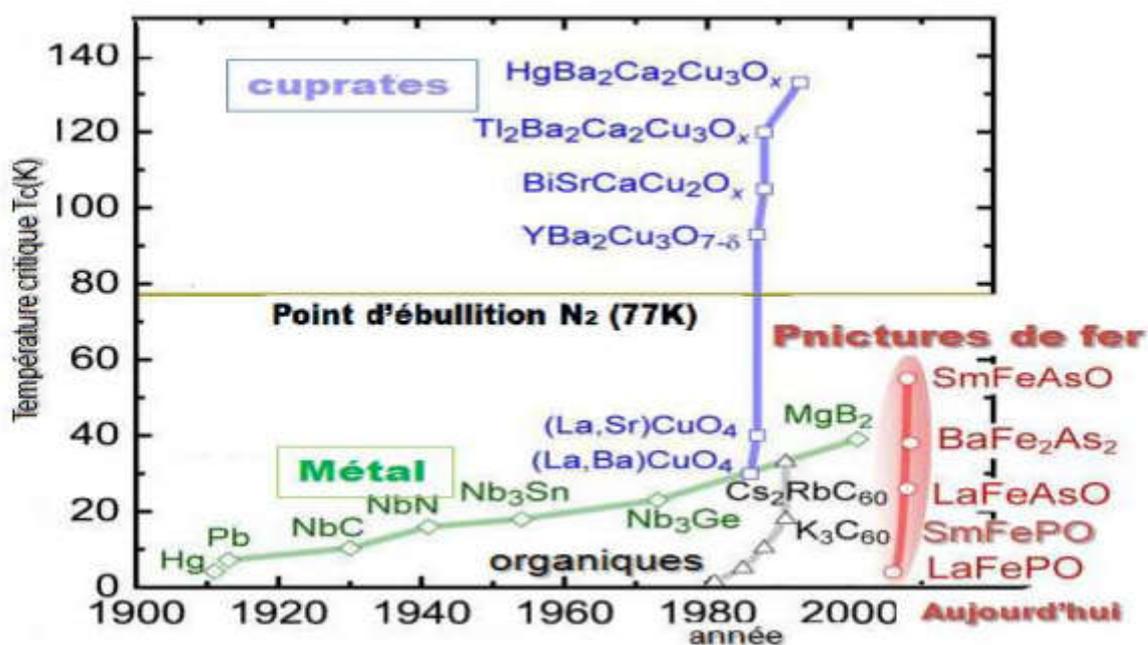


Figure. I.11. Évolution de la température critique en fonction du temps.

En juillet 2006, l'équipe du professeur Hosono du Tokyo Institute of Technology présenta les propriétés d'un composé à base de fer et de couches d'oxyde-pnictures LaOFeP , de $T_c = 4\text{K}$ ^[39]. Dès février 2008 sont publiés des résultats montrant que le composé LaO_1 .

Chapitre I. la supraconductivité

$x\text{F}_x\text{FeAs}$ est supraconducteur avec une T_c de 26K ^[40]. Ceci marque le début d'une nouvelle famille de supraconducteurs à haute température critique, venant briser le monopole des cuprates. Cette étonnante découverte a engendré une littérature abondante en très peu de temps et de nouveaux composés à base de fer et d'arsenic ont été étudiés. À ce jour, le $\text{SmO}_{1-x}\text{F}_x\text{FeAs}$ et les pnictures de fer possèdent la plus grande température critique, avec une T_c de 55 K ^[41], pour un dopage en fluor, x , de 0.1. Mentionnons aussi que, tout comme les cuprates possèdent des plans de cuivre et d'oxygène, les pnictures de fer, eux aussi, possèdent des plans de fer et d'arsenic. Ceci est en fait une classe de matériau particulièrement intéressante puisque ceux-ci possèdent de hautes températures critiques tout en étant différente des cuprates. Malgré l'apparente similarité entre les deux familles, par exemple les températures critiques relativement élevées et les plans contenant un élément de transition par lesquels se fait la supraconductivité, il importe de mentionner qu'il existe de très grandes différences entre elles. Notons que les cuprates sont, à l'état fondamental, des isolants de Mott-Hubbard avec un ordre antiferromagnétique. D'autre part, les pnictures de fer sont des métaux ayant un ordre antiferromagnétique caractérisé par une onde de densité de spin. Dans ces deux familles règne un ordre antiferromagnétique : ceci pourrait indiquer un rôle du magnétisme dans le mécanisme de couplage des électrons dans la supraconductivité à haute température critique.

I. 6. 2. 1. 2. Structures cristallines :

À ce jour, il existe Cinq grands types de structures cristallines faisant partie de la classe de matériaux dites « supraconducteurs à base de Fe » (Figure I.12). Elles possèdent toutes en commun des plans « MX » similaires ^[42]. Elles possèdent toutes en commun la présence de « plans » atomiques régulièrement espacés selon l'axe c et consistant en arrangement périodique selon les axes a et b d'une structure où un atome M (M = Métal (Fe quand la structure n'est pas dopée)) et en coordination tétraédrique avec quatre atomes X (X =Pnictogène (P, As, Sb) ou Chalcogène (S, Se, Te)).

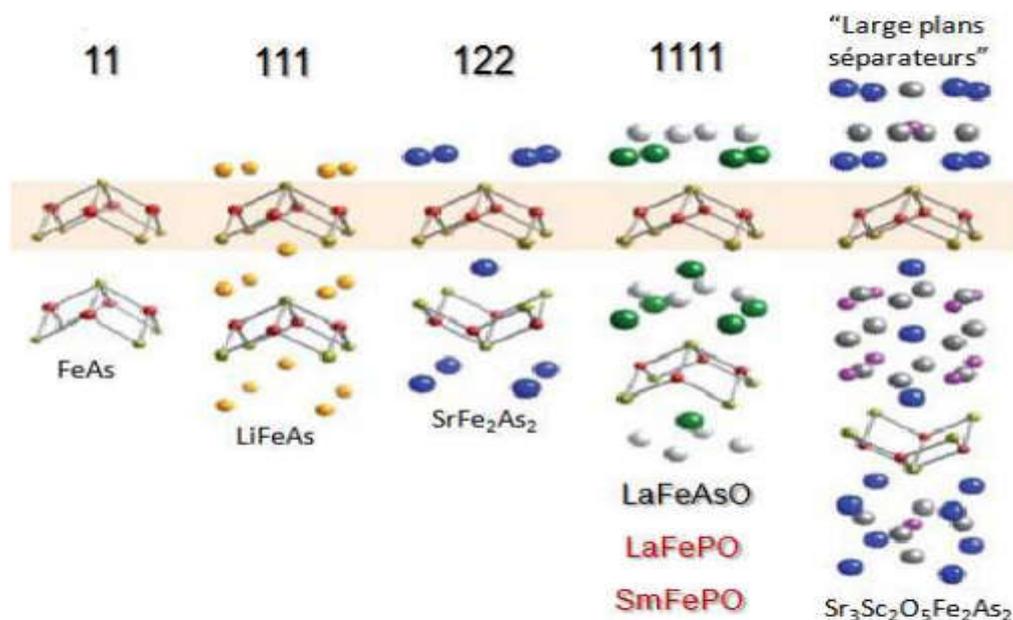


Figure I.12. Les Cinq types de structures cristallines des matériaux supraconducteurs à base de Fe.

Chapitre I. la supraconductivité

Les structures cristallines variables qui séparent ces plans atomiques « MX » sont à l'origine de la classification des différentes familles de supraconducteurs à base de Fe dont le nom provient des formules chimiques des composés et des stœchiométries respectives des différents éléments constitutifs : on parlera alors de la famille 11 (ex : FeSe, FeTe), la famille 111 (ex : LiFeAs, NaFeAs), la famille 122 (ex : BaFe₂As₂, SrFe₂As₂), la famille 1111 (ex : LaOFeAs, SrFFeAs), et de la famille à « larges plans séparateurs » (celle-ci regroupe des composés dont la stœchiométrie des éléments constitutifs est variable mais qui se caractérisent par un épaisseur prononcé des structures séparatrices des plans MX suivant l'axe c ; ex : Sr₃Sc₂O₅Fe₂As₂, Sr₂ScO₃FeAs, Sr₂VO₃FeAs) .

I. 7. Applications :

La supraconductivité a très rapidement trouvé de nombreuses applications dans divers domaines. Dès 1962, les premiers fils supraconducteurs en alliage de niobium-titane furent commercialisés par Westinghouse ; aujourd'hui une ligne à haute tension supraconductrice de 48km doit être testée en Corée du Sud. Toujours en 1962, Josephson prédit théoriquement qu'un courant peut circuler à travers un isolant mince séparant deux supraconducteurs, ce qui lui valut le prix Nobel en 1973 et qui donna naissance aux jonctions Josephson. Cet effet est notamment utilisé dans les SQUIDS (Superconducting QUantum Interference Devices), utilisés comme magnétomètres ultra-sensibles. Les supraconducteurs sont aussi particulièrement précieux pour la fabrication de puissants aimants supraconducteurs. Ils sont utilisés dans le domaine médical (Imagerie par Résonance Magnétique IRM), Dans la recherche pour créer de forts champs magnétiques, dans les accélérateurs des particules, dans l'étude de la fusion nucléaire. Des développements progressent aussi dans le stockage de l'énergie électrique, en utilisant des super-courants dans des anneaux supraconducteurs qui circulent sans amortissement au moins 105 années ! Il existe même des trains à lévitation magnétique ^[46].

Nous retrouvons la supraconductivité dans beaucoup de domaines. Elle présente des enjeux économiques et énergétiques immenses, vu l'attrait de la circulation d'un courant électrique sans perte d'énergie par effet Joule. Cependant, le refroidissement à l'azote liquide nécessite une infrastructure importante et reste une barrière à l'utilisation à grande échelle. C'est pourquoi la découverte d'un matériau supraconducteur dans les conditions normales de température et de pression est le graal des physiciens de ce domaine. La compréhension de la supraconductivité à haute T_c permettrait d'en connaître les ingrédients cruciaux pour mieux les réinvestir dans la synthèse de nouveaux systèmes. Là est toute la motivation et l'enthousiasme autour de cette nouvelle famille de supraconducteurs à base de fer.

Chapitre I. la supraconductivité

Références

- [01] W. Meissner and R. Ochsenfeld., “Ein neuer Effekt bei Eintritt der Supraleitfähigkeit”, *Naturwissenschaften*, vol. 21, 1933.
- [02] J. Bardeen, I. N. Cooper and J. R. Schrieffer., “Theory of superconductivity, *Phys. Rev*, Vol 108, No 5, pp 1175-1204 . 1957
- [03] J. G. Bednorz and K. A. Müller., “Possible High Tc superconductivity in the Ba-La-Cu-O system”, *Z. Phys. B. Cond. Matter* 64 pp 189-193. 1986.
- [04] P. Tixador, Y. Brunet ”Supraconducteurs - Bases théoriques”, D2701, *Technique de l’ingénieur*, 2003.
- [05] J. Baixeras., “les supraconducteurs. Applications à l’électronique et à l’électrotechnique”, Crolles, CNRS Editions, 1998.
- [06] Y. Cointe, ” Limiteur supraconducteur de courant continu ”, Thèse doctorat, Institut National Polytechnique de Grenoble, 2007.
- [07] J. Duron : “ Modélisation de matériaux supraconducteurs - application un limiteur de courant”, Thèse doctorat, Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne, 2006.
- [08] P. Masson, “Etude d’écrans supraconducteurs a haute température critique massifs. Application a la réalisation d'une machine électrique de conception originale”, Thèse doctorat, l’université Henri Poincaré, Nancy I 2006.
- [09] N. A. Kameni, “Etude par des méthodes analytiques et numériques de la répartition des champs induits dans les supraconducteurs à haute température critique ”, Thèse doctorat, Université Henri Poincaré, Nancy 2006.
- [10] G. Malé, “Etude d’une structure d’inducteur supraconducteur à modulation de champ magnétique”, Thèse doctorat, Université de Lorraine, Nancy I, 2012.
- [11] T. Kiyoshi, S. Choi, S. Matsumoto, T. Asano, and D. Uglietti, “Magnetic Flux Concentrator Using Gd-Ba-Cu-O Bulk Superconductors ”, *IEEE Transactions on Applied Superconductivity*, vol. 19, no. 3, p. 2174- 2177, Juin. 2009.
- [12] T. C. Hoàng, “Caractérisation des supraconducteurs a haute température critique en vue d’application en électrotechnique”, Thèse doctorat, Université Henri Poincare, Nancy I, 2010.
- [13] Cours de Louis Taillevert, Université de Sherbrooke, janvier 2010.
- [14] « Record : du sulfure d’hydrogène devient supraconducteur dès -70 °C », sur futurasciences.com, 18 août 2015 (consulté le 18 août 2015) .
- [15] . (En) Om Prakash, Anil Kumar, A. Thamizhavel et S. Ramakrishnan, « Evidence for bulk superconductivity in pure bismuth single crystals at ambient pressure », *Science*, vol. 355, n o 6320, 6 janvier 2017, p. 52-55 (DOI 10.1126/science.aaf8227).

Chapitre I. la supraconductivité

- [16] G. S. Girolami, *J. Chem. Educ.*, 86, 1200 (2009).
- [17] F. C. Hsu, J. Y. Luo, K. W. Yeh, T. K. Chen, T. W. Huang, P. M. Wu, Y. C. Lee, Y. L. Huang, Y. Y. Chu, D. C. Yan, and M. K. Wu, *Pro. Nat. Acad. Scien. USA*, 105, 14262 (2008).
- [18] Y. Mizuguchi, H. Takeya, Y. Kawasaki, T. Ozaki, S. Tsuda, T. Yamaguchi, and Y. Takano, *Appl. Phys. Lett.*, 98, 042511 (2011).
- [19] H. Trey, P. S. Gygax, and J. P. Jan, *J. Low. Temp. Phys.*, 11, 421 (1973). [20] H. Takahashi, K. Igawa, K. Arii, Y. Kamihara, M. Hirano, and H. Hosono, *Nature*, 453, 376 (2008).
- [21] Z. A. Ren, G. C. Che, X. L. Dong, J. Yang, W. Lu, W. Yi, X. L. Shen, Z. C. Li, L. L. Sun, F. Zhou, and Z. X. Zhao, *Europhys. Lett.*, 83, 17002 (2008).
- [22] C. Wang, L. Li, S. Chi, Z. Zhu, Z. Ren, Y. Li, Y. Wang, X. Lin, Y. Luo, S. Jiang, X. Xu, G. Cao, and Z. Xu, *Europhys. Lett.*, 83, 67006 (2008).
- [23] H. H. Wen, G. Mu, L. Fang, H. Yang, and X. Zhu, *Europhys. Lett.*, 82, 17009 (2008).
- [24] X. Wang, Q. Liu, Y. Lv, W. Gao, L. Yang, R. Yu, F. Li, and C. Jin, *Solid. State. Com.*, 148, 538 (2008).
- [25] K. Y. Yeh, T. W. Huang, H. L. Huang, T. K. Chen, F. C. Hsu, P. M. Wu, Y. C. Lee, Y. Y. Chu, C. L. Chen, J. Y. Luo, D. C. Yan, and M. K. Wu, *Europhys. Lett.*, 84, 37002 (2008).
- [26] P. Cheng, B. Shen, G. Mu, X. Zhu, F. Han, B. Zeng and H. H. Wen, *Europhys. Lett.*, 85, 67003 (2009).
- [27] X. Zhu, F. Han, G. Mu, P. Cheng, B. Shen, B. Zeng and H. H. Wen, *Phys. Rev. B.*, 79, 220512 (2009).
- [28] N. Kawaguchi, H. Ogino, Y. Shimizu, K. Kishio, and J. I. Shimoyama, *Appl. Phys. Exp.*, 3, 063102 (2010).
- [29] S. Kakiya, K. Kudo, Y. Nishikubo, K. Oku, E. Nishibori, H. Sawa, T. Yamamoto, T. Nozaka, and M. Nohara, *J. Phys. Soc. Japan*, 80, 093704 (2011). [30] G. R. Stewart, *Rev. Mod. Phys.*, 56, 755 (1984).
- [31] D. Jerome, A. Mazaud, M. Ribault and K. Bechgaard, *J. Phys. Lett.*, 41, 95 (1980).
- [32] K. Matano, C. T. Lin, and G. Q. Zheng, *Europhys. Lett.*, 84, 57010 (2008). [33] K. Takada, H. Sakurai, E. T. Muromachi, F. Izumi, R. A. Dilanian and T. Sasaki, *Nature*, 422, 53 (2003).
- [34] T. T. M. Palstra, A. F. Hebard, R. C. Haddon, and P. B. Littlewood, *Phys. Rev. B.*, 50, 3462 (1994).
- [35] S. Y. Li, G. Wu, X. H. Chen, and L. Taillefer, *Phys. Rev. Lett.*, 99, 107001 (2007).

