

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

UNIVERSITE « Dr. TAHAR MOULAY » DE SAIDA



FACULTE DES SCIENCES

## Mémoire de Fin d'Etudes

*En vue de l'obtention du Diplôme de*

### MASTER

Spécialité : PHYSIQUE

Option : Physique des Matériaux

Présenté par :

DJEBBOURI NOUR EL HOUDA

Sur le thème

*Etude ab-initio des Propriétés Structurales Magnétiques et Electroniques  
du Composé Binaire FeSe*

Soutenu le : 14/09/2020 devant le jury :

MR MESKINE Mohammed	M.C.A	U.SAIDA	Président
Mme BENMEDDAH Nabila	M.C.B	U.SAIDA	Rapporteur
Mme MOKHTARI Habiba	M.A.A	U.SAIDA	Examineur
Mme TEMMAR Fatma	M.A.A	U.SAIDA	Examineur

Année universitaire 2019-2020

# 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 tout particulièrement à exprimer mon immense gratitude à mon encadreur Mme **BENMEDDAH Nabila** maître de conférences à l'université de saïda, de m'avoir dirigé au cours de ce travail, sa grande patience, sa disponibilité totale durant toute la période d'élaboration de ce travail et pour m'avoir fait bénéficier de ses compétences scientifiques.*

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

*Je tiens à remercier vivement Mme **MOKHTARI Habiba** 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 Mme **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 cessé de m'encourager tout le long de mon cursus.*

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

# *Dédicaces*

*Je dédie ce travail :*

*A Vous, mes parents, qui m'avez soutenue pendant ces décennies, qui m'avez toujours laissée libre de choisir, fait confiance et encouragée.*

*C'est grâce à vous que j'ai le plaisir de rédiger cette page aujourd'hui, et c'est vers vous que je me tourne tout d'abord pour vous dire simplement*

*"merci de m'avoir permis de devenir la personne que je suis aujourd'hui".*

*A ma famille spécialement mes chères sœurs wiam, konouz, Nachoua, Bouchra et mes frères Nadir et Sedik et Yaagoubi pour leurs encouragements sans cesse renouvelés.*

*A ma chère et ma belle amie ABBOU Bouchra, en souvenir de notre sincère et profonde amitié et des moments agréables que nous avons passés ensemble.*

## Abstract

In this work, we presented a first-principle study of the structural, electronic and magnetic properties of Iron selenide in its pure state. The calculations were performed by the Pseudo-Potential method which is based on the density functional formalism (DFT), using the local spin density approximation (LSDA). The lattice parameters and total energy of FeSe were calculated for three different cases of magnetism in order to examine magnetic stability, electronic properties were discussed for the antiferromagnetic state, being the most stable state of this binary material.

## Résumé

Dans ce travail, nous avons présenté une étude de premier principe des propriétés structurales, électroniques et magnétiques de sélénure de Fer dans son état pur. Les calculs ont été effectués par la méthode Pseudo-Potentiel qui est basée sur le formalisme de la fonctionnelle de la densité (DFT), en utilisant l'approximation de la densité locale de spin (LSDA). Les paramètres de réseaux et l'énergie totale du FeSe ont été calculés pour trois cas différents de magnétisme afin d'examiner la stabilité magnétique, les propriétés électroniques ont été discutées pour l'état antiferromagnétique, étant l'état le plus stable de ce matériau binaire.

## ملخص

في هذا العمل ، قدمنا دراسة أولية للخصائص الهيكلية والإلكترونية والمغناطيسية لسيلينيد الحديد FeSe في حالته النقية. تم إجراء الحسابات بواسطة طريقة Pseudo-Potential التي تعتمد على نظرية الكثافة الوظيفية (DFT) ، باستخدام تقريب كثافة الدوران المحلي (LSDA). تم حساب المعلمات الشبكية والطاقة الكلية لـ FeSe لثلاث حالات مختلفة من المغناطيسية من أجل فحص الاستقرار المغناطيسي وتمت مناقشة الخصائص الإلكترونية للحالة المضادة للمغناطيسية، كونها الحالة الأكثر استقرارًا لهذه المادة الثنائية.

# SOMMAIRE

<b>Introduction générale .....</b>	<b>01</b>
<b>Références.....</b>	<b>03</b>
<b>CHAPITRE I: LES PNICTURES DE FER.....</b>	<b>04</b>
I.1Présentation des pnictures de fer.....	05
I.2.Introduction aux pnictures de fer.....	06
I.3.Structures cristallines .....	08
I.4.Un diagramme de phase générique .....	11
I.5.Le comportement magnétique.....	12
I.6.Antiferromagnétismes.....	11
I.7.Les différentes phases des pnictides de fer.....	13
I.7.1.Phase 1111 (La (O, F) FeAs et (Gd, Th) (O, F) FeAs).....	13
I.7.2.Phase 122(BaFe <sub>2</sub> As <sub>2</sub> ).....	14
I.7.3.Phase 111 (LiFeAs).....	15
I.7.4.Phase 11 FeSe (chalcogène) .....	16
I.8.Propriétés de FeSe.....	17
I.9.Domaines d'application de FeSe.....	18
<b>Références.....</b>	<b>19</b>
<b>CHAPITRE II : MEDOTHS DE CALCUL.....</b>	<b>21</b>
II.Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).....	22
II.1.Introduction.....	22
II.2.Equation de Schrödinger.....	23
II.2.1.Approximation de Born-Oppenheimer.....	24
II.2.2.L'approximation de Hartree .....	25
II.2.3.la densité électronique.....	26
II.2.4.L'approximation de Hartree-Fock.....	27
II.3.Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).....	29
II.3.1.Fondement théorique.....	29
II.3.2.Les théorèmes de Hohenberg et Kohn.....	30

<b>Théorème 1</b> .....	<b>30</b>
<b>Théorème 2</b> .....	<b>30</b>
II.3.3.Equations de Kohn-Sham.....	32
II.4.La fonctionnelle d'échange-corrélation.....	33
II.4.a. L'approximation de la densité locale (LDA).....	34
II.4.b. L'approche LDA+U.....	36
II.4.c. Approximation du Gradient généralisé (GGA).....	36
II.5. L'auto-cohérence dans les calculs.....	37
<b>Références</b> .....	<b>39</b>
<b>CHAPITRE III : La méthode des ondes plane augmentées linéarisées (FP-LAPW)</b> .....	<b>41</b>
III.1.Introduction.....	42
III.2.La méthode des ondes planes augmentées (APW).....	43
III.3.La méthode des ondes planes augmentée linéarisées (FPLAPW).....	46
III.3.1.Les bases de (FP-LAPW).....	46
III.4.Les rôles des énergies de linéarisation $E_l$ .....	47
III.5.Développement en orbitales locales.....	47
III.6.La méthode LAPW+LO.....	48
<b>III.7. Le code Wien2k</b> .....	<b>48</b>
III.7.1.L'initialisation.....	49
II.7.2.Calcul auto-cohérent (self-consistant).....	49
II.7.3.Détermination des propriétés.....	50
<b>Références</b> .....	<b>52</b>
<b>CHAPITRE IV : RESULTAS ET DISCUSSIONS</b> .....	<b>53</b>
IV.1.Introduction.....	54
IV.2.Détails de calculs.....	54
IV.3.La structure cristalline de composé FeSe.....	55
IV.4.Propriétés structurales.....	57
IV.5.Propriétés magnétiques.....	59
IV.6.Propriétés électroniques.....	61
IV.6.1.Structure de bandes.....	61
IV.6.2.Densité d'états électronique (DOS).....	63

IV.6.3.Surface de Fermi du FeSe.....	66
IV.6.4.Densité de charge du FeSe.....	68
<b>Références.....</b>	<b>69</b>
Conclusion générale.....	70