Chapitre I. la supraconductivité

- [36] E. Boaknin, M. A. Tanatar, J. Paglione, D. Hawthorn, F. Ronning, R. W. Hill, M. Sutherland, L. Taillefer, J. Sonier, S. M. Hayden, and J. W. Brill, *Phys. Rev. Lett*, 90, 117003 (2003).
- [37] K. Fossheim and A. S. Wiley, *Physics and Applications*, (2005).
- [38] J. Sarrao, BES, Basic Energy Sciences Workshop on Superconductivity, May (2006).
- [39] Y. Kamihara, H. Hiramatsu, M. Hirano, R. Kawamura, H. Yanagi, T. Kamiya, and H. Hosono, *J. Am. Chem. Soc*, 128, 10012 (2006).
- [40] Y. Kamihara, T. Watanabe, M. Hirano, and H. Hosono, *J. A. Chem. Soc*, 130, 3296 (2008).
- [41] R. Z. An, L. Wei, Y. Jie, Y. Wei, S. X. Li, Z. Cai, C. G. Can, D. X. Li, S. L. Ling, Z. Fang, and Z. Z. Xian, *Chin. Phys. Lett*, 25, 2215 (2008)
- [42] J. Paglione and R.L. Greene, *Nature. Phys*, 6, 645 (2010).
- [43] J. R. Gavaler, *Appl. Phys. Lett*, 23, 480 (1973).
- [44] J. G. Bednorz and K. A. Müller, *Z. Phys. B-condensed Mater*, 64, 189 (1986).
- [45] J. Xia, E. Schemm, G. Deutscher, S. A. Kivelson, D. A. Bonn, W. N. Hardy, R. Liang, W.

Chapitre II

Méthode de calcul

Chapitre II : Méthode de calcul

II. Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

II.1. Introduction

La théorie de la fonctionnelle de la densité : (*DFT*, sigle pour Density Functional Theory) est une méthode de calcul quantique permettant l'étude de la structure électronique, en principe de manière exacte. Au début du *XXI^e* siècle, il s'agit de l'une des méthodes les plus utilisées dans les calculs quantiques aussi bien en physique de la matière condensée qu'en chimie quantique en raison de son application possible à des systèmes de tailles très variées, allant de quelques atomes à plusieurs centaines.

L'accroissement de la puissance informatique et le développement d'algorithmes de plus en plus performants ont contribué à l'évolution des techniques de modélisation des matériaux à l'échelle atomique. Il est actuellement possible de caractériser fidèlement les propriétés de nombreux matériaux en appliquant des méthodes basées sur les lois fondamentales de la mécanique quantique et de l'électromagnétisme. Même si l'étude pratique de systèmes complexes nécessite quelques approximations, les résultats ne dépendent d'aucun paramètre empirique ajustable. C'est la raison pour laquelle ces techniques sont communément appelées calculs *ab-initio* ou calculs des premiers principes. Ces méthodes ont été largement appliquées à l'étude des oxydes et ont contribué à améliorer notre compréhension de l'origine microscopique de leurs propriétés. La théorie de la fonctionnelle de la densité est actuellement la technique des premiers principes la plus largement utilisée en physique de la matière condensée. La *DFT* repose sur les deux théorèmes de Hohenberg et Kohn. Le premier théorème stipule qu'à une densité électronique donnée correspond une fonction d'onde unique. Le second théorème postule que l'énergie, fonctionnelle de la densité électronique, obéit au principe variationnel. Ainsi, selon les deux théorèmes de Hohenberg et Kohn, on peut connaître totalement l'état d'un système électronique en déterminant sa densité électronique et on peut obtenir la densité électronique de l'état fondamental en minimisant l'énergie du système.

Les méthodes traditionnelles dans les théories de la structure électronique de la matière, en particulier la théorie Hartree-Fock et les méthodes dérivées de ce formalisme, se fondent sur une fonction d'onde multiélectronique. L'objectif principal de la théorie de la fonctionnelle de la densité est de remplacer la fonction d'onde multiélectronique par la densité électronique en tant que quantité de base pour les calculs. Alors que la fonction d'onde multiélectronique dépend de $3N$ variables (où N est le nombre total de particules du système), la densité est seulement fonction de trois variables ; il s'agit donc d'une quantité plus facile à traiter tant mathématiquement que conceptuellement. Le principe de la *DFT* consiste en une reformulation du problème quantique à N corps en un problème mono corps (ou, à la rigueur, bi-corps si l'on considère les problèmes de spin) avec pour paramètre la densité électronique. L'idée centrale de la *DFT* est que la seule densité électronique de l'état fondamental du système détermine entièrement les valeurs moyennes des observables, comme l'énergie.

La *DFT* trouve ses origines dans le modèle développé par Llewellyn Thomas et Enrico Fermi à la fin des années 1920. Néanmoins il faudra attendre le milieu des années 1960 et les

Chapitre II : Méthode de calcul

contributions de Pierre Hohenberg, Walter Kohn et Lu Sham pour que soit établi le formalisme théorique sur lequel repose la méthode actuelle.

La *DFT* a été à l'origine principalement développée dans le cadre de la théorie quantique non-relativiste (équation de Schrödinger indépendante du temps) et dans l'approximation de Born Oppenheimer. La théorie fut par la suite étendue au domaine de la mécanique quantique dépendante du temps et au domaine relativiste. La *DFT* est également utilisée pour la description thermodynamique des fluides classiques.

II.2. Equation de Schrödinger

L'équation fondamentale à résoudre pour décrire la structure électronique d'un système à plusieurs noyaux et électrons est l'équation établie par Erwin Schrödinger (1887-1961) en 1925^[01], appelée depuis équation de Schrödinger, et qui s'écrit^[02] :

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

Où \hat{H} est l'opérateur Hamiltonien du système et E est l'énergie totale. Les valeurs propres de \hat{H} sont les valeurs observables de cette énergie et les fonctions d'onde correspondantes sont les vecteurs propres associés. L'opérateur \hat{H} représente les différentes contributions à l'énergie totale des systèmes. Soit un système constitué de N électrons (*él*) et de M noyaux (*noy*), l'opérateur Hamiltonien sera tel que :

$$\hat{H}_T = \hat{T}_n + \hat{T}_e + \hat{V}_{n-e} + \hat{V}_{n-n} + \hat{V}_{e-e} \quad \text{II.2}$$

Dans laquelle les termes \hat{T}_n , \hat{T}_e , \hat{V}_{n-e} , \hat{V}_{e-e} et \hat{V}_{n-n} correspondent respectivement aux termes suivants, exprimés en unités S.I :

$$\hat{T}_n = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla^2 R_i}{M_n}, \text{ Énergie cinétiques des } N \text{ noyaux de masse } M_n.$$

$$\hat{T}_e = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla^2 P_i}{m_e}, \text{ Énergie cinétique des } M \text{ électrons de masse } m_e.$$

$$\hat{V}_{n-e} = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2 Z_i}{|R_i - P_j|}, \text{ Interaction coulombienne attractive noyau-électron.}$$

$$\hat{V}_{e-e} = \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|P_i - P_j|}, \text{ Interaction coulombienne répulsive électron-électron.}$$

$$\hat{V}_{n-n} = \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2 Z_i Z_j}{|R_i - R_j|}, \text{ Interaction coulombienne répulsive noyau-noyau.}$$

Chapitre II : Méthode de calcul

L'Hamiltonien global s'écrit :

$$\hat{H}_T = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla^2 R_i}{M_n} - \frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla^2 P_i}{m_e} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2 Z_i}{|R_i - P_j|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|P_i - P_j|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2 Z_i Z_j}{|R_i - R_j|}$$

II.2.a

Cette opérateur peut être décomposé en deux contributions, cinétique et potentielle. La partie cinétique est constituée de deux termes, ($T_{\text{él}}$) pour les électrons et (T_{noy}) pour les noyaux. Au niveau des contributions à l'énergie potentielle, l'interaction électrostatique attractive entre les électrons et les noyaux ($V_{\text{noy-él}}$) est stabilisante, alors que l'interaction électrostatique entre les électrons ($V_{\text{él-él}}$) et entre noyaux ($V_{\text{noy-noy}}$) sont répulsives et donc déstabilisantes. la cohésion d'une structure, sa réactivité et l'ensemble de ces propriétés découlent de la combinaison de chacun de ces termes. Une illustration est donnée sur la (figure.1.a). Le système étudié est un réseau carré constitué de $M=9$ noyaux (sphères noires) et de N électrons (filaments entrelacés). les N électrons sont représentés par un filament car ils sont indissociables et indiscernables [21].

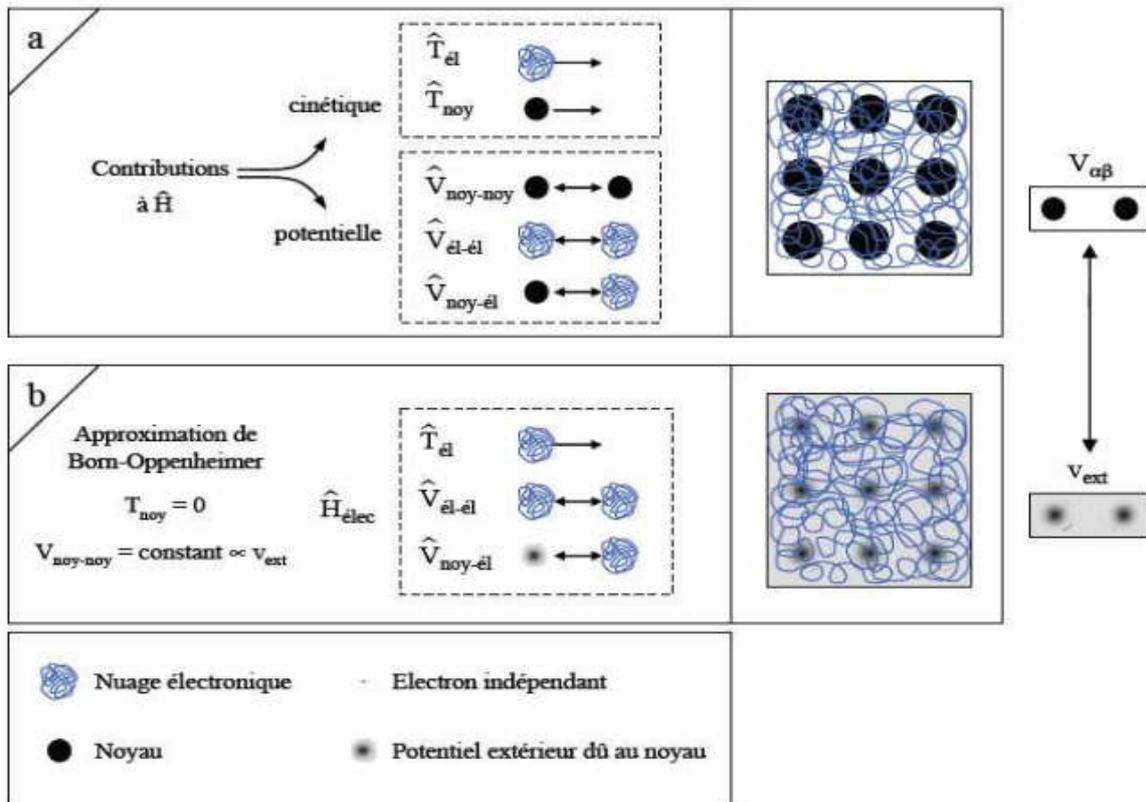


Figure II.1 : Passage d'un problème à (N électrons + M noyaux) à N électrons.

Chapitre II : Méthode de calcul

A ce stade l'opérateur Hamiltonien est dépendent de $(N+M)$ particules en interaction, où un premier niveau d'approximation peut être atteint en considérant la différence de masse entre les électrons et les noyaux.

II.2.1. Approximation de Born-Oppenheimer

Cette approximation se base sur le fait que la masse d'un noyau quelconque est nettement supérieure de l'électron. Pour cette raison, le mouvement des noyaux par rapport aux électrons peut être négligé, c'est-à-dire que les noyaux seront considérés comme figés. Dans ce contexte, l'énergie cinétique des noyaux est nulle ($T_{\text{noy}}=0$) et l'énergie coulombienne ($V_{\text{noy-noy}}$) due à la répulsion entre noyaux devient une constante (**Figure1.b**). A ce stade, nous passons d'un problème pour lequel il nous fallait résoudre l'équation de Schrödinger d'un système à N électrons + M noyaux, à la résolution de l'équation pour un système à N électrons ressentant le potentiel des noyaux (potentiel extérieur $V_{\text{ext}} \propto V_{\text{noy-noy}}$).

L'Hamiltonien ne contient alors que des contributions de type mono-électronique (T_e et $V_{\text{noy-él}}$) et biélectronique ($V_{\text{él-él}}$) :

$$\hat{H}_{\text{éle}} = \hat{T}_e + \hat{V}_{n-e} + \hat{V}_{e-e} \quad \text{II.3}$$

Soit :

$$\hat{H}_{\text{éle}} = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_i^2}{m_e} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2 Z_i Z_j}{|R_i - R_j|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} \quad \text{II.4}$$

II.2.2.principe variationnel

il nous faut maintenant résoudre l'équation de Schrödinger pour ($H_{\text{élec}}$)de sorte à déterminer l'énergie($E_{\text{élec}}$) et la fonction d'onde ($\psi_{\text{élec}}$) propres au système. Or, en pratique, il n'est pas possible d'accéder de manière exacte à ces quantités. Au contraire, la fonction d'onde du système à l'état fondamental (ψ_{fond}) peut être obtenue en recherchant l'énergie correspondante (ψ_{fond}) qui obéit à un principe variationnel .Autrement dit , dans le cas où la fonction d'onde (ψ_{fond}) n'est pas celle de l'état fondamental , il lui correspondra une énergie(E_{test}) supérieur à celle de l'état fondamental (E_{fond}).la stratégie pour accéder à l'énergie de l'état fondamental et à sa fonction d'onde se résume donc à minimiser la fonctionnelle $E[\psi]$ pour des fonctions d'onde à N électrons ^[03].

Chapitre II : Méthode de calcul

II.3.cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

Alors que la méthode de Hartree _fock conduit à exprimer l'énergie du système comme une fonctionnelle de sa fonction d'onde (ψ), pour les méthodes *DFT* l'énergie est une fonctionnelle de la densité électronique du système (ρ). Un des grands attraits des méthodes *DFT* est de résoudre l'équation de Schrödinger en ne faisant intervenir que l'observable ρ défini dans l'espace physique R^3 , au lieu de le faire dans l'espace de configuration $3N$ variable, dans lequel est définie la fonction d'onde (Hartree_fock). tout fois cette possibilité de se soustraire au problème à N corps par l'usage de la densité électronique s'effondre lorsqu'il faut donner une expression analytique de l'énergie comme fonctionnelle de la densité. Avant d'aborder les fondements de la théorie de la fonctionnelle de la densité, il nous paraît essentiel de définir la quantité centrale de cette théorie, la densité électronique (ρ).

II.3.1.la densité électronique

Au cours de l'identification des différentes contributions à l'Hamiltonien, nous avons défini les électrons comme étant des particules indissociables et indiscernables. En effet, un électron ne peut être localisé en tant que particule individuelle, par contre sa probabilité de présence dans un élément de volume peut être estimée et correspond à la densité électronique (ρ).les électrons doivent donc être considérés dans leur aspect collectif (nuage électronique) et la densité électronique permet de connaître les régions de l'espace où les électrons séjournent le plus souvent. Dans l'exemple du réseau carré, nous pouvons voir sur (Figure II.b) que l'image de la structure atomique est reproduite au niveau de la densité électronique. En effet, les électrons sont essentiellement localisés au voisinage des noyaux.

La densité électronique $\rho(r)$ est une fonction positive dépendant uniquement des 3 coordonnées (x, y, z) de l'espace. Cette quantité s'annule à l'infini et vaut N lorsqu'elle est intégrée sur tout l'espace.

$$\rho(r \rightarrow \infty) = 0 \quad \text{II.5}$$

$$\int \rho(x) = N \quad \text{II.6}$$

Pour résumer, nous pouvons dire que la densité électronique, à la différence de la fonction d'onde, est une observable. De plus, comme nous venons de l'indiquer, $\rho(r)$ définie dans l'espace physique à 3 dimensions alors que ψ est définie dans l'espace à $3N$ dimensions. Finalement, il peut être remarqué que $\rho(r)$ semble contenir assez d'information pour décrire le

Chapitre II : Méthode de calcul

système (Figure II. b), tandis que Ψ dispose de beaucoup plus d'informations dont certaines ne sont pas nécessaires dans la description de la liaison chimique ^[22].