<b>Liste de figures</b>	
Figure .I.1.Evolution de la température critique en fonction du temps	07
Figure .I.2.les cinq types de structures cristallines des matériaux supraconducteurs à base de fer.	10
Figure .I.3.Gauche : bases des mailles à 2 Fe des composés 122 (traits plein) et 11, 111, 1111 (pointillés). Droite : vision 3D des positions des atomes X (=As ou Se) par rapport aux plans Fe	10
Figure .I.4.Structure cristallographique et magnétique des pnictures de fer 122	11
Figure .I.5.Illustration schématique de l'antiferromagnétique	12
Figure .I.6.Structure cristalline de LaFeAsO	14
Figure .I.7.Structure cristalline de BaFe <sub>2</sub> As <sub>2</sub>	15
Figure .I.8.Structure cristalline de LiFeAs	16
Figure .I.9.Structure cristalline de FeSe	17
Figure. II.1.Définition de la densité électronique (représentation schématique).	27
Figure. II.2. Premier théorème de Hohenberg et Kohn	31
Figure. II.3. Deuxième théorème de Hohenberg et Kohn	31
Figure. II.4. Diagramme de la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT).	38
Figure. III.1. (a)- Potentiel muffin-tin. (b)- Potentiel complet	43
Figure. III.2. Schéma de la répartition de la maille élémentaire en sphères atomiques et en région interstitielle	44
Figure. III.3. la structure de programme Wien2k	51
Figure.IV.1. Structure Cristalline de FeSe	56
Figure.IV.2. La variation de l'énergie totale en fonction du volume du FeSe pour 3 cas de magnétisme.	58
Figure.IV.3.Première zone de Brillouin de la structure zinc blende avec la représentation des points et lignes de haute symétrie.	61
Figure.IV.4.Structure de bandes du composé antiferromagnétique FeSe, dans la structure tétragonale, calculée avec la fonctionnelle DFT- LSDA	62
Figure.IV.5 La densité d'états totale et partielle de FeSe avec spin polarisé "up" (↑) et "dn"(↓) prise de la littérature	63
Figure IV.6. Densités d'états totales et partielles du composé antiferromagnétique FeSe, calculé par LSDA	65
Figure.IV.7.Densités d'états de l'orbitale 3d-Fe du composé FeSe antiferromagnétique calculé par LSDA	66
Figure IV. 8. Surface de Fermi du FeSe Antiferromagnétique	67
Figure IV.9. Densité de charge du composé antiferromagnétique FeSe	68

## *Liste des tableaux*

<i>Liste des tableaux</i>	
Tableau I.1 Tableau périodique des éléments chimiques	06
Tableau IV.1. Les valeurs de $R_{mt} * k_{max}$ , K points, $R_{mt}$ pour le composé FeSe	55
Tableau IV.2. Paramètres d'entrée expérimentales et positions atomiques du composé FeSe	56
Tableau IV.3. Paramètres de réseau, module de compressibilité B (Gpa), sa dérivée B' et l'énergie totale minimale $E_{min}$ (Ry).	59
Tableau IV.4. Les valeurs de moments magnétiques ( $\vec{m}_0$ ) calculées pour FeSe.	60

Le phénomène de la supraconductivité a une histoire riche et intéressante qui a commencé en 1911 lorsque Kamerlingh Onnes a découvert qu'en refroidissant le mercure élémentaire à de très basses températures, la résistance électrique a soudainement et complètement disparue sous une température critique  $T_c$  de 4K (-452 ° F) [1]. Cet état sans résistance permet à des courants persistants de s'établir dans des circuits pour créer d'énormes champs magnétiques et pour stocker et transporter de l'énergie sans dissipation.

Les supraconducteurs ont d'autres caractéristiques uniques telles que la capacité d'expulser et de filtrer les champs magnétiques et les oscillations quantiques contrôlées par le champ magnétique qui fournissent une sensibilité de mesure extraordinaire. Au cours des années intermédiaires, le nombre de matériaux supraconducteurs a augmenté, avec des températures critiques plus élevées et des propriétés métallurgiques enrichies, et celles-ci ont trouvé leur chemin dans un certain nombre d'applications de haute technologie telles que les systèmes d'imagerie IRM pour la santé et l'industrie des soins.

Les supraconducteurs à base de Fer, tel que le composé binaire FeSe, sont des composés chimiques contenant du Fer dont les propriétés supraconductrices ont été découvertes en 2006 par le groupe Hosono et renforcées en 2008 par la découverte du supraconducteur  $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$  à une température de transition,  $T_c$ , de 26K. Depuis lors, d'énormes recherches ont été effectuées sur les matériaux, avec du  $T_c$  atteignant jusqu'à 55K. Ces supraconducteurs à base de Fer ont déclenché une vague d'activités alors que les chercheurs tentent de comprendre l'origine de la supraconductivité dans ces nouveaux matériaux afin de les développer pour une utilisation prospective dans des dispositifs. La découverte de supraconducteurs à base de Fer a attiré beaucoup d'attention en raison de leurs propriétés uniques [1]. Grâce à ces études, un composé supraconducteur binaire FeSe (famille 11) avec la structure la plus simple a été découvert, présentant plusieurs avantages par rapport aux supraconducteurs à base de pnictures de Fer [2], tels qu'une toxicité plus faible et une sensibilité moindre à l'atmosphère des matériaux de départ.

Une activité de recherche orientée vers les applications de ce supraconducteur est en cours en raison de son champ critique supérieur élevé ainsi que sa température critique.[3]

Toutes les études des propriétés physiques des matériaux solides sont basées principalement sur la résolution de la fameuse équation de Schrödinger. Cependant la résolution de cette équation est un problème fondamental de la physique de la matière condensée, une fois que cette équation est résolue, toutes les propriétés concernant les matériaux sont déterminées. En raison de cette difficulté, de nombreux physiciens ont concentré leurs efforts pour développer des méthodes théoriques appropriées et précises: la DFT qui a réussi à déterminer les propriétés des matériaux pour la plupart des cas.

Dans ce contexte, ce mémoire est une contribution à la détermination des propriétés électroniques et magnétiques du composé binaire FeSe à travers une des approximations de la DFT, la théorie de la densité fonctionnelle, une des plus célèbres méthodes ab-initio de simulations numériques.

Le présent manuscrit traite trois essentiels chapitres:

Dans le premier chapitre, nous présentons les propriétés de Fer et leurs propriétés fondamentales.

Dans le deuxième chapitre, nous exposons un rappel sur les fondements de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), ainsi que l'approximation de la densité locale (LDA) et la densité du gradient généralisé (GGA) issues de la méthode FP-LAPW implémentée dans le code Wien2k.

Le troisième chapitre est consacré à la présentation des résultats de nos calculs: en premier lieu, les propriétés structurales et magnétiques suivies par les propriétés électroniques principalement la structure de bandes, la densité d'états électronique, aussi la surface de Fermi et la densité de charge du plan FeSe. Le caractère antiferromagnétique de notre matériau sera aussi discuté à travers une étude comparative.

Finalement, nous terminons par une conclusion générale qui regroupe tous les principaux résultats et les perspectives de ce travail.

## RÉFÉRENCES :

- [1] Timmer, J. (2011, May). 25 years on, the search for highertemp superconductors continues. ArsTechnica. Retrieved March 2, 2012.
- [2] Hsu, F. C., Luo, J. Y., Yeh, K. W., Chen, T. K., Huang, T. W., Wu, P. M., ... Wu, M. K. (2008). Superconductivity in the PbO-type structure-FeSe. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 105, 14262–14264.
- [3] Patel, U., Hua, J., Yu, S. H., Avci, S., Xiao, Z. L., Claus, H., ... Kwok, W. K. (2009). Growth and superconductivity of FeSex crystals. *Physical Review B*, 94, 082508.

# **CHAPITRE I**

## **Les pnictures de Fer**

### I.1. Présentation des pnictures de Fer

La surprenante découverte en Janvier 2008 de matériaux supraconducteurs à base de Fer (Fe) [1] avec des températures critiques relativement élevées ( $T_c \text{ max}=56\text{K}$  ; [2]) a rapidement attiré l'attention d'une partie importante de la communauté des physiciens.

Plusieurs nouveaux composés supraconducteurs ont été synthétisés. Ils sont tous à base d'un métal de transition et d'un pnictogène (Fig.1.). 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 [3]. Ceci fait référence à la toxicité des éléments de cette colonne comme le phosphore et l'arsenic. Notons cependant que le composé FeSe de  $T_c = 8\text{K}$  [4] et ses dérivés comme  $\text{KxFe}_2\text{Se}_2$  ( $T_c = 33\text{K}$ ) [5], 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  $\text{NbSe}_2$ ,  $T_c = 7\text{K}$  [6]. 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  $\text{LnOFeAs}$  ( $\text{Ln} = \text{Lanthanides}$ ), appelée famille 1111 en référence à la stoechiométrie des composés. Des substitutions différentes permettent de faire un dopage d'électron ( $\text{LaO}_{1-x}\text{F}_x\text{FeAs}$  de  $T_c$  poussée à  $43\text{K}$  sous  $4\text{GPa}$  [7],  $\text{LnFeAsO}_{1-\delta}$  de  $T_c = 55\text{K}$  pour le Samarium [8],  $\text{Gd}_{1-x}\text{Th}_x\text{OFeAs}$  de  $56\text{K}$  de  $T_c$ ) [9], où un dopage de trou ( $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{OFeAs}$ ,  $T_c = 25\text{K}$ ) [10]. 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  $\text{AFe}_2\text{As}_2$  ( $\text{A} = \text{Alcalinoterreux}$ ). Ces deux familles sont très étudiées notamment pour la qualité de leurs monocristaux.

On a choisi de présenter ces matériaux en mettant en valeur les propriétés générales et communes qui les caractérisent et en mentionnant toutefois les exceptions à ces généralités lorsqu'elles sont pertinentes. On présente dans un premier temps leur structures

cristallines ainsi que leur diagramme de phase avant de s'intéresser plus particulièrement aux caractéristiques physiques [11].

Le tableau périodique des éléments chimiques est présenté avec deux annotations :

- Une ellipse orange entoure les éléments Mn, Fe, Co, Ni, qui sont étiquetés "métal de transition (Mn, Fe, Co, Ni)".
- Une ellipse violette entoure les éléments P et As, qui sont étiquetés "pnictogène (P, As)".

Figure.I.1. Tableau périodique des éléments chimiques.

## I.2. 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 (température sous laquelle la supraconductivité apparaît) et par le fait que la supraconductivité semble se faire avec un mécanisme non conventionnel. Le premier matériau de ce genre, le  $Ba_xLa_{5-x}Cu_3-y$  (BLCO) possédait une température critique ( $T_c$ ) avoisinant 30K [12], ce qui surpassait les précédents matériaux supraconducteurs, dont le  $Nb_3Ge$  qui avait alors la plus haute température critique, soit 23K. La découverte de la haute  $T_c$  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  $T_c$  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.

Déjà, l'année suivante, avec un composé de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  [13, 14], il a été possible d'atteindre une température critique de l'ordre de 93K, ce qui est particulièrement intéressant considérant que cette température est au-dessus de 77K, 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. L'évolution de la température critique en fonction des années est illustrée à la figure 2. Nous voyons clairement sur cette image l'importance qu'a eue cette famille de matériaux sur la recherche en supraconductivité.

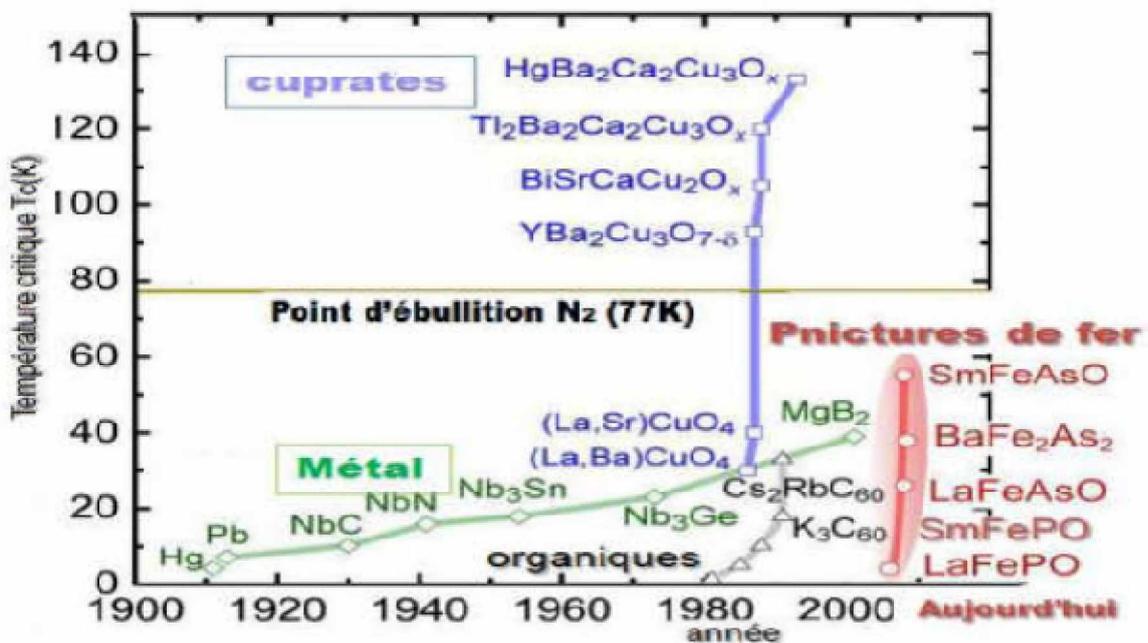


Figure .I. 2.Évolution de la température critique en fonction du temps [15].

Puis, en février 2008 [16], la propriété de supraconduction est observée dans un matériau appartenant à une autre famille, le  $\text{LaO}_{1-x}\text{F}_x\text{FeAs}$ , pour un dopage en fluor variant entre  $x=0.05$  et  $x=0.12$ . Ce matériau, le premier de la famille des pnictures de Fer étudié dans le domaine de la supraconductivité, possède une température critique de 26K lorsqu'il est dopé à une concentration de  $x=0.11$ . 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  $\text{SmO}_{1-x}\text{F}_x\text{FeAs}$  est le pnicture de Fer possédant la plus grande température critique, avec une  $T_c$  de 55K [17] pour un dopage en fluor,  $x=0.1$ . Mentionnons aussi que, tout comme les cuprates possèdent des plans de cuivre et d'oxygène, les pnictures de Fer, eux, possèdent des plans de Fer et d'arsenic. Ceci 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. En effet, notons que les cuprates sont, à l'état fondamental, des isolants de Mott-Hubbard avec un ordre antiferromagnétique. De l'autre côté, 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.

En effet, il nous reste toujours à déterminer quels mécanismes causent l'apparition de la supraconductivité dans ces deux familles. Compte tenu des ressemblances entre ces dernières, il se pourrait que la compréhension de l'apparition de la supraconductivité dans les pnictures de Fer soit primordiale pour être capable d'expliquer ce phénomène dans les cuprates, ce qui constitue l'une des grandes interrogations scientifiques depuis les vingt dernières années. Bref, une étude approfondie de la structure électronique et de l'ordre magnétique est donc cruciale pour comprendre les mécanismes responsables de la supraconductivité dans ces familles sous dopages en électrons et en trous.