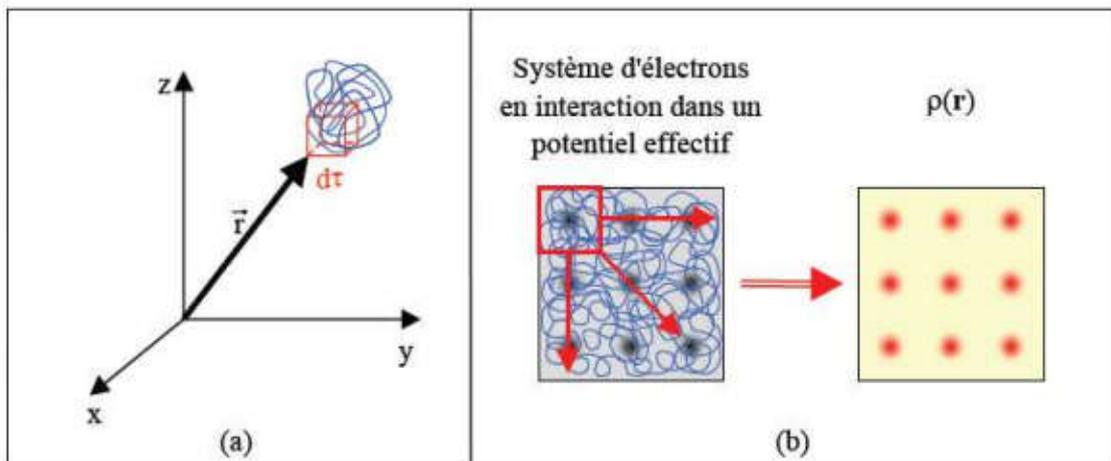


Figure II. 2: Définition de la densité électronique (représentation schématique).

L'ensemble de ces arguments semble indiquer que la densité électronique suffit à la détermination complète des propriétés d'un système atomique et c'est pour cette raison que plusieurs tentatives de mise en place d'un formalisme quantique basé sur cette quantité ont été proposées. Mais c'est à Hohenberg et Kohn que nous devons la proposition d'un formalisme exact (exempt de toute approximation) énoncé sous la forme de deux théorèmes.

II.3.2. Premier théorème de Hohenberg-Kohn $E = E[\rho(\mathbf{r})]$

Rappelons que pour un système électronique décrit par l'Hamiltonien H_{el} l'énergie et la fonction d'onde de l'état fondamental sont déterminées par la minimisation de la fonctionnelle $E[\psi]$. Pour un système à N électrons, le potentiel externe $v_{ext}(\mathbf{r})$ fixe complètement l'Hamiltonien H_{el} . Ceci signifie que si nous connaissons le nombre d'électrons N du système ainsi que le potentiel externe $v_{ext}(\mathbf{r})$, nous pouvons déterminer de façon unique l'Hamiltonien et donc accéder à l'énergie et à la fonction d'onde de l'état fondamental. Le potentiel extérieur reflète donc parfaitement les différentes caractéristiques d'un composé. Qu'en est-il maintenant si nous considérons le point de vue électronique? La (figure.3) montre ces deux façons d'envisager un système atomique, ou bien à travers les noyaux via le potentiel extérieur, ou bien à travers son nuage électronique via la densité électronique. Il apparaît très clairement une étroite relation entre ces deux quantités, l'une semblant être l'image de l'autre.

Chapitre II : Méthode de calcul

Le premier théorème de Hohenberg et Kohn ^[04] consiste à donner une justification théorique à l'idée qu'à une densité électronique donnée correspond un potentiel extérieur unique. Le potentiel $v_{\text{ext}}(\mathbf{r})$ est, en effet, déterminé, à une constante près, par la densité électronique $\rho(\mathbf{r})$. Puisque ρ fixe le nombre d'électrons, il s'ensuit que la densité électronique $\rho(\mathbf{r})$ détermine également de façon unique la fonction d'onde et toutes les propriétés électroniques du système.

Ainsi pour un système défini par un nombre d'électrons (N), des positions (R_α) et des charges nucléaires (Z_α), par ajout de la densité électronique (ρ), nous pouvons construire l'Hamiltonien correspondant et de ce fait accéder à la fonction d'onde (ψ_{fond}), et à l'énergie (E_{fond}) fondamentales propres de ce système :

$$\rho \Rightarrow \{N, Z_\alpha, R_\alpha\} \Rightarrow H \Rightarrow \psi_{\text{fond}} \Rightarrow E_{\text{fond}} \text{ (et autres propriétés)}$$

L'énergie totale du système est donc une fonctionnelle de la densité $\rho(\mathbf{r})$, $E = E[\rho]$, que nous pouvons réécrire en séparant distinctement les parties qui dépendent du système (N, v_{ext}) de celles qui ne le sont pas.

$$E[\rho(\mathbf{r})] = F_{\text{HK}}[\rho(\mathbf{r})] + \int \rho(\mathbf{r}) v_{\text{ext}}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad \text{II.7}$$

$$E[\rho(\mathbf{r})] = T_{\text{él}}[\rho(\mathbf{r})] + V_{\text{él-él}}[\rho(\mathbf{r})] + V_{\text{noy-él}}[\rho(\mathbf{r})] \quad \text{II.8}$$

$$F_{\text{HK}}[\rho(\mathbf{r})] = T_{\text{él}}[\rho(\mathbf{r})] + V_{\text{él-él}}[\rho(\mathbf{r})] \quad \text{II.9}$$

Les termes indépendants du système sont alors regroupés au sein d'une fonctionnelle dite de Hohenberg-Kohn (F_{HK}). Cette nouvelle fonctionnelle contient $T_{\text{él}}[\rho(\mathbf{r})]$, l'énergie cinétique électronique et $V_{\text{él-él}}[\rho(\mathbf{r})]$, l'énergie potentielle due à l'interaction entre électrons. Les expressions explicites de ces deux fonctionnelles ne sont pas connues. Par contre, nous pouvons extraire de $V_{\text{él-él}}$ la partie classique, énergie de Hartree $V_{\text{él-él}}^{\text{cla}}[\rho(\mathbf{r})]$.

$$V_{\text{él-él}}^{\text{cla}}[\rho(\mathbf{r})] = \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \quad \text{II.10}$$

II.3.3. Deuxième théorème de Hohenberg-Kohn

Nous venons d'établir que la densité de l'état fondamental est en principe suffisante pour obtenir toutes les propriétés intéressantes d'un système électronique. Seulement, comment pouvons-nous être sûr qu'une densité donnée est celle de l'état fondamental recherché ? Hohenberg et Kohn répondent à cette question à travers un second théorème ^[04] que nous pouvons énoncer de la façon suivante : l'énergie $E[\rho_{\text{test}}]$, associée à toute densité d'essai, satisfaisant les conditions limites nécessaires $\rho_{\text{test}}(\mathbf{r}) \geq 0$ et $\int \rho_{\text{test}}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = N$ associée à

Chapitre II : Méthode de calcul

un potentiel extérieur v_{ext} , est supérieure ou égale à l'énergie associée à la densité électronique de l'état fondamental $E[\rho_{\text{fond}}]$ (figure.4).

Ce théorème n'est rien d'autre que le principe variationnel exprimé pour des énergies fonctionnelles d'une densité, $E[\rho]$ et non d'une fonction d'onde, $E[\psi]$ ^[05,06]. Or, d'après le premier théorème, une densité d'essai définit son propre Hamiltonien et de même sa propre fonction d'onde d'essai.

A partir de là, nous pouvons avoir une correspondance entre le principe variationnel dans sa version fonction d'onde et dans sa version densité électronique telle que :

$$\langle \psi_{\text{test}} | H | \psi_{\text{test}} \rangle = E[\rho_{\text{test}}] \geq E_{\text{fond}} = \langle \psi_{\text{fond}} | H | \psi_{\text{fond}} \rangle \quad \text{II.11}$$

En résumé : toutes les propriétés d'un système défini par un potentiel externe V_{ext} peuvent être déterminées à partir de la densité électronique de l'état fondamental. L'énergie du système $E(\rho)$ atteint sa valeur minimale si et seulement si la densité électronique est celle de l'état fondamental. L'utilisation de cette approche variationnelle se limite à la recherche de l'énergie de l'état fondamental et, pour être plus précis, ce raisonnement est limité à l'état fondamental pour une symétrie donnée.

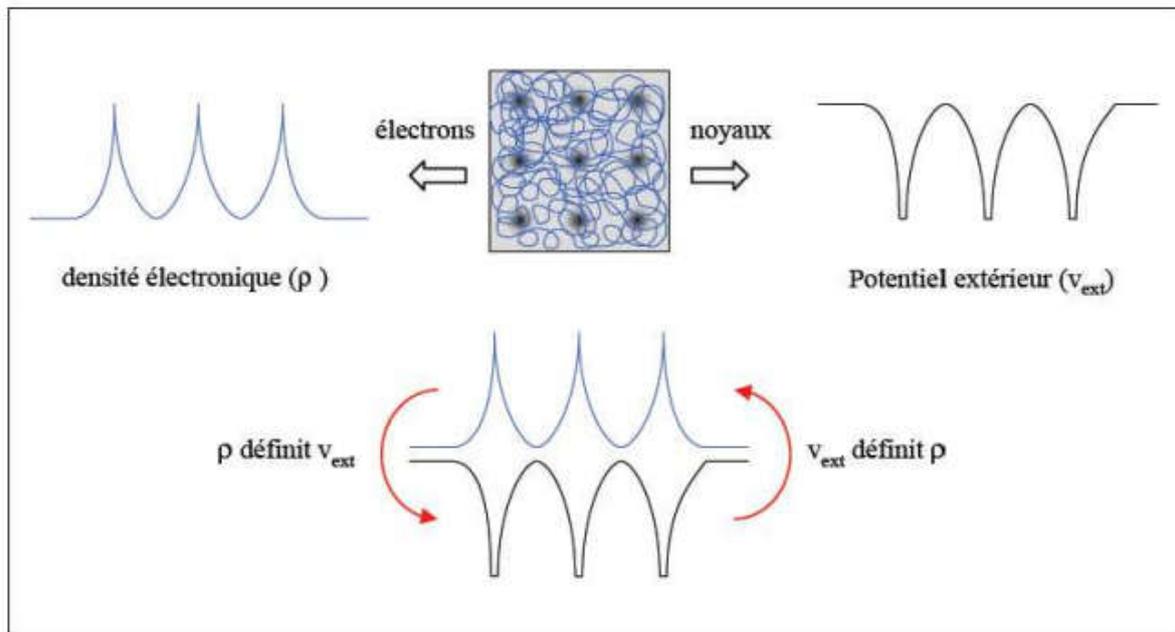


Figure II. 3: Premier théorème de Hohenberg et Kohn.

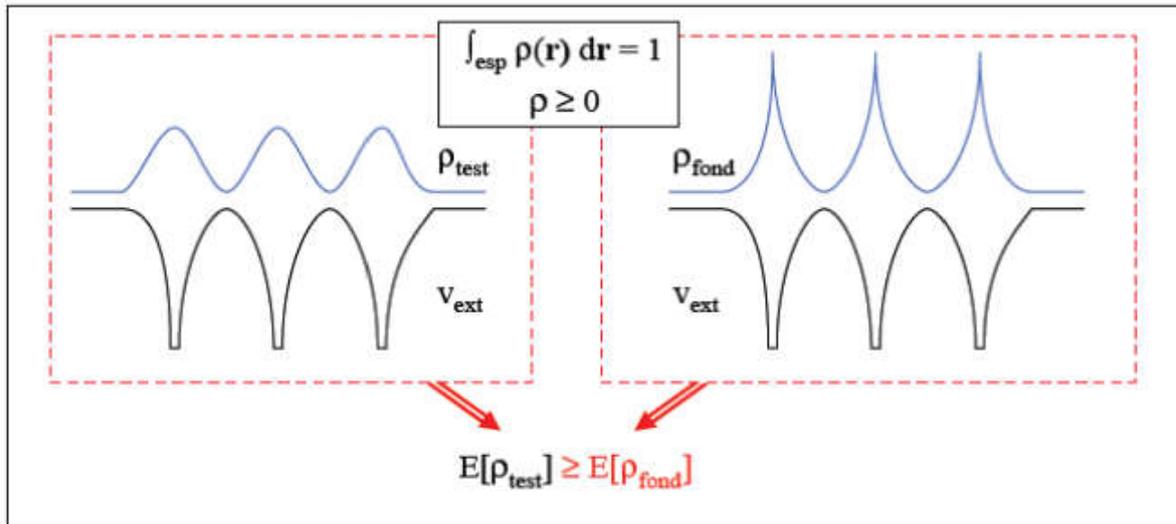


Figure II.4: Second théorème de Hohenberg et Kohn.

II.3.4. Equations de Kohn-Sham

Les deux théorèmes de Hohenberg et Kohn offrent donc un cadre théorique permettant d'envisager la résolution de l'équation de Schrödinger via la densité électronique comme variable principale. L'énergie d'un système de N électrons interagissant est donc une fonctionnelle de la densité et la recherche de l'énergie de l'état fondamental peut-être réalisée de manière itérative en se basant sur une loi variationnelle.

Au cours de ces différents traitements de l'énergie totale du système, nous avons donc introduit une nouvelle fonctionnelle, dite universelle du fait qu'elle ne dépend pas du système électronique, F_{HK} , la fonctionnelle de Hohenberg et Kohn. Comme nous l'avons vu précédemment, cette fonctionnelle regroupe deux termes ($T_{\text{él}}$ et $V_{\text{él-él}}$) eux-mêmes fonctionnelles de la densité. Seulement, leur expression analytique pour le système de N électrons interagissant est inconnue.

Kohn et Sham ^[07] ont envisagé ce problème sous un autre angle. De la même manière que l'expression exacte de l'énergie potentielle classique est connue (énergie de Hartree), ils ont pensé qu'il était primordial d'avoir une expression aussi précise que possible pour le terme d'énergie cinétique. Pour ce faire, ils ont introduit la notion de système fictif d'électrons sans interaction de même densité $\rho(\mathbf{r})$ que le système d'électrons en interaction. En se basant sur ce système de référence, il est alors possible de donner une expression exacte à l'énergie cinétique d'un système de N électrons non interagissant comme une fonctionnelle de la

Chapitre II : Méthode de calcul

densité $\rho(\mathbf{r})$. Cette correspondance entre systèmes d'électrons en interaction et sans interaction a, en réalité, de nombreuses conséquences :

- Passage d'une description basée sur la fonction d'onde à N électrons (Ψ) à N fonctions d'ondes à un électron (Φ_j).
- Détermination de la densité électronique à travers la sommation des $|\Phi_j|^2$ sur tous les états occupés au lieu de considérer l'intégrale de $|\Psi|^2$ sur toutes les variables de l'espace à l'exception d'une seule, définie par \mathbf{r} .
- L'énergie cinétique ($T_{\text{él}}$) et l'énergie potentielle ($V_{\text{él-él}}$) des N électrons en interaction sont toutes deux scindées en deux parties que nous pouvons dénommer classique et non-classique.

L'énergie cinétique classique ($T_{\text{él}}^{\text{ind}}$) provient du système de référence d'électrons indépendants et l'énergie coulombienne classique ($V_{\text{él-él}}^{\text{cla}}$) n'est autre que l'énergie de Hartree. Le reste - énergies cinétique et potentielle non-classiques - a été regroupé dans une quantité appelée énergie d'échange-corrélation, E_{xc} [08,09].

Une manière de définir cette nouvelle fonctionnelle est de dire qu'elle contient tout ce qui n'est pas connu de manière exacte :

$$E_{\text{xc}} = (T_{\text{él}} - T_{\text{él}}^{\text{ind}}) + (V_{\text{él-él}} - V_{\text{él-él}}^{\text{cla}}) = T_{\text{él}}^{\text{dep}} + V_{\text{él-él}}^{\text{ncla}} \quad \text{II.12}$$

- Ce terme d'échange-corrélation se retrouve au niveau de l'expression de la fonctionnelle universelle de Hohenberg et Kohn (F_{HK}). Nous passons donc d'une expression pour laquelle nous ne connaissons pas la forme mathématique des deux fonctionnelles $T_{\text{él}}[\rho]$ et $V_{\text{él-él}}[\rho]$ à une expression où les fonctionnelles $T_{\text{él}}^{\text{ind}}[\rho]$ et $V_{\text{él-él}}^{\text{cla}}[\rho]$ sont connues et où le terme E_{xc} représente ce qui n'est pas connu, c'est-à-dire l'énergie d'échange-corrélation.

Ce terme correspond précisément à ce qui nécessitera des approximations. A travers cette approche, Kohn et Sham ont donc transféré ce qui n'est pas connu dans le terme le plus petit, E_{xc} . De ce fait, l'erreur commise sera faite sur une petite contribution à l'énergie totale du système.

- L'énergie totale du système passe alors de contributions indépendantes (F_{HK}) et dépendantes du potentiel (V_{ext}), à la somme de l'énergie cinétique des particules indépendantes ($T_{\text{él}}^{\text{ind}}$) avec un terme dépendant du potentiel effectif.