### I .3. Structures cristallines

On peut aujourd'hui différencier les supraconducteurs à base de Fe en six(6) familles classées selon leur structure cristalline. Aux cinq (5) familles présentées sur la Figure 3, s'ajoute la famille de type  $\text{R}_x\text{Fe}_{2-x}\text{Se}_2$  (avec  $R = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$ ) – découverte en novembre. Cette famille est particulière à bien des égards et nous nous concentrerons sur les cinq autres dans

cette première présentation des supraconducteurs à base de Fe. Tous les composés parents (non dopés) de ces cinq familles présentent à température ambiante des couches constituées d'un réseau carré d'atomes de Fe liés à des atomes d'As (d'où l'appellation «pnictures de Fe »)[18].

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 de manière corrélée des formules chimiques des composés et des stœchiométries respectives des différents éléments constitutifs : on parlera alors de la famille 11 (ex : FeSe, FeTe), de la famille 111 (ex : LiFeAs, NaFeAs), de la famille 122 (ex : BaFe<sub>2</sub>As<sub>2</sub>, SrFe<sub>2</sub>As<sub>2</sub>), de 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 une épaisseur prononcée des structures séparatrices des plans MX suivant l'axe c ; ex : Sr<sub>3</sub>Sc<sub>2</sub>O<sub>5</sub>Fe<sub>2</sub>As<sub>2</sub>, Sr<sub>2</sub>ScO<sub>3</sub>FeAs, Sr<sub>2</sub>VO<sub>3</sub>FeAs) [11].

Tous les composés parents (non dopés) d'un réseau carré d'atomes de Fe liés à d'autres atomes de Se (d'où l'appellation « chalcogénures de Fe ») répartis de part et d'autre du réseau de Fe. Ces plans FeX (X = As ou Se) sont soit directement empilés les uns sur les autres (famille 11) soit séparés par des atomes alcalins dans la famille 111, des alcalino-terreux dans la famille 122, des oxydes ou fluorures de terres rares dans la famille 1111, et des combinaisons plus compliquées dans le cas de la famille «à larges plans séparateurs» (Figure I-3). La Figure I-4 présente la projection de la maille unitaire sur un plan Fe, cette maille appelée « maille à 2 Fe » prend en compte le fait que les atomes X sont placés tour à tour au-dessus et en dessous des plans Fe. Les liaisons entre ces atomes interstitiels et les plans FeX sont de nature plutôt ionique. Celles à l'intérieur des plans FeX sont covalentes pour FeX et métalliques pour Fe-Fe. Les propriétés physiques des supraconducteurs à base de Fe sont principalement dues aux plans FeX, ce qui leur donne un caractère anisotrope. Par exemple, l'anisotropie de résistivité électrique entre les directions parallèle et perpendiculaire aux plans de Fe de la famille 122 est de l'ordre de 2.2 à 3.5 à température ambiante, et atteint 3 à 5 à la température critique  $T_c$ .

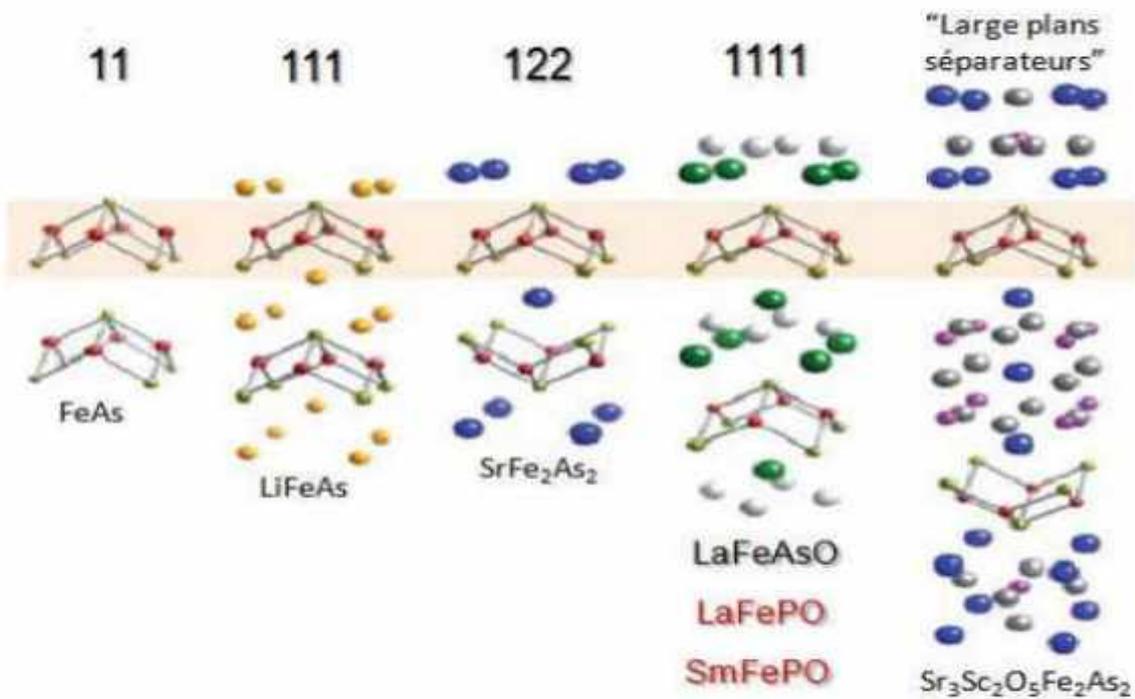


Figure.I.3. Les cinq types de structures cristallines des matériaux supraconducteurs à base de Fer [11].

Ces pictures possèdent toutes en commun des plans «MX » similaires et régulièrement espacés (ex : FeAs ; en surimpression rouge sur la figure).

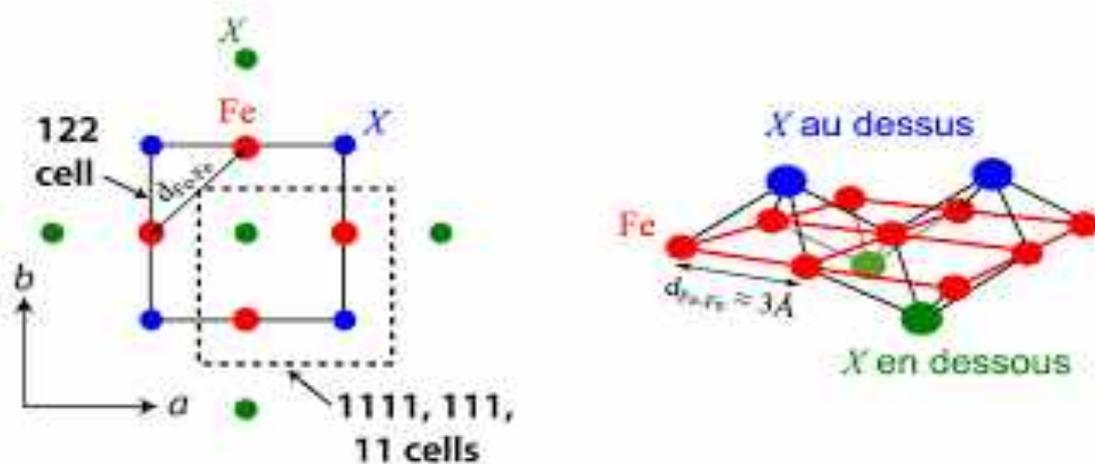


Figure .I.4. Gauche : bases des mailles à 2 Fe des composés 122 (traits plein) et 11, 111, 1111 (pointillés) [19]. Droite : vision 3D des positions des atomes X ( = As ou Se) par rapport aux plans Fe [20].