Chapitre II : Méthode de calcul

- Ce potentiel effectif (V_{eff}) contient le potentiel externe (V_{ext}), la contribution classique à l'énergie potentielle des particules sans interaction et le potentiel d'échange-corrélation (V_{xc}) défini comme :

$$V_{\text{xc}} = \frac{\delta E_{\text{xc}}}{\delta \rho} \quad \text{II.13}$$

Le choix de Kohn et Sham de se référer à un système fictif de N électrons sans interaction implique la résolution de N équations de Schrödinger "mono électroniques". Cela nous amène à réécrire le problème sous la forme de trois équations indépendantes, les équations de Kohn Sham :

- La première donne la définition du potentiel effectif dans lequel baignent les électrons

$$\rho(\mathbf{r}) \rightarrow V_{\text{eff}}[\rho(\mathbf{r})] = V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + V_{\text{xc}}[\rho(\mathbf{r})] \quad \text{II.14}$$

- La seconde utilise ce potentiel effectif dans les N équations de Schrödinger mono électroniques dans le but d'obtenir les Φ_i :

$$V_{\text{eff}}(r) \rightarrow \left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{\text{eff}}(r) \right] \Phi_i(r) = \varepsilon_i \Phi_i(r) \quad \text{II.15}$$

- La troisième indique comment accéder à la densité à partir des N fonctions d'onde monoélectroniques :

$$\Phi_i(r) \rightarrow \rho(r) = \sum_{i=1}^n |\Phi_i(r)|^2 \quad \text{II.16}$$

Ces trois équations du fait de leur interdépendance doivent être résolues de manière auto cohérente.

II.4. Traitement de l'échange et de la corrélation

La théorie de la fonctionnelle de la densité appliquée dans le cadre de l'approche orbitale de Kohn et Sham demeure exacte dans son formalisme. Progressivement, la partie inconnue dans la fonctionnelle $E[\rho]$ a été réduite à une fonctionnelle universelle $F_{\text{HK}}[\rho]$ et finalement à une énergie d'échange et corrélation $E_{\text{xc}}[\rho]$. A ce stade, il est nécessaire d'approcher l'expression de cette fonctionnelle d'échange et corrélation, de sorte qu'elle offre une description aussi précise que possible du système.

Chapitre II : Méthode de calcul

II.4.1. Justification de l'approche de Hohenberg et Kohn

L'énergie d'échange-corrélation regroupe les termes cinétiques et électrostatiques non classiques ($T_{\text{él}}^{\text{dep}}$ et $V_{\text{él-él}}^{\text{ncla}}$). Par non-classique, il faut entendre la considération des corrélations entre les mouvements des électrons du fait de leur nature quantique. En effet, les électrons en tant que fermions (spin demi-entier) ont un comportement collectif régi par deux grands principes. D'une part, deux électrons de même état de spin ne peuvent se trouver dans une même région de l'espace : c'est le principe d'exclusion de Pauli - les électrons de même spin se repoussant. D'autre part, deux électrons de moments de spin opposés peuvent s'apparier et donc occuper la même région de l'espace. Ces interactions inter électroniques d'ordre purement quantiques, car gouvernées par le spin, doivent être prises en compte dans E_{xc} .

La partie échange rend compte du gain en énergie coulombienne dû au respect du principe de Pauli (exclusion entre deux électrons de même spin), tandis que la corrélation correspond au juste équilibre entre le gain en énergie coulombienne et le coût en énergie cinétique lorsque deux électrons de spins différents sont séparés.

Le choix de Kohn et Sham est d'autant plus judicieux car l'approximation est faite sur la plus petite contribution à l'énergie totale ^[10,11]. Dans le cas présent, il ne figure que l'échange dont l'effet dominant est dans E_{xc} . ($E_c \approx 10\% E_x$).

Une manière d'illustrer notre propos est de considérer qu'un électron en interaction avec le reste du système peut-être représenté comme accompagné d'un trou d'échange et de corrélation. Ce trou, de par sa forme, a pour particularité d'exclure la présence d'électrons de même spin dans la région définie par l'électron et également de définir la position la plus probable d'un électron de spin différent au voisinage de l'électron. Le trou d'échange-corrélation peut donc être subdivisé en trou de Fermi pour l'échange et en trou de Coulomb pour la corrélation. De manière imagée, la forme du trou peut être vue comme sphérique dans le cas d'une approche locale.

II.4.2. L'approximation de la densité locale (LDA)

L'approximation de la densité locale (Local Density Approximation LDA) repose sur l'hypothèse que les termes d'échange-corrélation ne dépendent que de la valeur locale de $\rho(\mathbf{r})$; C'est-à-dire qu'elle traite un système non homogène comme étant localement homogène.

L'énergie d'échange-corrélation s'exprime alors de la manière suivante :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] d^3 \vec{r} \quad \text{II.17}$$

Où $\varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})]$ représente l'énergie d'échange-corrélation d'un gaz d'électron uniforme.

Chapitre II : Méthode de calcul

Pour les systèmes magnétiques, la LDA doit être étendue à l'Approximation de la Densité Locale de Spin (LSDA : Local Spin Density Approximation), où l'énergie d'échange et de corrélation est une fonctionnelle des deux densités de spin haut et bas :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}] = \int \rho(\vec{r}) \mathcal{E}_{xc}^{LDA}[\rho_{\uparrow}(\vec{r}), \rho_{\downarrow}(\vec{r})] d^3\vec{r} \quad \text{II.18}$$

La LDA suppose que la fonctionnelle $\mathcal{E}_{xc}(r)$ est purement locale. Cette énergie est divisée en deux termes :

$$\mathcal{E}_{xc}(r) = \mathcal{E}_x(r) + \mathcal{E}_c(r) \quad \text{II.19}$$

\mathcal{E}_x Est l'énergie d'échange et \mathcal{E}_c est l'énergie de corrélation.

L'énergie d'échange pour un gaz d'électrons uniforme est donnée, en $\rho^{1/3}$ par la formule de Dirac-Fermi et définie, en unités atomiques comme suit :

$$\begin{cases} \mathcal{E}_x^{LDA}[\rho(r)] = -0.4581 / r_s \\ \rho = \left(\frac{4\pi r_s^3}{3} \right)^{-1} \end{cases} \quad \text{II.20}$$

Le terme de corrélation a été estimé en premier par Wigner par :

$$\mathcal{E}_x^{LDA}[\rho(r)] = \frac{0.44}{r_s + 7.8} \quad \text{II.21}$$

Par ailleurs, l'énergie de corrélation d'un gaz d'électrons libres a été modélisée par Ceperly et Alder ^[12], et a été donnée par Perdew et Zunger ^[13] par :

$$\begin{cases} \mathcal{E}_c^{LDA}[\rho(r)] = \frac{-0.1423}{1 + 1.0529\sqrt{r_s} + 0.3334r_s} & r_s \phi 1 & \text{II.22} \end{cases}$$

$$\begin{cases} \mathcal{E}_c^{LDA}[\rho(r)] = -0.048 + 0.0311 \ln r_s - 0.0116r_s + 0.002r_s \ln r_s & r_s \pi 1 & \text{II.23} \end{cases}$$

Il existe d'autres paramétrisations pour l'énergie de corrélation d'un gaz d'électrons homogène dont celles de Kohn et Sham ^[14], Hedin et Lundqvist ^[15] et Perdew et Wang ^[16].

Chapitre II : Méthode de calcul

II.4.3.L'approche LDA+U

La L(S) DA traite correctement les effets de la corrélation pour les systèmes avec une densité électronique presque homogène comme les métaux alcalins.

Cependant, il se trouve que la LDA échoue dans la description de certains oxydes des métaux de transition et de terre rares, autrement dit la LDA ne tient pas compte des fortes corrélations qui existe à l'intérieur des couches d et f de ce type de systèmes. , pour cette raison nous utilisons une méthode qui décrit correctement les systèmes fortement corrélés dans le cadre de la modification de la DFT. Par sa construction, cette méthode utilise les résultats de l'étude du modèle Hamiltonien type Hubbard où nous allons essayer de l'incorporer dans la fonctionnelle de la densité, le résultat est ce qui est appelé par la méthode (LDA+U).

II.4.4.L'approximation du gradient généralisé (GGA) :

Dans plusieurs cas, la LDA a donné des résultats fiables, mais dans d'autres, elle été moins exacte avec les résultats expérimentaux. La plupart des corrections qui ont été introduites à la LDA reposent sur l'idée consistant à tenir en compte les variations locales de la densité. Pour cette raison le gradient de la densité électronique a été introduit conduisant à l'approximation du gradient généralisé (GGA, generalized Gradient Approximations), dans laquelle l'énergie d'échange et de corrélation est exprimée en fonction de la densité électronique et de son gradient :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho] = \int \rho(r) f[\rho(r), \nabla \rho(r)] d^3r \quad \text{II.24}$$

$f[\rho(r), \nabla \rho(r)]$ Étant la fonction d'échange et de corrélation dépendante de la densité électronique et son gradient. Les para-métrisations utilisées pour la GGA sont différentes. Parmi elles celles de Perdew et al. (1992) ^[17], et Perdew et al. (1996) ^[18]. Il existe plusieurs versions de la GGA les plus utilisées sont celles de Perdew et Wang ^[19] et Perdew ^[20].

II. 5. Méthode des Ondes Planes Augmentées et Linéarisées

II.5.1. Introduction:

Il existe plusieurs méthodes de calculs des structures de bandes, qui sont classées en trois principaux types selon qu'ils nécessitent des résultats expérimentaux ou des données fondamentales :

- Les méthodes empiriques pour lesquelles les calculs nécessitent des résultats expérimentaux.
- Les méthodes semi-empiriques pour lesquelles les calculs nécessitent à la fois des résultats expérimentaux et des données fondamentales.
- Les méthodes ab-initio pour lesquelles les calculs nécessitent seulement les données fondamentales.

Ces dernières années, les chercheurs ont développé des méthodes basées sur des concepts théoriques appelées les méthodes de premier principe, parmi les quelles on peut citer trois groupes de méthodes pour la résolution de l'équation de Schrödinger basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) :

- Les méthodes basées sur une combinaison linéaire d'orbitales atomiques (LCAO) ^[23,24], utilisable, par exemple, pour les bandes «d» des métaux de transition.
- Les méthodes dérivées des ondes planes orthogonalisées (OPW) ^{[24],[25]} mieux adaptées aux bandes de conduction de caractère « s-p » des métaux simples.
- Les méthodes cellulaires du type ondes planes augmentées (APW) ^[26] et la méthode de la fonction de Green de Korringa, Kohn et Rostoker (KKR) ^{[27], [28]} applicables à une plus grande variété de matériaux.

Les méthodes linéarisées mises au point par Andersen ^[29] : Ondes planes augmentées linéarisées (LAPW) et orbitales «Muffin-Tin» linéarisées (LMTO), permettent de gagner plusieurs ordres de grandeur dans les temps de calcul.

II.5.2. La méthode des ondes planes augmentées et linéarisées

La méthode LAPW (Linearized Augmented Plane Wave) correspond à une amélioration de la méthode dite des ondes planes augmentées (APW) élaborée par Slater ^{[26], [30], [31]}. Rappelons en premier lieu les bases de la méthode APW.

Chapitre II : Méthode de calcul

II.5.2.1. La méthode des ondes planes augmentées (APW) :

Slater expose la méthode APW (Augmented Plane Wave) dans son article ^[29]. Il introduisit en 1937 des ondes planes augmentées (APW) comme des fonctions de base pour résoudre les équations à un électron, qui correspondent aujourd'hui aux équations de Kohn-Sham. Dans le schéma de l'APW, la cellule primitive est divisée en deux types de régions :

- Des sphères (MT) concentrées autour de tous les emplacements atomiques constitutifs et de rayons $R\alpha$.
- Une région interstitielle restante.

Au voisinage du noyau atomique, le potentiel et les fonctions d'onde sont de la forme « Muffin-Tin » (MT) présentant une symétrie sphérique à l'intérieur de la sphère MT de rayon $R\alpha$ et entre les atomes le potentiel et les fonctions d'onde peuvent être considérés comme étant lisses. En conséquence, les fonctions d'onde du cristal sont développées dans des bases différentes selon la région considérée (solutions radiales de l'équation de Schrödinger à l'intérieur de la sphère MT et ondes planes dans la région interstitielle **Figure II.5**).

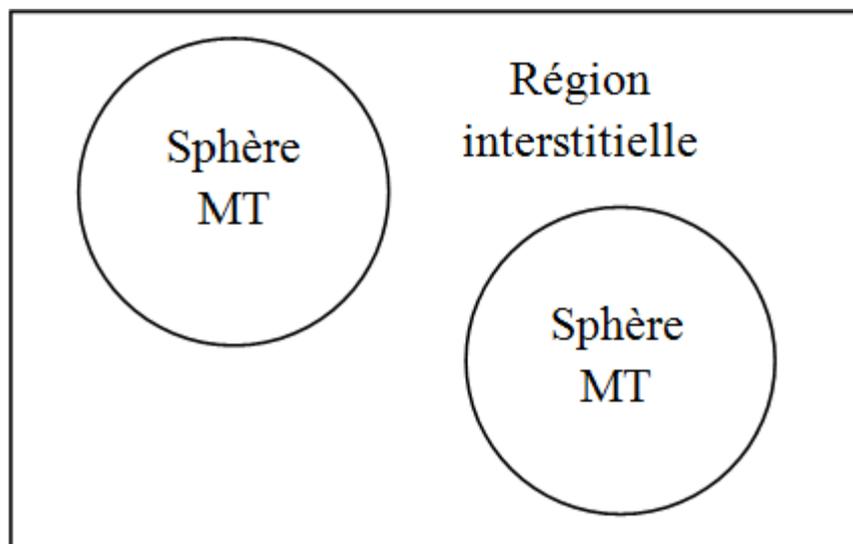


Figure II.5 : Potentiel « Muffin-Tin » (MT).

Chapitre II : Méthode de calcul

Ainsi la fonction d'onde est de la forme :

$$\varphi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+k)r} & r \in I \\ \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(r) & r \in S \end{cases} \quad \text{II.25}$$

Où $R\alpha$ est le rayon de la sphère MT, Ω le volume de la cellule, C_G et A_{lm} les coefficients du développement en harmoniques sphériques Y_{lm} .

La fonction $U_l(r)$ est une solution régulière de l'équation de Schrödinger pour la partie radiale qui s'écrit sous la forme :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} rU_l(r) = 0 \quad \text{II.26}$$

$V(r)$ représente le potentiel Muffin-Tin et E_l l'énergie de linéarisation. Les fonctions radiales définies par (II.26) sont orthogonales à tout état propre du cœur. Cette orthogonalité disparaît au limite de sphère^[29] comme le montre l'équation de Schrödinger suivante :

$$(E_2 - E_1)rU_1U_2 = U_2 \frac{d^2 rU_1}{dr^2} - U_1 \frac{d^2 rU_2}{dr^2} \quad \text{II.27}$$

Où U_1 et U_2 sont des solutions radiales pour les énergies E_1 et E_2 . Le recouvrement étant construit en utilisant l'équation (II.27) et en l'intégrant par parties.

Slater justifie le choix particulier de ces fonctions en notant que les ondes planes sont des solutions de l'équation de Schrödinger lorsque le potentiel est constant. Quant aux fonctions radiales, elles sont des solutions dans le cas d'un potentiel sphérique, lorsque E_l est une valeur propre. Cette approximation est très bonne pour les matériaux à structure cubique à faces centrées, et de moins en moins satisfaisante avec la diminution de la symétrie du matériau.

Pour assurer la continuité de la fonction $\varphi(r)$ à la surface de la sphère MT, les coefficients A_{lm} doivent être développés en fonction des coefficients C_G des ondes planes existantes dans les régions interstitielles. Ces coefficients sont ainsi exprimés par l'expression suivante :

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^l}{\Omega^{1/2} U_l(R_\alpha)} \sum_G C_G J_l(k + g | R_\alpha) Y_{lm}^*(k + G)$$

II.28

L'origine est prise au centre de la sphère, et les coefficients A_{lm} sont déterminés à partir de ceux des ondes planes C_G . Les paramètres d'énergie E_l sont appelés les coefficients variationnels de la méthode APW. Les fonctions individuelles, étiquetées par G deviennent ainsi compatibles avec les fonctions radiales dans les sphères, et on obtient alors des ondes planes augmentées (APW). Les fonctions APW sont des solutions de l'équation de Schrödinger dans les sphères, mais seulement pour l'énergie E_l . En conséquence, l'énergie E_l doit être égale à celle de la bande d'indice G . Ceci signifie que les bandes d'énergie (pour un point k) ne peuvent pas être obtenues par une simple diagonalisation, et qu'il est nécessaire de traiter le déterminant séculaire comme une fonction de l'énergie.

La méthode APW, ainsi construite, présente quelques difficultés liées à la fonction $U_l(R\alpha)$ qui apparaît au dénominateur de l'équation (II.28). En effet, suivant la valeur du paramètre E_l , la valeur de $U_l(R\alpha)$ peut devenir nulle à la surface de la sphère MT, entraînant une séparation des fonctions radiales par rapport aux fonctions d'onde plane. Afin de surmonter ce problème plusieurs modifications ont été apportées à la méthode APW, notamment celles proposées par Koelling ^[32] et par Andersen ^[29]. La modification consiste à représenter la fonction d'onde à l'intérieur des sphères par une combinaison linéaire des fonctions radiales $U_l(r)$ et de leurs dérivées par rapport à l'énergie $\dot{U}_l(r)$, donnant ainsi naissance à la méthode FP-LAPW.

II.5.2.2. Principe de la méthode LAPW

Dans la méthode LAPW, les fonctions de base dans les sphères MT sont des combinaisons linéaires des fonctions radiales $U_l(r)Y_{lm}(r)$ et de leurs dérivées $\dot{U}_l(r)Y_{lm}(r)$ par rapport à l'énergie. Les fonctions U_l sont définies comme dans la méthode APW et la fonction $\dot{U}_l(r)Y_{lm}(r)$ doit satisfaire la condition suivante :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r \dot{U}_l(r) = r U_l(r)$$

II.29

Chapitre II : Méthode de calcul

Les fonctions d'onde augmentées deviennent, ainsi, les fonctions de base (LAPW) de la méthode FP-LAPW :

$$\varphi(\mathbf{r}) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(\mathbf{G}+\mathbf{k})\cdot\mathbf{r}} & \mathbf{r} \in \text{I} \\ \sum_{lm} \left[A_{lm} U_l(r) + B_{lm} \dot{U}_l(r) \right] Y_{lm}(r) & \mathbf{r} \in \text{S} \end{cases} \quad \text{II.30}$$

Où les coefficients B_{lm} correspondent à la fonction $\dot{U}_l(r)$ et sont de même nature que les coefficients A_{lm} . Les fonctions LAPW sont des ondes planes uniquement dans les zones interstitielles comme dans la méthode APW. A l'intérieur des sphères, les fonctions LAPW sont mieux adaptées que les fonctions APW. En effet, si E_l diffère un peu de l'énergie de bande E , une combinaison linéaire reproduira mieux la fonction radiale que les fonctions APW constituées d'une seule fonction radiale. Par conséquent, la fonction U_l peut être développée en fonction de sa dérivée \dot{U} et de l'énergie E_l .

$$U_l(E, r) = U_l(E_l, r) + (E - E_l)\dot{U}_l(r) + O((E - E_l)^2) \quad \text{II.31}$$

Où $O((E - E_l)^2)$: représente l'erreur quadratique énergétique.

La méthode LAPW assure ainsi la continuité de la fonction d'onde à la surface de la sphère MT. Mais, avec cette procédure, les calculs perdent en précision, par rapport à la méthode APW, qui reproduit les fonctions d'onde très correctement, tandis que la méthode FP-LAPW entraîne une erreur sur les fonctions d'onde de l'ordre de $(E-E_l)^2$ et une autre sur les énergies de bandes de l'ordre de $(E-E_l)^4$. Malgré cet ordre d'erreur, les fonctions LAPW forment une bonne base qui permet, avec un seul E_l , d'obtenir toutes les bandes de valence dans une grande région d'énergie. Lorsque cela n'est pas possible, on peut généralement diviser en deux parties la fenêtre énergétique, ce qui est une grande simplification par rapport à la méthode APW. En général, si U_l est égale à zéro à la surface de la sphère, sa dérivée \dot{U}_l sera différente de zéro. Par conséquent, le problème de la continuité à la surface de la sphère MT ne se posera pas.

Chapitre II : Méthode de calcul

II.5.2.3. Développement en orbitales locales

Le but de la méthode LAPW est d'obtenir des énergies de bande précises au voisinage des énergies de linéarisation E_l [29]. Dans la plupart des matériaux, il suffit de choisir ces énergies au voisinage du centre des bandes. Ceci n'est pas toujours possible et il existe des matériaux pour lesquels le choix d'une seule valeur de E_l n'est pas suffisant pour calculer toutes les bandes d'énergie, c'est le cas pour les matériaux ayant des orbitales 4f [31],[32] et les métaux de transition [33],[34]. C'est le problème fondamental de l'état de semi-cœur qui est intermédiaire entre l'état de valence et celui du cœur. Pour pouvoir remédier à cette situation on a recours soit à l'usage des fenêtres d'énergies multiples, soit à l'utilisation d'un développement en orbitales locales.

II.5.2.3.1. La méthode LAPW+LO

Le développement de la méthode LAPW en orbitales locales consiste à modifier les orbitales de sa base pour éviter l'utilisation de plusieurs fenêtres, en utilisant une troisième catégorie de fonctions de base. Le principe est de traiter l'ensemble des bandes à partir d'une seule fenêtre d'énergie. Singh [30] a donné ces orbitales, notées « LO », sous forme d'une combinaison linéaire de deux fonctions radiales correspondant à deux énergies différentes et de la dérivée par rapport à l'énergie de l'une de ces fonctions:

$$\varphi(r) = \begin{cases} 0 & r \in I \\ \sum_{lm} \left[A_{lm} U_l(r, E_l) + B_{lm} \dot{U}_l(r, E_l) + C_{lm} U_l(r, E_l) \right] Y_{lm}(r) & r \in S \end{cases}$$

II.32

Où les coefficients C_{lm} sont de la même nature que les coefficients A_{lm} et B_{lm} définis précédemment.

Une orbitale locale est définie pour un l et un m donnés et également pour un atome donné (dans la cellule unitaire, tous les atomes sont pris en considération et non pas que les atomes inéquivalents). Ces orbitales locales peuvent également être utilisées au-delà du traitement des états de semi-cœur pour améliorer la base vis-à-vis des bandes de conduction. Cette amélioration de la méthode LAPW est à l'origine du succès de la méthode de linéarisation basée sur la méthode LAPW dans la mesure où elle permet d'étendre cette méthode originale à une catégorie de composés beaucoup plus large.

Chapitre II : Méthode de calcul

II.5.2.3.2. La méthode APW+lo

Le problème rencontré dans la méthode APW était la dépendance en énergie de l'ensemble des fonctions de base. Cette dépendance a pu être éliminée dans la méthode LAPW+LO mais au prix d'une base de taille plus importante, et de ce fait les méthodes APW et LAPW+LO acquièrent toutes deux une limitation importante.

Sjösted, Nordström et Singh ^[35] ont apporté une amélioration en réalisant une base qui combine les avantages de la méthode APW et ceux de la méthode LAPW+LO. Cette méthode est appelée « APW+lo » et correspond à une base indépendante de l'énergie (comme la méthode LAPW+LO) et qui ne requiert qu'une énergie de coupure d'ondes planes très faiblement supérieure à celle de nécessaire dans le cadre de la méthode APW. Elle consiste à utiliser une base APW standard mais en considérant $U_l(r)$ pour une énergie E_l fixée de manière à conserver l'avantage apporté par la linéarisation du problème aux valeurs propres.

Une base « APW+lo » est définie par l'association des deux types de fonctions d'onde suivants :

- Des ondes planes APW avec un ensemble d'énergies E_l fixées :

$$\varphi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+k) \cdot r} & r \in I \\ \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(r) & r \in S \end{cases} \quad \text{II.33}$$

- Des orbitales locales différentes de celles de la méthode LAPW+LO définies par :

$$\varphi(r) = \begin{cases} 0 & r \in I \\ \sum_{lm} \left[A_{lm} U_l(r, E_l) + B_{lm} \dot{U}_l(r, E_l) \right] Y_{lm}(r) & r \in S \end{cases} \quad \text{II.34}$$

Dans un calcul, une base mixte LAPW et APW+lo peut être employée pour des atomes différents et même pour des valeurs différentes du nombre l . En général, on décrit les orbitales qui convergent plus lentement avec le nombre des ondes planes (comme les états 3d des métaux de transition), ou bien les atomes ayant une petite taille de sphère avec la base APW+lo et le reste avec une base LAPW ^[36].

II.5.3. Le concept de la méthode FP-LAPW:

Dans la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (Full Potential Linearized Augmented Plane Waves : FP-LAPW) [37] aucune approximation n'est faite sur la forme du potentiel (figure : II.6) ni sur la densité de charge. Ils sont plutôt développés en des harmoniques sphériques du réseau à l'intérieur de chaque sphère atomique, et en des séries de Fourier dans les régions interstitielles. Ce qui est à l'origine du nom « Full-Potential ». Cette méthode assure donc la continuité du potentiel à la surface de la sphère MT et le développe sous la forme suivante :

$$V(r) = \begin{cases} \sum_K V_K e^{iKr} & r \in I \\ \sum_{lm} V_{lm} Y_{lm}(r) & r \in S \end{cases} \quad \text{II.35}$$

De la même manière, la densité de charge est développée sous la forme :

$$\rho(r) = \begin{cases} \sum_K \rho_K e^{iKr} & r \in I \\ \sum_{lm} Y_{lm}(r) & r \in S \end{cases} \quad \text{II.36}$$

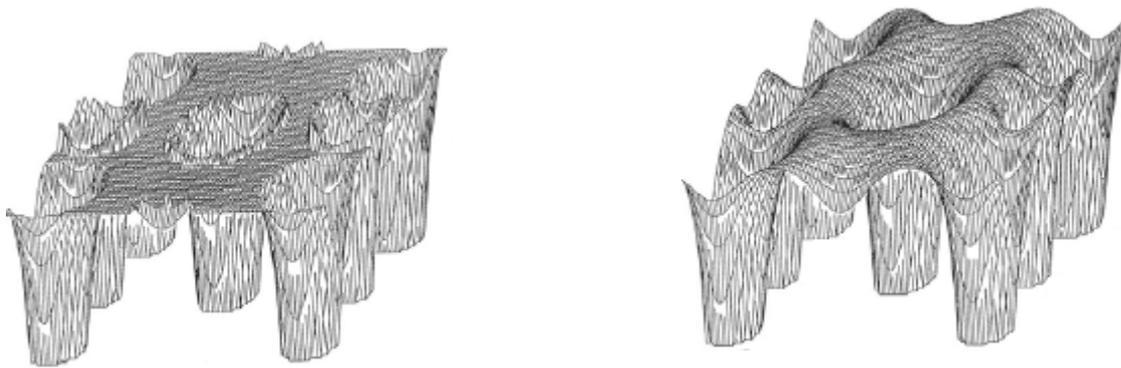


Figure II.6 : (a)- Potentiel muffin-tin. (b)- Potentiel complet.

II.6. Le code Wien2k :

La méthode FP-LAPW a été implémentée dans le code WIEN, un ensemble de programmes élaborés par Blaha, Schwarz et leurs collaborateurs ^[38]. Ce code a permis de traiter avec succès les systèmes supraconducteurs à hautes températures ^[39], les minéraux ^[40], les surfaces des métaux de transition ^[41], les oxydes non ferromagnétiques ^[42], les molécules ainsi que le gradient du champ électrique ^[43].

Il existe plusieurs versions du code WIEN dont le WIEN97 ^[44], qui a été par la suite amélioré pour donner le WIEN2k ^[45]. L'organigramme de celui-ci est représenté schématiquement dans la (Figure II.7). Les différents programmes indépendants que comprend le code WIEN sont liés par le C-SHELL SCRIPT. Ils peuvent être exécutés en utilisant soit une architecture séquentielle ou parallèle. La procédure de calcul passe par trois étapes:

II.6.1. L'initialisation

Elle consiste à construire la configuration spatiale (géométrie), les opérations de symétrie, les densités de départ, le nombre de points spéciaux nécessaires à l'intégration dans la zone irréductible de Brillouin...etc. Toutes ces opérations sont effectuées grâce à une série de programmes auxiliaires qui génèrent :

NN: Un sous-programme permettant de vérifier les distances entre plus proches voisins et les positions équivalentes (le non chevauchement des sphères) ainsi que de déterminer le rayon atomique de la sphère.

LSTART: Permet de générer les densités atomiques ; il détermine aussi comment les différentes orbitales atomiques sont traitées dans le calcul de la structure de bande.

SYMMETRY: il permet de générer les opérations de symétrie du groupe spatial et de déterminer le groupe ponctuel des sites atomiques individuels.

KGEN: il génère le nombre de points k dans la zone de Brillouin.

DSART : il génère une densité de départ pour le cycle auto-cohérent (le cycle SCF) par la superposition des densités atomiques générées dans LSTART.

Chapitre II : Méthode de calcul

II.6.2. Calcul auto-cohérent (self-consistent)

Dans cette étape, les énergies et la densité électronique de l'état fondamental sont calculées selon un critère de convergence (énergie, densité de charge, force). Les sous programmes utilisés sont :

LAPW0: génère le potentiel de Poisson pour le calcul de la densité.

LAPW1: Permet de calculer les bandes de valence, les valeurs propres et les vecteurs propres.

LAPW2: Calcule les densités de valence pour les vecteurs propres.

LCORE: Calcule les états et les densités de cœur.

MIXER: Effectue le mélange des densités d'entrée et de sortie (de départ, de valence et de cœur).

II.6.3. Détermination des propriétés

Une fois le calcul auto-cohérent achevé, les propriétés de l'état fondamental (densité de charges, structure de bandes, propriétés optiques... etc.) sont alors déterminées.