#### I.4. Un diagramme de phase générique

Les différents diagrammes de phases des supraconducteurs non conventionnels présentent systématiquement une phase antiferromagnétique (AF) à proximité de la phase supraconductrice (SC). De plus, les différentes familles de supraconducteurs à base de Fe présentent – à quelques exceptions près – un diagramme de phase très similaire, et ce malgré leur grande disparité structurales.

La phase haute température du composé parent est une phase antiferromagnétique, où les spins des électrons de conduction du fer s'ordonnent de manière ferromagnétique selon l'axe b, mais ils sont antiferromagnétiques dans la direction des axes a et c comme le montre la Figure .I.5 [18, 17].

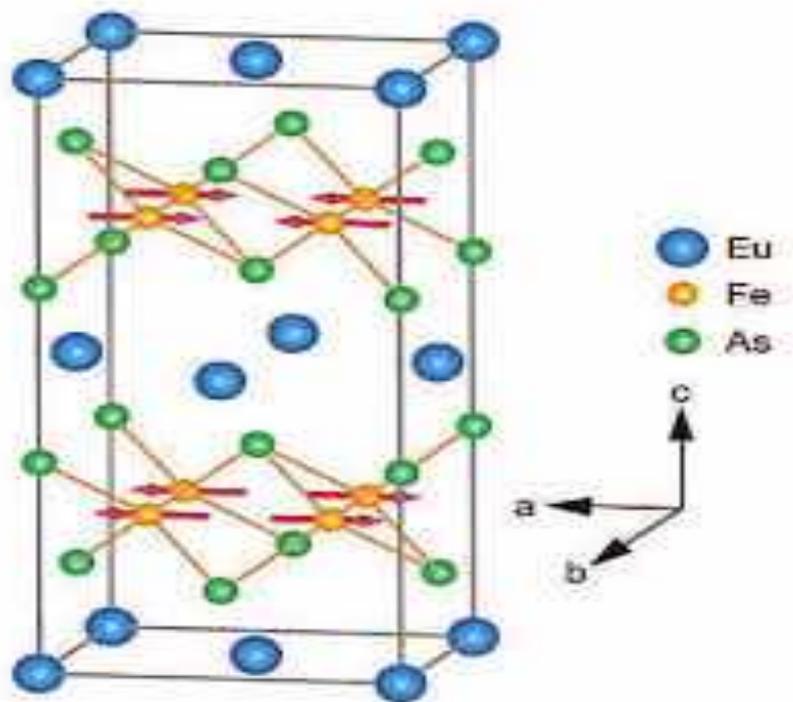


Figure. I .5. Structure cristallographique et magnétique des pnictures de fer122.

Les couches conductrices Fe (jaune)-As (vert) sont séparées par des couches constituées d'autres éléments tels que Eu, Ba, Sr ou Ca(bleu). La configuration des moments du fer dans la phase antiferromagnétique est présentée par les flèches rouges.

### I.5. Le comportement magnétique

Le comportement magnétique des matériaux est classé en cinq groupes, le diamagnétisme, le paramagnétisme, le ferromagnétisme, le ferrimagnétisme et l'antiferromagnétisme. Dans les deux premiers groupes les matériaux ne présentent pas d'interactions magnétiques collectives et ne sont pas ordonné magnétiquement. Les matériaux des trois derniers groupes présentent un ordre magnétique à longue portée sous une certaine température critique. Les matériaux ferromagnétiques et ferrimagnétiques sont généralement considérés «magnétiques», tandis que les trois autres en s'aimantant faiblement, sont considérés généralement comme «non magnétique».

### I.6. L'antiferromagnétisme

L'antiferromagnétisme est une forme faible du magnétisme, avec une susceptibilité faible positive. Les matériaux antiferromagnétiques sont constitués d'un arrangement antiparallèle des moments magnétiques. Ces derniers sont répartis en deux sous réseaux, chacun présente un arrangement ferromagnétique, figure I.6 en absence du champ magnétique, l'aimantation est nul. Cet arrangement antiparallèle des moments atomiques résulte des interactions, entre atomes voisins, appelées «interactions d'échange négatives», qui agissent contre l'effet du champ appliqué. De manière similaire aux matériaux ferromagnétiques, pour des températures supérieurs à une température critique appelée température de Néel  $T_N$ , ces matériaux se comporte comme des paramagnétiques. Au-dessous de  $T_N$ , la susceptibilité diminue lorsque l'agitation thermique diminue [21].

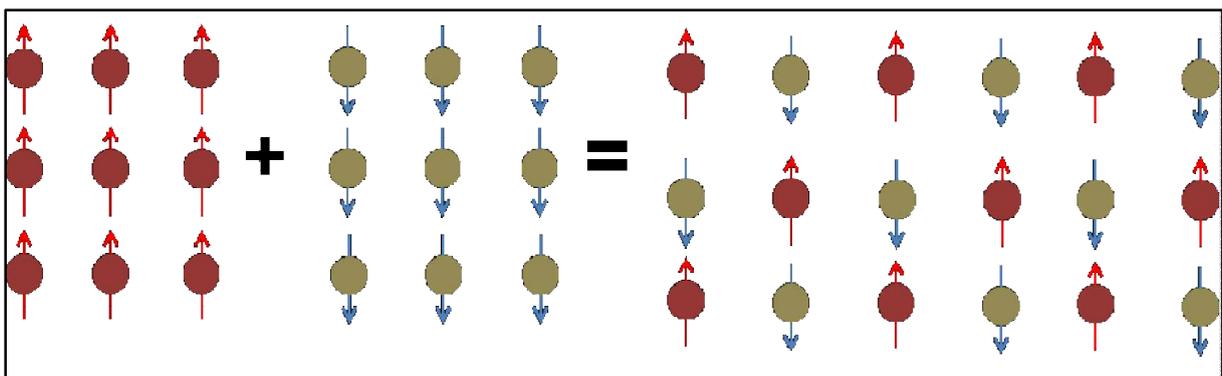


Figure .I.6. Illustration schématique de l'antiferromagnétisme

## I.7. Les différentes phases des pnictides de fer

### I.7.1. Phase 1111 (La (O, F) FeAs et (Gd, Th) (O, F) FeAs)

La découverte d'un supraconducteur à haute  $T_c$  LaFeAsO: F ( $T_c = 26$  K) a provoqué la récurrence d'une nouvelle flèche supraconductrice similaire à celle provoquée par la découverte d'oxydes de cuivre en couches. En appliquant la pression externe de  $\sim 3$  GPa [22] ou en remplaçant La par d'autres éléments de métaux des terres rares tels que Sm [23], il a été possible d'atteindre  $T_c$  au-delà de 55 K. Le LaFeAsO non dopé, qui est le parent composé du supraconducteur, est un membre de la grande famille LnTMPnO, où Ln représente un élément de terre rare 4f, TM - un élément de métal de transition avec une coque 3d plus qu'à moitié remplie, et Pn - un élément pnictogène [24]. Ils ont une structure cristalline commune de type ZrCuSiAs, appartenant au groupe d'espace tétragonal  $P4/nmm$  (figure I.7.(a)). Le cristal est formé par un empilement alterné de couches de LnO et de TMPn chargées électriquement et peut également être représenté par  $(LnO) + \delta (TMPn) - \delta$ . Plusieurs supraconducteurs à  $T_c$  élevé ont également été découverts dans d'autres composés analogues à base de Fe, y compris AFe<sub>2</sub>As<sub>2</sub> (A est un alcali élément métallique de terre tel que Sr et Ba) et LiFeAs Ceci, associé au  $T_c$  inférieur observé dans LaFePO et LaNiP (As) O ( $T_c = 2-4$  K), suggère fortement que les couches de FeAs jouent un rôle de premier plan dans l'apparition du  $T_c$  élevé. Cette vue est soutenue en partie par une analyse théorique de la structure de la bande d'énergie basée sur la théorie fonctionnelle de la densité, révélant que cinq orbitales Fe 3d hybridées avec As 4p contribuent à la surface de Fermi tandis que les couches LaO, A et Li sont des couches de blocage ou d'espacement qui agissent comme réservoir de charge. Avec l'évolution de l'élément TM, les propriétés électroniques et magnétiques des composés LnTMPnO varient de sorte qu'il s'agit d'un isolant antiferromagnétique pour TM = Mn, d'un supraconducteur pour TM = Fe, d'un métal ferromagnétique pour TM = Co et encore un supraconducteur pour TM = Ni [25].