Chapitre II : Méthode de calcul

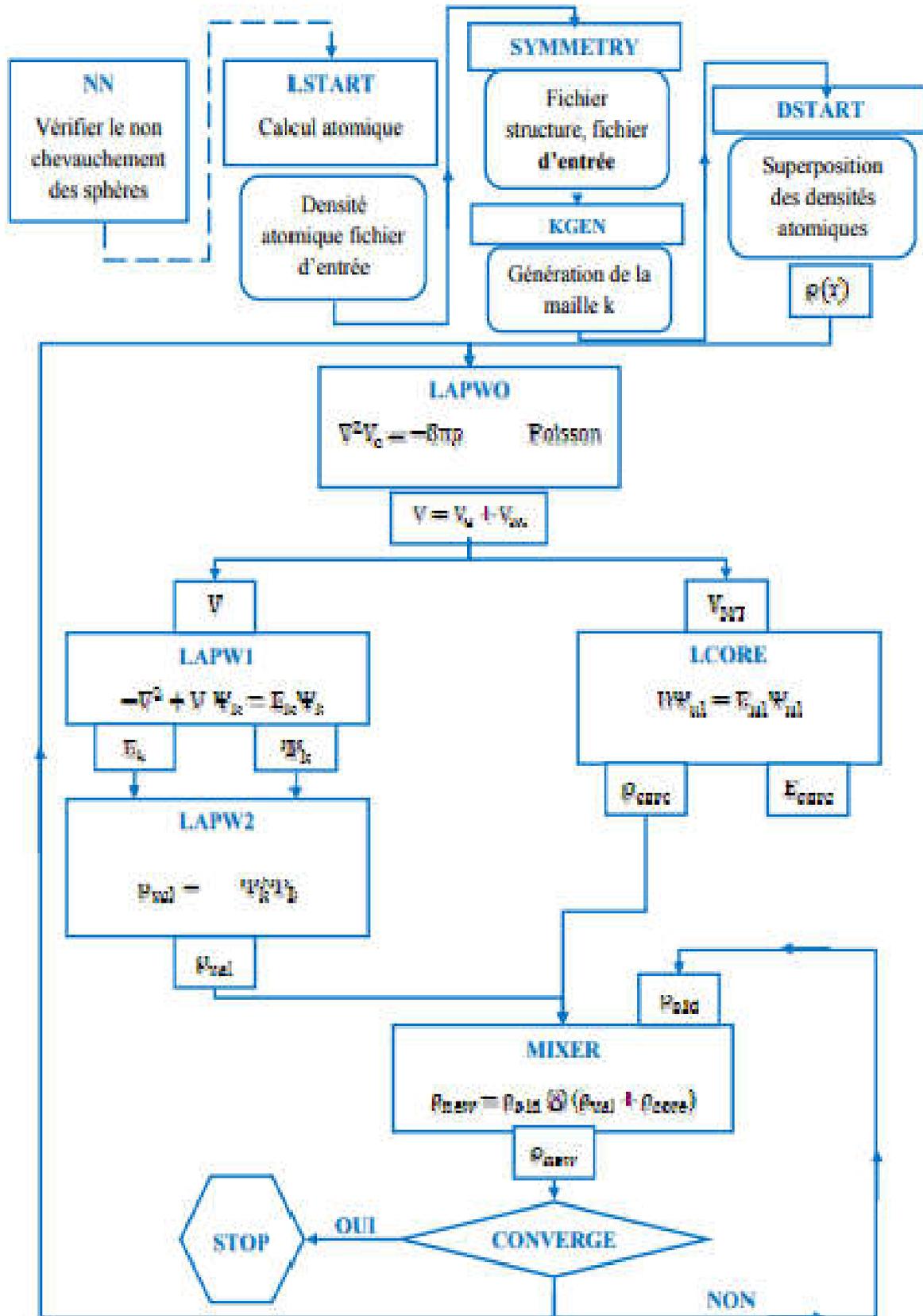


Figure II.7: L'organigramme de la méthode FP-LAPW (code

Chapitre II : Méthode de calcul

Référence

- [01]. (en) E. Schrödinger, « An Undulatory Theory of the Mechanics of Atoms and Molecules », Phys. Rev., vol. 28, n o 6, 1926, p. 1049- 1070 (DOI 10.1103/PhysRev.28.1049)
- [02]. (fr) Il s'agit ici de l'équation de Schrödinger indépendante du temps.
- [03]. w.koch ,M.C.Holthausen , « A chemist's guide to density functional theory»,wiley vch ,weinheim,ISBN 3-527-29918-1(2000).
- [04].P. Hohenberg et W. Kohn, Phys. Rev. B 136, 864 (1964).
- [05].M. Levy, Proc. Natl. Acad. Sci. 76, 6062 (1979).
- [06].M. Levy, Phys. Rev. A 26, 1200 (1982).
- [07]. W. Kohn et L. J. Sham, Phys. Rev. A 137, 1697 (1965).
- [08]. J. Harris et R. O. Jones, J. Phys. F 4, 1170 (1974).
- [09]. O. Gunnarson et B. I. Lundqvist, Phys. Rev. B 13, 4274 (1976).
- [10]. C. O. Almbladh et A. C. Pedroza, Phys. Rev. A 29, 2322 (1984).
- [11]. A. Savin, H. Stoll, et H. Preuss, Theor. Chim. Acta. 70, 407 (1986).
- [12]. D. M. Ceperly and B. J. Alder, Phys. Rev. Lett. 45, 566 (1980).
- [13]. J. P. Perdew and A. Zunger, Phys. Rev. B 23, 5048 (1981).
- [14]. W. Kohn, L. J. Sham, Phys. Rev., A140 1133(1965).
- [15]. L. Hedin and B. Lundqvist, J. Phys. C 4, 2064 (1971).
- [16]. J. P. Perdew and Y. Wang, Phys. Rev. B 45, 13244 (1992).
- [17]. J. P. Perdew , J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pedreson, D. J. Singh and C. Fiolhais, Phys. Rev. B 46, 6671 (1992).
- [18]. J. P. Perdew, S. Burke and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 77, 3865 (1996).
- [19]. J. P. Perdew and Y. Wang, Phys. Rev. B 33, 8800 (1986).
- [20]. J. P. Perdew in 'Electronic Structure of Solids', Academie Verlag, Berlin, 11(1991).
- [21]. w.khoch, M.C.Holthausen, " A chemist's guide to density functional théory",wiley vch,weinheim,isbn 3-527-29918-1(2000).
- [22]. X.blase,DFT-les fondamentals ,ecole SEMAT(2000).
- [23] F. Bloch, Z. Phys. 52, 555(1928).
- [24] J.C. Slater, « Quantum Theory of Molecules and Solids », V2, Ch. 8 (1965).

Chapitre II : Méthode de calcul

- [25] C. Herring, Phys. Rev. 57, 1169 (1940).
- [26] J.C. Slater, Phys. Rev. 51, 846 (1937).
- [27] J. Korryinga, Physica 13, 392 (1947).
- [28] F.S. Ham, B. Segall, Phys. Rev. 124, 1786 (1961).
- [29] O.K. Andersen, Phys. Rev. B 12, 3060 (1975).
- [30] D. Singh, Phys. Rev. B 43, 6388 (1991).
- [31] D. J. Singh, Phys. Rev. B 44, 7451 (1991).
- [32] S. Goedecker and K. Maschke, Phys. Rev. B 42, 8858 (1990).
- [33] D. J. Singh and H. Krakauer, Phys. Rev. B 43, 1441 (1991).
- [34] D. J. Singh, K. Schwarz and P. Blaha, Phys. Rev. B 46, 5849 (1992).
- [35] E. Sjösted, L. Nordström and D. J. Singh, Solid State Commun. 114, 15 (2000).
- [36] G.H.K. Madsen, P. Blaha, K. Schwarz, E. Sjösted and L. Nordström, Phys. Rev. B. 64, 195134 (2001).
- [37] D. R Hamann, Phys. Rev. Lett. 212, 662 (1979).
- [38] P. Blaha, K. Schwarz and R. Augustyn, Computer Code WIEN93, Technical University, Vienna, (1993).
- [39] K. Schwarz, C. Ambrosch-Draxl and P. Blaha, Phys. Rev. B 42, 2051 (1990).
- [40] B. Winkler, P. Blaha and K. Schwarz, Am. Mineralogist, 81, 545 (1996). [41] B. Kohler, P. Ruggerone, S. Wilke and M. Scheffler, Phys. Rev. Lett, 74, 1387 (1995).
- [42] X. G. Wang, W. Weiss, Sh. K. Shaikhutdinov, M. Ritter, M. Petersen, F. Wagner, R. Schlögl and M. Scheffler, Phys. Rev. Lett, 81, 1038 (1998).
- [43] P. Dufek, P. Blaha and K. Schwarz, Phys. Rev. Lett, 75, 3545 (1995).
- [44] P. Blaha, K. Schwarz, P. Dufek and J. Luitz, WIEN97, Technical University, Vienna, (1997).
- [45] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka and J. Luitz, WIEN2k, K. Schwarz, Techn.University at Wien, Austria, ISBN 3 - 9501031-1-2 (2001).
- [46] M. Cyrot and D. Pavuna, World-Scientific, (1992).

Chapitre III

Résultats & discussions

Chapitre III. Résultats & discussions

III. Résultats & discussions

L'objectif principal de ce mémoire est de reproduire le bon état fondamental du composé PrFeAsO afin de calculer ses propriétés électroniques et magnétiques, telles que la structure de bandes, la densité d'états, et la surface de Fermi. Puis nous comparons les résultats de ce composé afin de mieux comprendre l'influence du Presyodime sur le mécanisme de la supraconductivité à la présence et suppression du magnétisme.

III. 1. Structure cristallographique

À basse température, le composé PrFeAsO se cristallise dans la structure tétragonale d'un prototype " ZrCuSiAs "^[1] avec un groupe de symétrie $P4/nmm$ ($=129$). Cette structure est constituée des couches de Fe-As et Pr-O arrangées alternativement suivant l'axe c , telle que présenté dans la Figure.III.1.

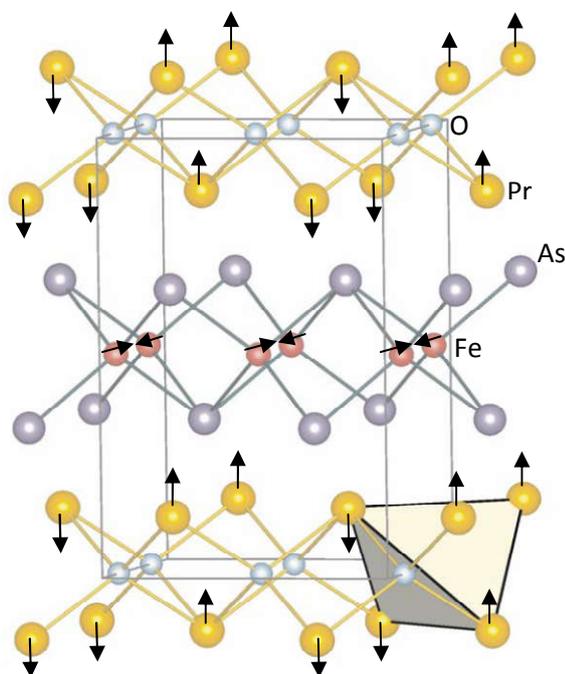


Figure.III.1 : la structure cristalline type ZrCuSiAs de PrFeAsO ^[2, 3]

La structure cristalline est donc relativement simple, elle comporte huit atomes dans la cellule unitaire et deux paramètres internes dans les positions des atomes du Fe et Pr. Dans cet environnement, les atomes de Fer sont liés par quatre atomes d'arséniure As dans une géométrie tétraédrique distordue, deux différents angles de liaison As-Fe-As étant observés à l'aide de diffraction des rayons X ^[1, 4]. De plus, les atomes du Pr sont entourés par quatre atomes d'Arséniure et de quatre atomes d'oxygène dans un anti-prisme carré déformée, tandis que les atomes d'oxygène ont quatre voisins d'atome Pr disposés dans un tétraèdre.

Chapitre III. Résultats & discussions

Les positions atomiques des 8 atomes de base sont listées dans le tableau III.1.

Tableau III.1 – Les position atomiques de la structure tétragonale de type 1111 .^[15 16]

Atome	Wickoff	Coordonnées réduites
O	2a	(0.75, 0.25, 0.00), (0.25, 0.75, 0.00)
Fe	2b	(0.75, 0.25, 0.50), (0.25, 0.75, 0.50)
As	2c	(0.25, 0.25, 0.65378), (0.75, 0.75, $\frac{1}{2}+Z_{As}$)
Pr	2c	(0.25, 0.25, 0.13720), (0.75, 0.75, $\frac{1}{2}+Z_R$)

III. 2. Détail de calcul

Dans notre calcul nous avons utilisé une méthode *ab-initio* qui est la méthode des ondes planes augmentée linéarisées à potentiel total FP-L/APW+*lo*^[5] basée sur la DFT^[6]. Nous avons effectué un calcul scalaire semi-relativiste (le couplage spin-orbite n'est pas pris en considération). Dans un premier temps, le potentiel d'échange et de corrélation a été traité par l'approximation LDA^[7] et nous avons utilisé l'approche LDA+*U*^[8] pour décrire la répulsion électron-électron associée à la bande 4*f* partiellement rempli de l'ion terre rare Pr.

Il est important de signaler que cette simulation est faite dans le cadre du code Wien2*k* qui est basé sur la méthode FP-LAPW+*lo*. Dans cette méthode, les fonctions de base sont développées en des combinaisons de fonctions harmoniques sphériques à l'intérieur des sphères non chevauchées entourant les sites atomiques (sphères muffin-tin), et en séries de Fourier dans la région interstitielle.

Nos calculs sont basés sur un choix judicieux des différents paramètres d'entrés tels que les rayons muffin-tin, les points spéciaux dans la zone irréductible de Brillouin (*k*-points), l'énergie cutt-off des ondes plane de la région interstitielle (RMT*KMAX)..., pour atteindre un certain degré de convergence. Ces paramètres sont illustrés dans le **Tableau III.2**.

Détail de calculs		
RMT	Pr Fe As O	2.5 2.0 2.0 1.5
R_{mt}*K_{max}	RFeAsO	7
K points	PrFeAsO (AFM)	6*6*6=112
Configuration électronique	R : coeur /valence Fe: coeur /valence As : coeur /valence O : coeur /valence	[Xe] 6s ² 4f ³ [Ar] 3d ⁶ 4s ² [Ar]/ 3d ¹⁰ 4s ² 4p ³ [He]/ 2s ² 2p ⁴

III. 3. Stabilité magnétique du composé PrFeAsO

Plusieurs types d'ordres magnétiques ont été postulés pour décrire l'état fondamental. Notamment, l'ordre paramagnétique "PM", l'ordre ferromagnétique "FM", l'ordre antiferromagnétique Checkerboard (Néel) "AFM_ch" ou AFM1 et l'ordre antiferromagnétique Stripe "AFM_st". Ces ordres sont illustrés dans la figure III.2.

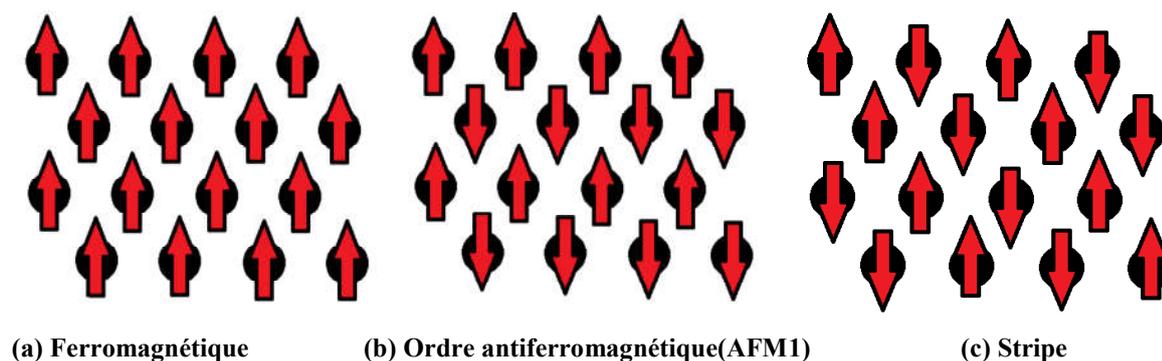


Figure III.2: La représentation schématique de l'arrangement de spin de l'élément Fe dans les états : (a) FM, (b) AFM_ch, (c) AFM_st du composés $RFeAsO$ [9].

Dans notre cas, le composé PrFeAsO contient deux éléments magnétiques le Fer et le Praséodyme. Plusieurs ordres de spin peuvent avoir lieu tels que les configurations NM, FM et AFM de l'atome de Praséodyme et les configurations NM, FM, AFM_stripe et AFM_checkerboard de l'atome de Fer.

Les phases magnétiques nécessitent le doublement de la cellule tétragonale afin de pouvoir représenter l'ordre d'aimantation dans la cellule primitive. Il est techniquement possible de reproduire l'état paramagnétique, ferromagnétique ou antiferromagnétique avec une cellule unitaire normale, tandis qu'il faut une cellule unitaire doublée pour reproduire de l'antiferromagnétisme Stripes "AFM_st" et l'antiferromagnétisme Checkerboard "AFM_ch".

La Figure III.3 présente les différents ordres de spin dans ce cas.

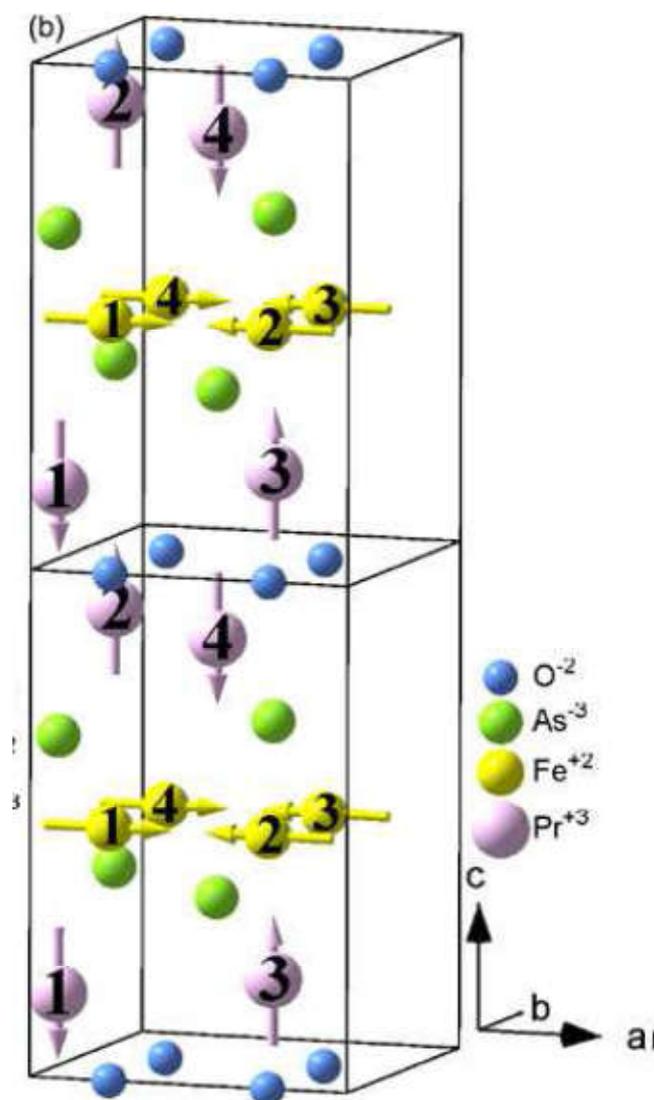


Figure III.3 : L'ordre de spin dans la maille élémentaire pour le Fe et le Pr

III. 3. 1. Les propriétés structurales

La compréhension profonde de la structure électronique des pnictures exige l'étude et la connaissance parfaite du milieu physique qui est le siège du déplacement des porteurs de charge, c'est-à-dire connaître la façon sous laquelle les atomes sont placés et disposés. A ce moment, la connaissance des propriétés structurales des matériaux est d'importance capitale dans les calculs pour la prédiction et la compréhension de leurs différentes propriétés physiques de point de vue microscopique.