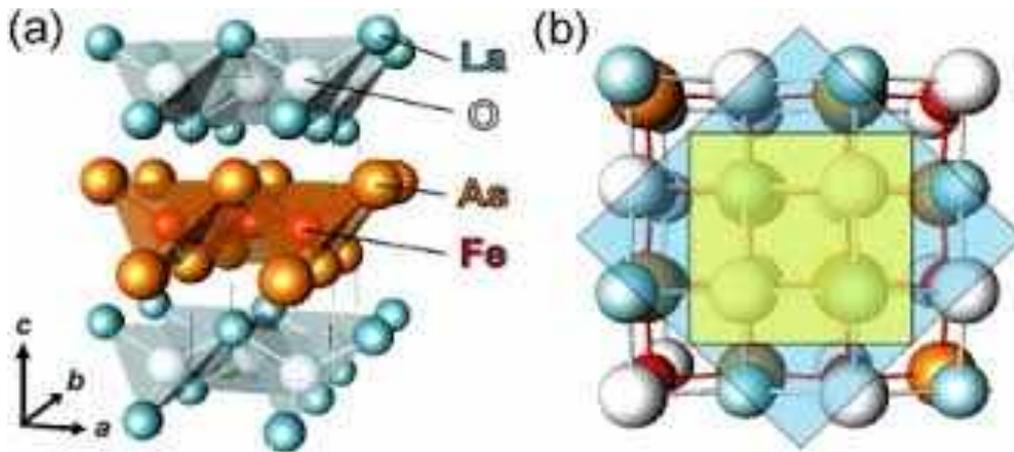


Figure .I.7. Structure cristalline de LaFeAsO.

- (a) Une vue schématique de la structure cristalline montre la structure en couches. Les tétraèdres déformés de FeAs<sub>4</sub> sont connectés de manière à partager les bords pour former la couche de FeAs. (b) Vue de dessus de la structure cristalline dans la direction c. Le carré intérieur représente la maille élémentaire en phase tétragonale (P4 / nmm). Le carré extérieur est celui de la phase orthorhombique (Cmma).

### I.7.2. Phase 122(BaFe<sub>2</sub>As<sub>2</sub>)

Les transitions de phases structurales et magnétiques du fer ternaire les arséniures SrFe<sub>2</sub>As<sub>2</sub> et EuFe<sub>2</sub>As<sub>2</sub> ont été étudiés par diffraction des rayons X sur poudre en fonction de la température et par spectroscopie Fe Mössbauer. Les deux composés cristallisent dans la structure tétragonale de type ThCr<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> à température ambiante et présentent des transitions structurales déplaçables à 203 K (SrFe<sub>2</sub>As<sub>2</sub>) ou 190 K (EuFe<sub>2</sub>As<sub>2</sub>) à symétrie de réseau orthorhombique en accord avec la relation groupe-sous-groupe entre I4/mmm et Fmmm. Les expériences de spectroscopie Fe Mössbauer avec SrFe<sub>2</sub>As<sub>2</sub> montrent un fractionnement du champ hyperfin complet en dessous de la température de transition de phase (8,91 T à 4,2 K). Très récemment, nous avons signalé l'arséniure de fer sans oxygène BaFe<sub>2</sub>As<sub>2</sub> avec la structure de type ThCr<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> comme un autre composé parent possible pour la supraconductivité. Peu de temps après, nous avons pu induire la supraconductivité par

dopage des trous dans le composé  $(\text{Ba}_{0.6}\text{K}_{0.4})\text{Fe}_2\text{As}_2$  avec  $T_C = 38\text{ K}$  et nous avons donc créé une autre famille de supraconducteurs à l'arséniure de fer. Un autre rapport sur la supraconductivité à  $37\text{ K}$  dans les  $\text{SrFe}_2\text{As}_2$  dopés isostructuraux K et Cs a suivi rapidement. La structure cristalline de  $\text{BaFe}_2\text{As}_2$  est représentée sur la figure .I.8. Le composé est constitué de couches presque identiques (FeAs), mais elles sont séparées par des atomes de baryum dans  $\text{BaFe}_2\text{As}_2$  [26].

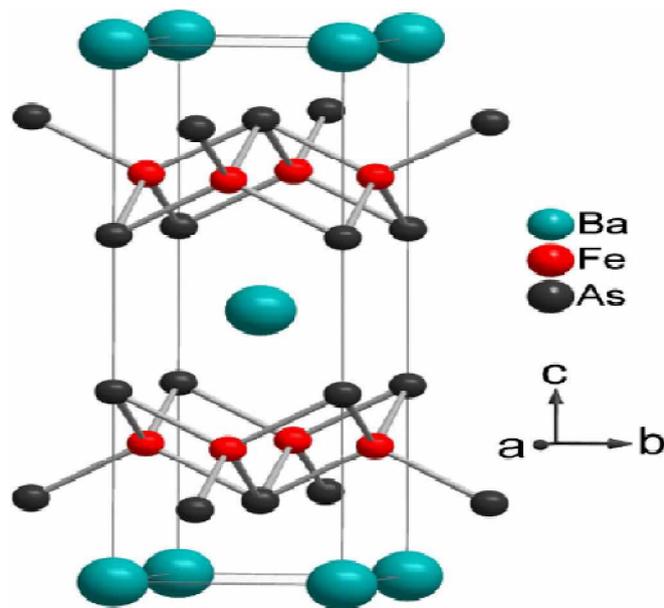


Figure .I.8. Structure cristalline de  $\text{BaFe}_2\text{As}_2$ .

### I.7.3. Phase 111 ( $\text{LiFeAs}$ )

Les plus récentes séries homologues d'As-pnictides supraconducteurs,  $\text{LiFeAs}$  ( $\text{Li111}$ ) et  $\text{NaFeAs}$  ( $\text{Na111}$ ) ont été synthétisées et étudiées. Les deux cristallisent avec la structure de type anti-PbFCl tétragonale en couches dans le groupe d'espace  $P4 / nmm$ . Les échantillons polycristallins et les monocristaux de  $\text{Li111}$  ( $\text{LiFeAs}$  est naturellement supraconducteur avec un  $T_c$  relativement élevé sans dopage chimique) et  $\text{Na111}$  affichent des transitions supraconductrices à  $\sim 18\text{ K}$  et  $12\text{-}25\text{ K}$ , respectivement.

Aucun ordre magnétique n'a été trouvé dans les deux composés, bien qu'un fond magnétique faible soit clairement mis en évidence. L'origine des supports et les compositions

stœchiométriques de Li111 et Na111 ont été explorées. Les précurseurs de FeAs pur ont d'abord été synthétisés à partir de la réaction de Fe de haute pureté (pièces 99,999%) et As (grumeaux, 99,999%) dans des conteneurs en quartz scellés à 600-800 ° C. Des échantillons de LiFeAs polycristallin ont ensuite été synthétisés par réaction à l'état solide de Li de haute pureté (rubans, 99,99%) et de précurseurs de FeAs à des températures élevées. les quantités stœchiométriques des matériaux de départ ont été scellées dans des tubes Nb soudés dans une atmosphère Ar.

Les échantillons polycristallins de Li111 ainsi obtenus sont noirs avec un éclat métallique et modérément sensible à l'air humide. La structure de Li111 a été déterminée par DRX sur un monocristal de  $\sim 0,28 \times 0,14 \times 0,02 \text{ mm}^3$  monté dans une fibre de verre sous un courant d'azote froid à  $-58 \text{ }^\circ \text{C}$ , à l'aide d'un diffractomètre Siemens SMART[27].

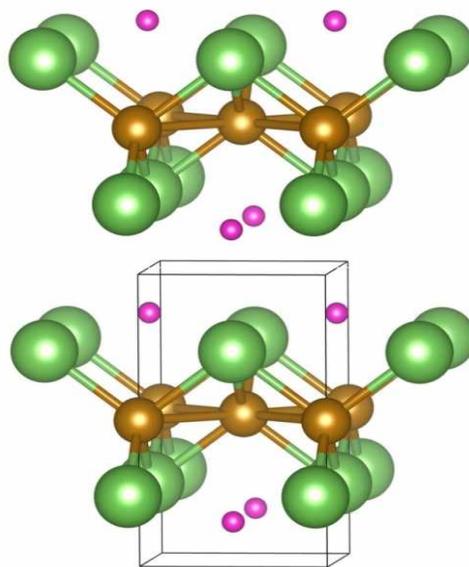


Figure .I.9. Structure cristalline de LiFeAs

#### I.7.4. Phase 11 FeSe (chalcogène)

Le FeSe est un cas à part dans la famille des Fe SC. Il a une structure cristalline très simple (figure 9), son diagramme de phases est un peu différent de celui de la plupart de ses congénères. En outre, c'est un système très prometteur pour la supraconductivité. En effet, il a été démontré que la température critique  $T_c$ , qui est d'environ 9K dans les monocristaux volumiques de FeSe à pression nulle, peut être considérablement augmentée dans des

conditions particulières, sous pression hydrostatique ou en élaborant des monocouches. Nous nous intéressons dans la prochaine section aux propriétés générales des monocristaux massifs de FeSe, pouvant atteindre une température critique de 100K en faisant croître une couche mince sur un substrat de  $\text{SrTiO}_3$  et dépassant tous les autres supraconducteurs à base de Fer, raison pour laquelle, nous focalisons l'étude sur ce composé binaire. [28]

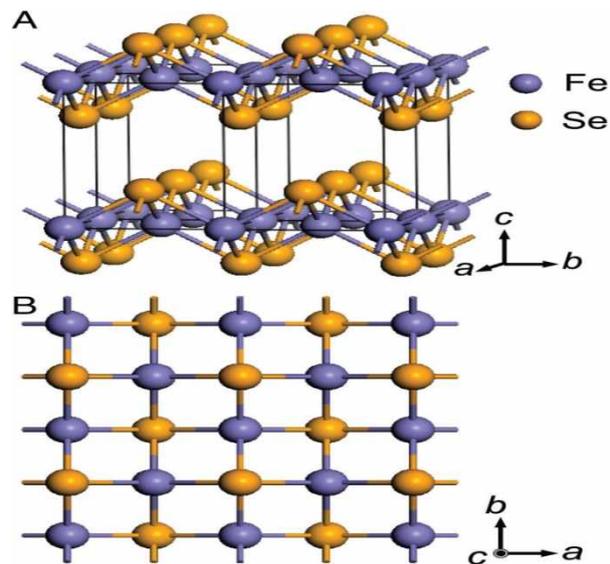


Figure .I.10. Structure cristalline de FeSe

#### I.8. Propriétés de FeSe :

- Comme la vaste majorité des supraconducteurs à base de Fer, Le sélénure de Fer est sensible à l'oxygène atmosphérique. Sa sensibilité n'est pas aussi grande que celle des pnictures de Fer.
- Le FeSe présente une toxicité moindre par rapport aux pnictures de Fer.
- Le FeSe est un très bon métal à température ambiante et est donc très malléable. Contrairement aux cuprates supraconducteurs qui sont des céramiques.
- Le FeSe aussi possède une capacité à champ critique supérieur élevé.

### I.9. Domaines d'application de FeSe :

Les sélénures de Fer FeSe ont suscité un intérêt considérable pour leurs propriétés magnétiques et électriques, qui ouvrent de larges possibilités d'application dans le domaine de la fabrication de nombreux équipements à l'état solide tel que :

- ❖ Les panneaux solaires,
- ❖ Dispositifs magnétiques, magnétoélectronique,
- ❖ Supraconducteurs à basse température et optoélectronique,
- ❖ Activité photocatalytique,
- ❖ Détection électrochimique,
- ❖ Application de la pile à combustible.

## RÉFÉRENCES:

- [1] Kamihara Y., T. Watanabe, M. Hirano & H. Hosono, *J. Am. Chem. Soc.*, 130 (11), 3296–3297 (2008).
- [2] 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).
- [3] G. S. Girolami, *J. Chem. Educ.*, 86, 1200 (2009).
- [4] 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).
- [5] Y. Mizuguchi, H. Takeya, Y. Kawasaki, T. Ozaki, S. Tsuda, T. Yamaguchi, and Y. Takano, *Appl. Phys. Lett.*, 98, 042511 (2011).
- [6] H. Trey, P. S. Gygax, and J. P. Jan, *J. Low. Temp. Phys.*, 11, 421 (1973).
- [7] H. Takahashi, K. Igawa, K. Arii, Y. Kamihara, M. Hirano, and H. Hosono, *Nature*, 453, 376 (2008).
- [8] 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).
- [9] 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).
- [10] H. H. Wen, G. Mu, L. Fang, H. Yang, and X. Zhu, *Europhys. Lett.*, 82, 17009 (2008).
- [11] Laplace, Y. (2011). Étude par RMN du magnétisme et de la supraconductivité dans les pnictures de Fer, Paris 11.
- [12] J.G. Bednorz and K.A. Müller. Possible High  $T_c$  Superconductivity in the Ba-La-Cu-O System. *Zeitschrift für Physik B - Condensed Matter*, 64 :189–193, 1986.
- [13] Y. LePage, W. R. McKinnon, J. M. Tarascon, L. H. Greene, G. W. Hull, and D. M. Hwang. Room-temperature structure of the 90-K bulk superconductor  $YBa_2Cu_3O_{8-x}$ . *Phys. Rev. B*, 35(13) :7245–7248, May 1987.
- [14] R. J. Cava, B. Batlogg, R. B. van Dover, D.W. Murphy, S. Sunshine, T. Siegrist, J. P. Remeika, E.A. Rietman, S. Zahurak, and G. P. Espinosa. Bulk superconductivity at 91 K in single-phase oxygen-deficient perovskite  $Ba_2YCu_3O_{9-d}$ . *Phys. Rev. Lett.*, 58(16) :1676–1679, Apr 1987.
- [15] U.S. Department of Energy. Basic research needs for superconductivity : Report of the Basic Energy Sciences Workshop on Superconductivity, May 2006.