L'étude des propriétés structurales est essentielle pour déterminer les propriétés structurales d'un matériau, à savoir son paramètre de maille a et c son module de compressibilité B et sa dérivée B' , elle permet également de prédire la phase la plus stable du matériau à travers les valeurs des énergies à l'état d'équilibre.

Chapitre III. Résultats & discussions

La structure ZrCuSiAs est caractérisée par les deux paramètres de réseaux a , c et les deux paramètres internes z_{R} , z_{As} pour former la géométrie de cette structure. Nous avons d'abord choisi des paramètres de maille et des paramètres internes expérimentaux ^[2, 13] pour lancer nos calculs. Nous avons donc exécuté des optimisations structurales détaillées en réduisant au minimum toute l'énergie.

Nos résultats des constantes de réseau calculées a et c , modules de compressibilités et les paramètres internes optimisés avec la LDA et LDA+ U sont rapportés dans le tableau III.3.

Tableau III.3 : Les paramètres de réseau d'équilibre (a , c and c/a), paramètres interne z , modules de compressibilité B des systèmes RFeAsO.

PrFeAsO	$a(\text{Å}^0)$	$c(\text{Å}^0)$	c/a	Z_{Pr}	Z_{As}	B
LDA _a	3.884	8.237	2.120	0.152	0.635	167.49
LDA+ U _a	3.970	8.496	2.140	0.151	0.633	173.08
Exp ^[1, 3]	3.980	8.595	2.159	0.145	0.642	-

_a Notre calcul

A partir du tableau III.3, on remarque que les paramètres du réseau a obtenus par la LDA sont sous estimés d'environ 2.40%, et les constantes de réseau c d'environ 4.16% pour le composé PrFeAsO par rapport à ceux trouvés expérimentalement ^[1, 3, 4, 12].

L'utilisation de la LDA+ U améliore les paramètres de mailles, en comparant avec la LDA.

On conclusion, nous avons remarqué que l'approximation LDA est impuissante pour décrire ces matériaux fortement corrélés car certaines propriétés d'équilibre sont parfois mal reproduites. Pour surmonter ce problème, nous recommandons d'utiliser d'autres fonctionnelles semi-locales ou bien non-local telles que l'Hybrid ou la DFT+ U pour performer une bonne relaxation géométrique.

Il est clair que, les paramètres structuraux sont bien reproduits avec un traitement localisé des électrons f , nous trouvons un volume d'équilibre en accord avec la valeur expérimentale. Le principal effet de la correction d'Hubbard est d'empêcher la participation des électrons $4f$ à la liaison : les états $4f$ sont repoussés du niveau de Fermi vers des énergies plus basses ou/et hautes. Donc la LSDA+ U présente des meilleurs résultats en comparant avec les données expérimentales.

Chapitre III. Résultats & discussions

Cependant, l'étude des propriétés électroniques de cette famille des supraconducteurs nécessite par fois une utilisation des paramètres expérimentaux, afin d'assurer une bonne description de la structure de bande.

III. 4. Etude du magnétisme dans les pnictures de Fer

Cette partie est consacrée à l'étude de la structure électronique et des propriétés magnétiques du composé PrFeAsO. Nous présentons tout d'abord un état de l'art des travaux théoriques puis nous décrivons notre étude en discutant nos résultats des structures de bandes et des densités d'états obtenues à l'aide d'un calcul *ab initio* dans leurs phases magnétiques d'équilibre pour donner preuve au phénomène de magnétisme ensuite nous essayerons d'assurer des comparaisons pour confirmer tous ces résultats.

III. 4. 1. Etat de l'art

Les propriétés des pnictures de Fer dont notamment les propriétés magnétiques et la supraconductivité dépendent de manière cruciale de la présence des orbitales $3d$ au niveau de Fermi. L'étude de la supraconductivité a déjà une longue histoire. De nombreuses études théoriques basées sur la théorie de la densité fonctionnelle, ont examiné notre système. Cependant, une infinité de travaux expérimentaux sur les pnictures de fer à base de terres rares ont été menés notamment le Praséodyme.

III. 4. 2. La structure électronique des pnictures de Fer

A l'aide de la théorie de la fonctionnelle densité, on calcule les propriétés électroniques et magnétiques de notre composé PrFeAsO antiferromagnétique de type stripe dans la structure tétragonale en utilisant l'approximation LDA+ U pour le potentiel d'échange corrélation pour ses résultats mieux adaptés à l'expérimental comme c'est démontré auparavant.

L'approximation LDA+ U , diffère de la LDA par une correction de type Hubbard pour prendre en compte la corrélation forte des électrons de la couche $4f$ de l'élément terre rare.

Rappelons que le potentiel de correction est pris pour 7,6 eV d'après des données expérimentales associées au PrFeAsO. [17, 18]

Les bandes d'énergie donnent les énergies possibles d'un électron en fonction du vecteur d'onde. Ces bandes sont donc représentées dans l'espace réciproque, et pour simplifier, seules les directions de plus hautes symétries dans la première zone de Brillouin sont traitées. La première zone de Brillouin est illustrée dans la Figure III.4.

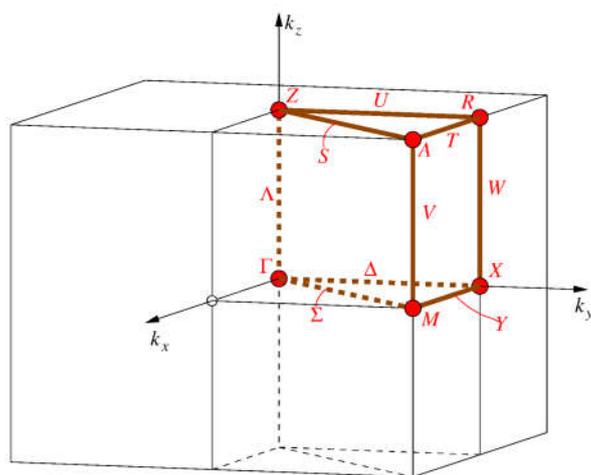


Figure. III.4 : la première zone de Brillouin de la maille primitive Tétraogonale

Les propriétés électroniques des pnictures de Fer (Stripe-AFM PrFeAsO) calculées avec les paramètres de maille de l'état fondamental sont représentées et discutées dans ce qui suit. Dans tous nos calculs, les énergies sont rapportées au niveau de Fermi E_F .

III. 4. 3. Le composé antiferromagnétique PrFeAsO

Dans une première étape et pour comprendre les propriétés électroniques et magnétiques du composé PrFeAsO, les calculs de la structure électronique sont réalisés. Nous notons que les présents calculs ont été effectués en utilisant les deux approches LDA et LDA+ U .

Comme mentionné ci-dessus, la LDA a rencontré plusieurs problèmes en décrivant le magnétisme du métal de terre rare. Alors, beaucoup de questions se posent sur la nature et le rôle des corrélations électroniques dans ces matériaux. La Figure III. 5 présente la structure de bande le long des points de haute symétrie dans la première zone de Brillouin du composé PrFeAsO en utilisant les deux approches.

Nous constatons que la LDA donne les états localisés f -Pr à l'énergie de Fermi, donnant lieu à une forte dégénérescence. Nous observons que l'effet du champ cristallin sur les bandes $4f$ -Pr dans le cas de la LDA est assez faible et en fait, difficiles à identifier l'hybridation.

A partir de la LDA+ U , les bandes $4f$ sont encore très plates mais elles sont divisées en plusieurs niveaux énergétiques sous l'effet du champ cristallin et de l'interaction coulombienne U . Les bandes de s -As se situent aux plus basses énergies de la bande de valence. Des bandes très plates qui proviennent des électrons $4f$ -Pr occupent les régions entre -6.0 eV et -4.0 eV et entre 0 eV et 3.0 eV pour les spins majoritaires et la région entre 8.0 eV

Chapitre III. Résultats & discussions

pour les spins minoritaires. La caractéristique importante de la structure de bande près de niveau de Fermi E_F est localisée : le caractère d -Fe s'hybride avec les bandes p -As.

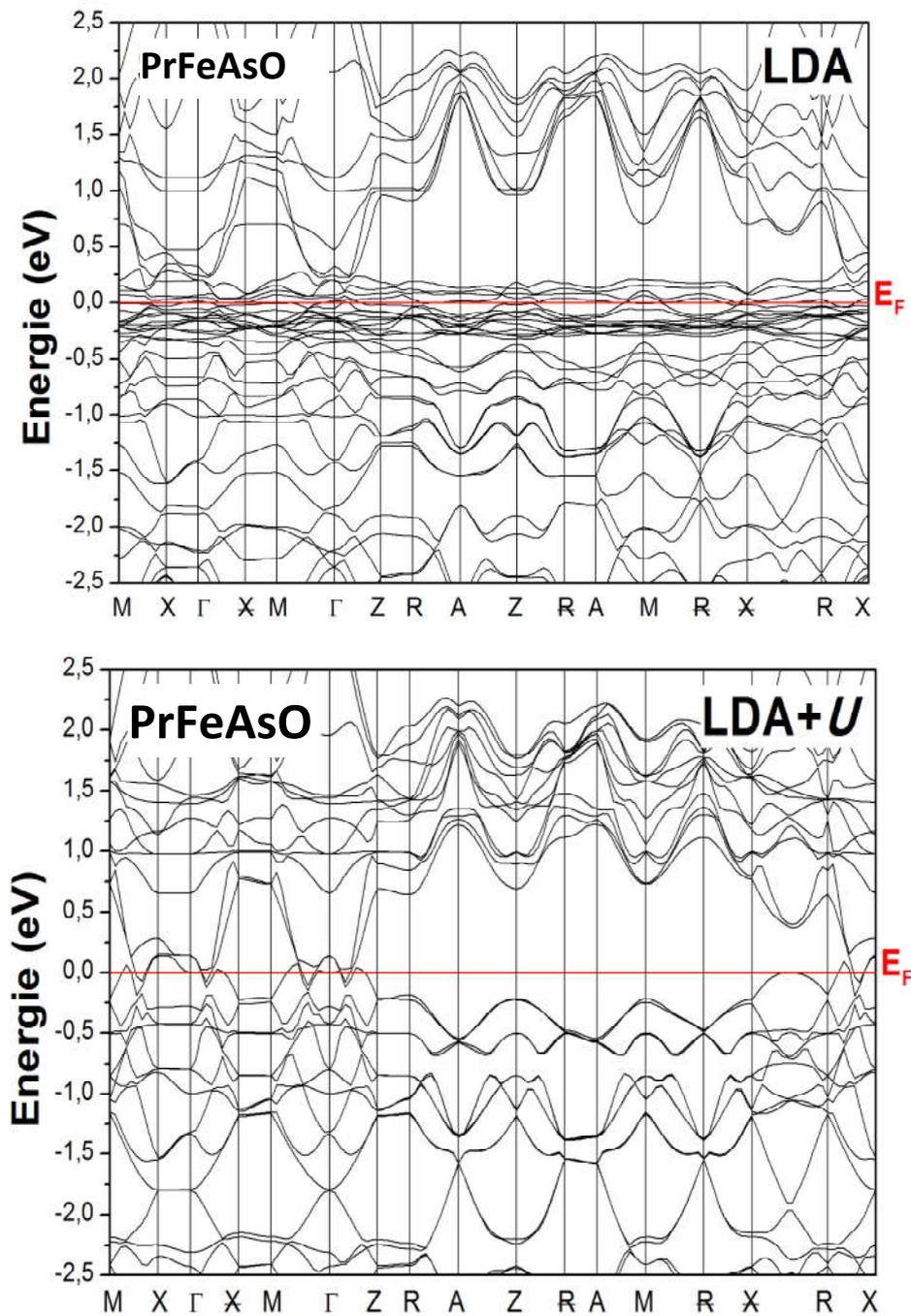


Figure III.5 Structures de bandes du composé antiferromagnétique PrFeAsO dans la structure tétragonale, calculées avec la fonctionnelle LDA et LDA+ U .

Chapitre III. Résultats & discussions

La densité d'états totale et partielle du composé PrFeAsO est présentée dans la figure (Figure III. 6). Il est clair que les états, qui sont approximativement situés entre -2,0 eV et le 2eV, proviennent des états d -Fe et de p -As. Les états liants, comme ils sont représentés dans cette figure, sont largement dominés par s - p -O, s - p -As, d -Fe et f -Pr, tandis que les états anti liants sont dominés par les états d - f -Pr et d -Fe. En dessous du niveau de Fermi, les pics d Fe et de p -As montrent des signes de forte hybridation, alors que les autres contributions sont faibles.

La localisation des orbitales f de part et d'autre du niveau de Fermi qui sont subdivisées en cinq niveaux énergétiques occupent la région située entre -4 eV et 5 eV.

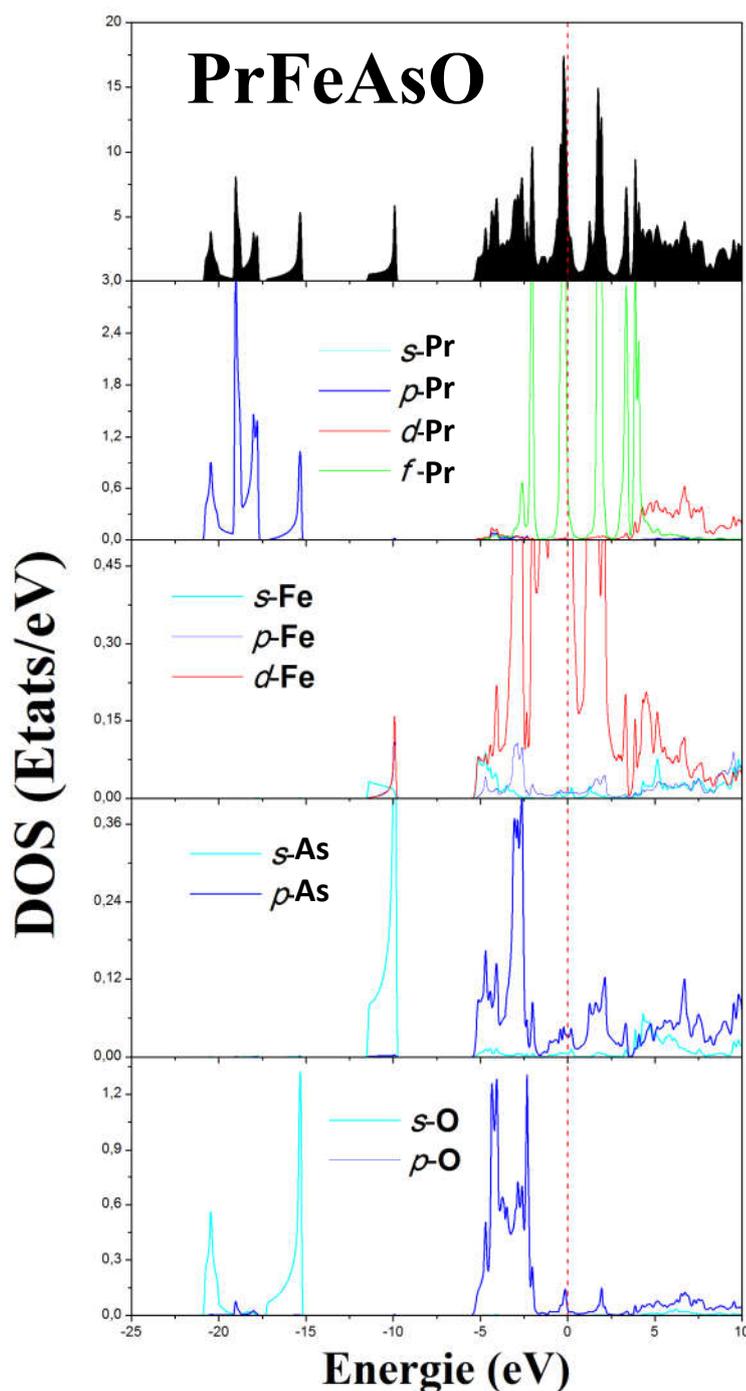


Figure III.6 Densités d'états du composé PrFeAsO dans la structure Tétragonale, calculées avec la fonctionnelle LDA+ U .

Chapitre III. Résultats & discussions

III. 5. Etude de la supraconductivité dans les pnictures de Fer

Les composés supraconducteurs à base de Fer (Kamihara, 2008) ^[23] représentent la seconde classe de matériaux supraconducteurs en termes de température critique supraconductrice (T_c), juste derrière les cuprates supraconducteurs dont la température critique maximale atteint aujourd'hui 56K (Wang 2008) ^[24]. L'élément principal qui constitue ce genre de composé est l'atome de Fer et non pas l'atome de Cuivre comme dans le cas des cuprates. Cette situation soulève d'importantes questions fondamentales sur le phénomène de la supraconductivité dans ces matériaux. Il faut donc trouver un cadre théorique nouveau pour expliquer l'origine de la supraconductivité dans ces différents composés. Il est trivial que la supraconductivité résulte toujours de l'appariement des électrons en paires de Cooper, mais que l'interaction attractive entre électrons ne peut provenir des phonons du réseau, incapables de réaliser les températures critiques si élevées des supraconducteurs à base de Fer. La présence d'une phase magnétique à proximité de la phase supraconductrice a donné lieu à de nombreuses propositions d'un mécanisme électronique lié aux fluctuations de spin comme origine de l'appariement des paires de Cooper. Ce débat est toujours ouvert aujourd'hui. Les études théoriques de la structure de bande ainsi que les résultats expérimentaux indiquent que les composés possèdent des porteurs de charge de type trou et de type électron. On représente schématiquement sur la Figure III. 7 ^[22] la structure électronique et les surfaces de Fermi d'un semi-métal compensé dans le cas où il y a deux bandes électroniques seulement.

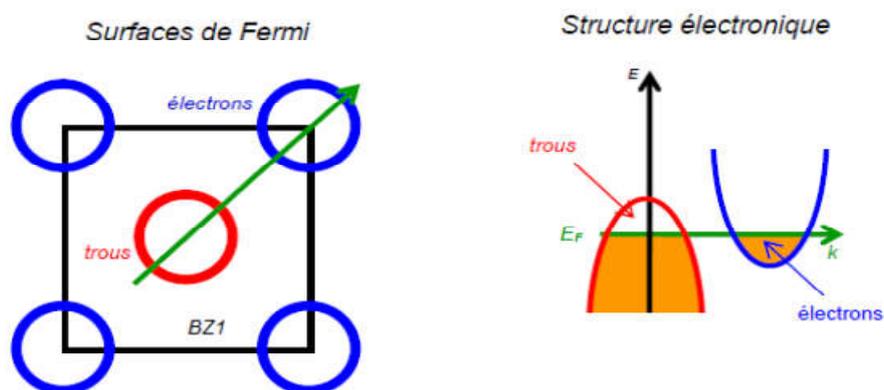


Figure III.7 Représentation schématique des surfaces de Fermi et de la structure électronique d'un semi-métal dans le cas où il y a deux bandes électroniques seulement (une bande de trous et une bande d'électrons).

Chapitre III. Résultats & discussions

Dans la Figure. III. 8, nous montrons la structure de bande calculée du composé PrFeAsO le long de certaines directions de haute symétrie calculées avec la méthode décrite ci-dessus. Dans cette gamme d'énergie (-0.5 eV à 0.5 eV), le niveau de Fermi étant à 0 eV), les bandes sont dérivées des états de Fer avec une contribution de l'atome de As, comme il est représenté dans la figure. Dans notre composé, cinq bandes de caractère d -Fe traversent le niveau de Fermi où deux poches électroniques centrées sur M et deux autres poches trou centrés à Γ avec principalement les caractères dxz et dxz/yz . Notre choix du système de coordonnées local centré sur l'atome Fe est tel que les axes x et y dirigés vers les sites des plus proche voisins de Fe. Grâce à ce choix, l'orbitale dxy est celui qui est dirigé vers l'atome As, tandis que l'orbitale dx^2-y^2 est pointue vers le plus proche voisin Fe.

Les principales caractéristiques sont les bandes plates le long des directions de haute symétrie Γ -Z et A-M, qui provient des orbitales Fe- dxy , Fe- dxz/yz et Fe- dx^2-y^2 et sont responsables des pics dans la DOS. Cependant, les bandes qui montrent une dispersion importante sont également présentes dans la même direction, et sont dérivées des orbitales Fe dxz/dyz , et Fe- dz^2 .

En plus, deux bandes dégénérées sont localisées à Γ vers X, qui croisent le niveau de Fermi, formant ainsi deux cylindres de tailles semblables dans la surface de Fermi. Nous pouvons aussi voir un autre cylindre se former à M avec une bande caractérisée par une grande pente et qui monte vers la bande de conduction. Nous avons donc deux cylindres autour de Γ et un autre autour de M.

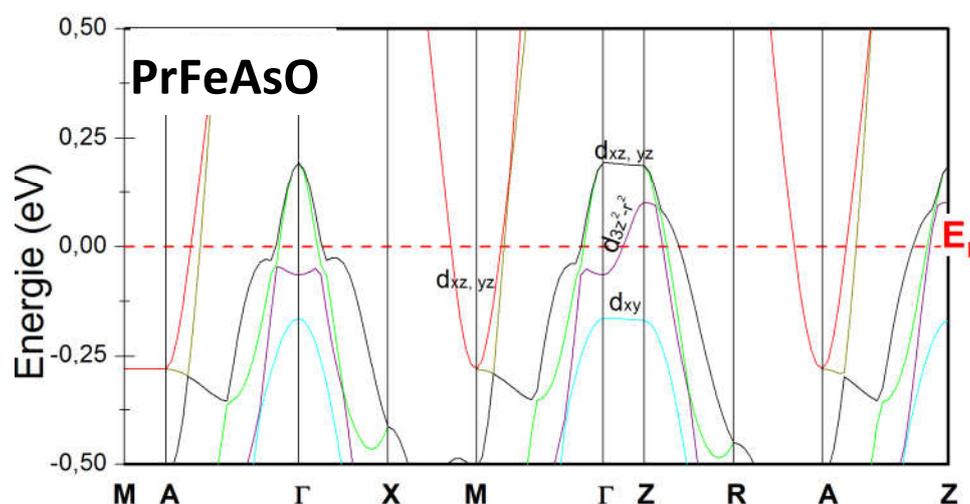


Figure III. 8 Structure de bandes du composé PrFeAsO dans la structure tétragonale, calculée avec la fonctionnelle LDA+U

Chapitre III. Résultats & discussions

Puisque les électrons proches du niveau de Fermi sont principalement responsables de la supraconductivité, la surface de Fermi (FS) est une quantité clé pour comprendre la structure électronique d'un matériau métallique. Dans ce cas, la détermination expérimentale précise de la forme de la FS s'appuie sur des modèles utilisant des géométries simplifiées pour interpréter la dépendance du champ magnétique des fréquences mesurées, mais la véritable forme de la FS peut bien sûr être beaucoup plus complexe. Par conséquent, nous avons calculé la FS de PrFeAsO en utilisant la méthode *ab initio* décrit ci-dessus. Les résultats sont présentés dans la Figure III. 9

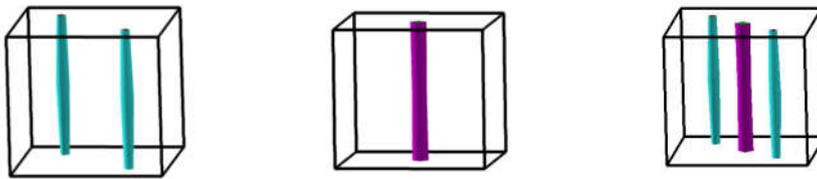
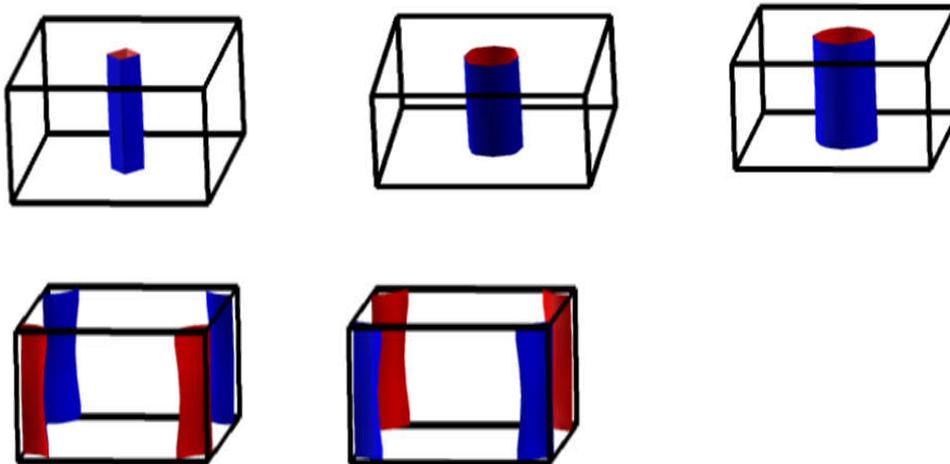


Figure III. 9. a Surface de Fermi du PrFeAsO Antiferromagnétique



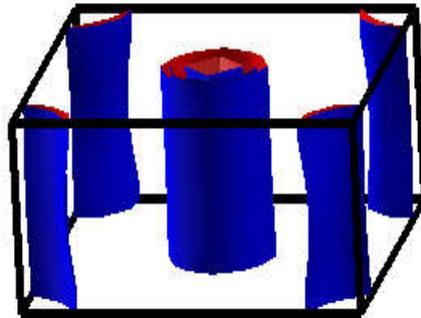


Figure III. 9. b Surface de Fermi du PrFeAsO supraconducteur

Généralement, la véritable structure électronique des supraconducteurs à base de Fer possède généralement 4 (ou 5) surfaces de Fermi : 2 (ou 3) surfaces de Fermi de type trou au centre de la première zone de Brillouin et 2 surfaces de Fermi de type électron en coin de zone (Figure III. 9. b). Cette structure électronique se caractérise entre autres par un caractère multi bande et multi orbital de la surface de Fermi issue presque exclusivement des orbitales $3d$ de l'atome de Fe.

Dans notre exemple de calcul, il apparaît que la supraconductivité est principalement associée aux électrons de l'entité FeAs depuis ces états qui dominent la DOS près du niveau de Fermi.

Chapitre III. Résultats & discussions

Références

- [1] B. I. Zimmer, W. Jeitschko, J. H. Albering, R. Glaum, and M. Reehuis, *J. Alloys Compd. Journal of Alloys and Compounds* **229**, 238 (1995).
- [2] S. Lebegue, *Phys. Rev. B* **75**, 035110 (2007).
- [3] Y. Kamihara, H. Hiramatsu, M. Hirano, Y. Kobayashi, S. Kitao, Stoshi, Higashitaniguchi, Y. Yoda, M. Seto, and H. Hosono, *Phys. Rev. B* **78**, 184512 (2008).
- [4] Y. Kamihara, H. Hiramatsu, M. Hirano, R. Kawamura, H. Yanagi, T. Kamiya, and H. Hosono, *J. Am. Chem. Soc.* **128**, 10012 (2006).
- [5] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, *Wien2k, An Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties*, Vienna University of Technology, Vienna (2001).
- [6] E. Sjöstedt, L. Nordstrom, D. J. Singh, *Solid State Commun.* **114**, 15 (2000).
- [7] J. P. Perdew and Y. Wang, *Phys. Rev. B* **45**, 13244 (1992).
- [8] V. I. Anisimov, J. Zaanen, O.K. Andersen, *Phys. Rev. B* **44**, 943 (1991).
- [9] Plante Benedict (2011) memoire.pdf
- [10] D. H. Lu, M. Yi, S.-K. Mo, A. S. Erickson, J. Analytis, J.-H. Chu, D. J. Singh, Z. Hussain, T. H. Geballe, I. R. Fisher and Z.-X. Shen, *Nature* **455** (2008).
- [11] F. D. Murnaghan, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **30**, 5390 (1944).
- [12] A. I. Coldea, J. D. Fletcher¹, A. Carrington¹, J. G. Analytis, A. F. Bangura¹, J.-H. Chu, A. S. Erickson, I. R. Fisher, N. E. Hussey, and R. D. McDonald, *Phys. Rev. Lett.* **101**, 216402 (2008).
- [13] V. Vildosola, L. Pourovskii, R. Arita, S. Biermann, and A. Georges, *Phys. Rev. B* **78**, 064518 (2008).
- [14] R. Che, R. Xiao, C. Liang, H. Yang, C. Ma, H. Shi, and J. Li, *Phys. Rev. B* **77**, 184518 (2008).
- [15] Q. Si and E. Abrahams, *Phys. Rev. Lett.* **101**, 076401 (2008).
- [16] D. H. Lu, M. Yi, S.-K. Mo, A. S. Erickson, J. Analytis, J.-H. Chu, D. J. Singh, Z. Hussain, T. H. Geballe, I. R. Fisher and Z.-X. Shen, *Nature* **455**, 81-84 (2008).
- [17] R. Thomale, C. Platt, W. Hanke, and B. A. Bernevig, *Phys. Rev. Lett.* **106**, 187003 (2011).
- [18] Y. Yang, X. Hu, arXiv preprint arXiv:1003.0592.
- [19] O. M. Yaghi, M. O’Keeffe, N. W. Ockwig, H. K. Chae, M. Eddaoudi, and J. Kim, *Nature (London)* **423**, 705 (2003).p. **114**
- [20] C. Mellot-Draznieks and G. Ferey, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* **7**, 13 (2003).
- [21] C. Mellot-Draznieks, S. Girard, G. Ferey, J. C. Schon, Z. Cancarevic, and M. Jansen, *Chem.-Eur. J.* **8**, 4103 (2002).
- [22] B. L. Chen, M. Eddaoudi, S. T. Hyde, M. O’Keeffe, and O. M. Yaghi, *Science* **291**, 1021 (2001).
- [23] Y. Kamihara, T. Watanabe, M. Hirano and H. Hosono, *J. Am. Chem. Soc.*, **130** (11), 3296–3297 (2008).
- [24] Wang C., L. Li, S. Chi, Z. Zhu, Z. Ren, Y. Li, Y. Wang, X. Lin, Y. Luo, S. Jiang, X. Xu, G. Cao, Z. Xu, *Euro. Phys. Lett.* **83** 67006 (2008).

CONCLUSION GENERALE

Dans ce mémoire de master, on détaille plus précisément la structure électronique des supraconducteurs à base de Fe (PrFeAsO) déterminée à partir des études ab initio de calculs de la structure de bande. La DFT (et plus particulièrement les approximations comme LDA) ne prend en compte qu'une partie seulement des corrélations électroniques et échoue à prédire les structures électroniques lorsque les corrélations sont trop fortes comme dans le cas du composé PrFeAsO. Pour cette raison nous avons fait appel à l'approximation LDA+ U pour décrire correctement les états f -Pr. Cette approximation a montré que les orbitales $4f$ occupent le dessous du niveau de Fermi.

Ce sont principalement les bandes électroniques $3d$ du Fe qui sont à l'origine des propriétés électroniques originales de ces matériaux.

Les corrélations électroniques au sein des orbitales $4f$ de l'élément de terre rare sont sans doute un élément essentiel pour expliquer la physique très riche des instabilités observées. La structure de bande et la surface de Fermi de notre composé changent dans le matériau lui-même en gardant le caractère antiferromagnétique du Pr et antiferromagnétique stripe du fer et/ou en le supprimant une seconde fois. Il résulte ainsi l'existence de 5 bandes qui viennent croiser le niveau de Fermi : 2 bandes de types électrons (on parlera de « poches d'électrons ») et de 3 bandes de trous (on parlera de « poches de trous »). Les poches des trous sont situées en centre de zone (point Γ) alors que les poches d'électrons sont situées en coin de zone (point M). Donc, la structure électronique proche du niveau de Fermi provient presque exclusivement des 5 orbitales $3d$ (d_{xy} , d_{yz} , d_{yz} , $d_{x^2-y^2}$ et $d_{z^2-r^2}$) de l'atome de Fer et de leur hybridation. Cependant cette forte apparence de supraconductivité n'aura lieu sans l'effet de corrélation des orbitales $4f$ de l'élément de terre rare.

Résumé

Nous présentons une étude de la théorie fonctionnelle de densité de la structure électronique de pnicture de fer (PrFeAsO).la structure de bande et la surface de fermi de notre composé changent dans le matériau lui-même en gardent le caractère antiferromagnétique de Pr et Antiferromagnétique stripe du Fe et/ou le suppriment une seconde. Le calcule de la stucture électronique, réalisé dans le cadre de la proche LDA+U montré que la phase tétragonal est caractirisé par leurs électrons 3d-Fe responsables de la supraconductivité.

Abstract

We present a density-functional theory study of electronic structure of iron pnictide compound (PrFeAsO).the band structure and Fermi surface of our compound change in the material itself retain its character anti-ferromagnetic of Pr and Antiferromagnétique stripe, and/our delete a second .electronic-structure calculation ,preformed within LDA+U approximation show that the tetragonal are characterized by their 3d-Fe electrons responsible for superconductivity.

ملخص

نقدم دراسة لنظرية الكثافة الوظيفية لمركب بنكتور الحديد. نقوم بحساب البنية الشريطية و سطح فيرمي في المادة نفسها. نحافظ على خاصية التضاد المغناطيسي لذرتي الحديد والبرسوديم ثم نقوم بإزالتها. حسابات البنية الإلكترونية باستخدام التقريب LDA+U تبين ان رباعي الزوايا يتميز بالكتروناته 3d-Fe المسؤلة عن الموصلية الفائقة.