- [16] Yoichi Kamihara, Takumi Watanabe, Masahiro Hirano, and Hideo Hosono. Ironbased layered superconductor  $\text{La}[\text{O}_{1-x}\text{F}_x]\text{FeAs}$  ( $x = 0:05 \square 0:12$ ) with  $T_c=26\text{k}$ . *Journal of the American Chemical Society*, 130(11) :3296–3297, 2008.
- [17] Xing, S. (2017). Étude par ARPES et STS des propriétés électroniques d'un supraconducteur haute  $T_c$  à base de fer et de chaînes de polymères élaborées à la surface de métaux nobles.
- [18] Texier, Y. (2013). Diagramme de phase et corrélations électroniques dans les supraconducteurs à base de Fer: une étude par RMN.
- [19] Johnston D. C. (2010). *Advances in Physics*. 59, 803–1061.
- [20] Brouet V., Jensen M. F., Lin P.-H., Taleb-Ibrahimi A., Le Fèvre P., Bertran F., Lin C.-H., Ku W., Forget A. & Colson D. (2012). *Phys. Rev. B*. 86, 075123.
- [21] Messiad, M. (2019). Étude de premier principe des propriétés électroniques et magnétiques des matériaux supraconducteurs à base de fer.
- [22] Takahashi H, Igawa K, Arii K, Kamihara Y, Hirano M and Hosono H 2008 *Nature* 453 3768.
- [23] Chen X H, Wu T, Wu G, Liu R H, Chen H, Fang D F 2008 *Nature* 453 761–2.
- [24] Zimmer B I, Jeitschko W, Albering J H, Glaum R and Reehuis M 1995 *J. Alloys Compd.* 229 238–42.
- [25] Nomura, T., S. W. Kim, et al. (2008). "Crystallographic phase transition and high- $T_c$  superconductivity in  $\text{LaFeAsO: F}$ ." *Superconductor Science and Technology* 21(12): 125028.
- [26] Tegel, M., M. Rotter, et al. (2008). "Structural and magnetic phase transitions in the ternary iron arsenides  $\text{SrFe}_2\text{As}_2$  and  $\text{EuFe}_2\text{As}_2$ ." *Journal of Physics: Condensed Matter* 20(45): 452201.
- [27] Stewart, G. (2011). "Superconductivity in iron compounds." *Reviews of Modern Physics* 83(4): 1589
- [28] Massat, P. (2017). "Spectroscopie Raman du supraconducteur  $\text{FeSe}$ ."

# **CHAPITRE II**

## **Méthodes de Calcul**

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

#### II .1.Introduction

La physique de la matière condensée et la science des matériaux sont concernées fondamentalement la compréhension et l'exploitation des propriétés des systèmes d'électrons et de noyaux atomiques interagissant. Ceci est bien connu depuis le développement de la mécanique quantique. Avec ceci vient la reconnaissance qu'au moins presque toutes les propriétés des matériaux qui peuvent être étudiées par des outils de calcul convenable pour résoudre ce problème particulier de la mécanique quantique [1].

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

Au cours de ce chapitre, nous allons discuter de différentes approximations nécessaires à la résolution de l'équation de *Schrödinger* pour un système complexe. Ces approximations communes DFT sont les suivantes :

L'approximation adiabatique (*Born-Oppenheimer*) consiste à la séparation des mouvements nucléaires et électroniques. L'équivalence entre un système de particules en interaction et un système de particules indépendantes amène à faire l'approximation de *Hartree-Fock* se révèle à travers la décomposition de la fonction d'onde multiélectronique en un produit de fonctions spin orbitales mono électroniques, alors qu'en DFT c'est la densité électronique du système qui est exprimée comme une somme des densités associées à chaque particule.

## II.2. Equation de Schrödinger

Les solides sont constitués par une association de particules élémentaires : les ions et les électrons. Le problème théorique fondamental de la physique des solides est de comprendre l'organisation intime de ces particules à l'origine de leurs propriétés. Mais dans ce cas, la mécanique classique s'avère être insuffisante et il faut faire appel à la mécanique quantique dont la description quantique non-relativiste d'un système moléculaire ou cristallin est basée sur l'équation de Schrödinger [2]. Une introduction à ce formalisme débute nécessairement par la présentation de l'équation de Schrödinger exacte ("équation à plusieurs corps") qui sera simplifiée ultérieurement par diverses approximations rendant facile sa résolution. Le traitement de ce "problème à plusieurs corps" en mécanique quantique consiste à rechercher les solutions de l'équation de Schrödinger suivante :

$$\hat{H}\psi(\vec{R}, \vec{r}) = E \psi(\vec{R}, \vec{r}) \quad (\text{II.1})$$

Dans laquelle  $\hat{H}$  représente l'opérateur Hamiltonien total à plusieurs corps,  $\psi(\vec{R}, \vec{r})$  est la fonction d'onde du système, elle contient toute l'information du système. Tel que  $\vec{R} = \{\vec{R}_i; i = 1, \dots, N_n\}$  sont les coordonnées des noyaux,  $N_n$  est le nombre d'atomes dans le système et  $\vec{r} = \{\vec{r}_i; i = 1, \dots, N_e\}$  représente les coordonnées des électrons,  $N_e$  est le nombre d'électrons. Où dans le cas simple, l'hamiltonien se compose de cinq termes : l'énergie cinétique des noyaux et celle des électrons, ainsi que les différentes interactions entre eux.

$$\hat{H} = \hat{T}_e(\vec{r}) + \hat{T}_n(\vec{R}) + \hat{V}_{ne}(\vec{R}, \vec{r}) + \hat{V}_{ee}(\vec{r}) + \hat{V}_{nn}(\vec{R}) \quad (\text{II.2})$$

Dans laquelle les termes  $\hat{T}_e(\vec{r})$ ,  $\hat{T}_n(\vec{R})$ ,  $\hat{V}_{ne}(\vec{R}, \vec{r})$ ,  $\hat{V}_{ee}(\vec{r})$ ,  $\hat{V}_{nn}(\vec{R})$  correspondent respectivement aux termes suivants, exprimés en unités (S.I) :

$$T_e = - \frac{\hbar^2}{2} \sum_i \nabla_i^2, \text{ Énergie cinétique des } M \text{ électrons de masse } m_e.$$

$$T_n = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\tilde{N}^2 \dot{R}_i}{M_n}, \text{ Énergie cinétiques des } N \text{ noyaux de masse } M_n.$$

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

$$V_{e-e} = \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i',j} \frac{e^2}{|r_{i'} - r_j|}, \text{ Interaction coulombienne répulsive électron-électron.}$$

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

$e$  est la charge de l'électron  $m$  est la masse de l'électron.

$M$  est la masse de noyau.

$r_i, r_j$  définissant les positions des électrons (i) et (j) respectivement.

$R_i, R_j$  définissant les positions des noyaux (i) et (j) respectivement.

L'Hamiltonien global s'écrit :

$$\hat{H}_T = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\tilde{N}^2 \dot{R}_i}{M_n} - \frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\tilde{N}^2 \dot{r}_i}{m_e} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2 Z_i}{|R_i - r_j|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i',j} \frac{e^2}{|r_{i'} - r_j|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i',j} \frac{e^2 Z_i Z_j}{|R_i - R_j|} \quad (\text{II.3})$$

Pour un système possédant  $N$  atomes et  $M$  électrons, le problème à traiter est à  $(N+M)$  particules en interaction électromagnétique. A titre d'exemple, un solide comporte typiquement un nombre d'électrons de valence de l'ordre de  $10^{25}$  qui sont mutuellement en interaction et en déplacement dans le champ électromagnétique de  $10^{24}$  cœurs d'ions qui sont également en interaction mutuelle. La complexité de ce problème serait trop importante pour qu'il puisse être résolu sans aucune simplification supplémentaire.

### II.2.1. Approximation de Born-Oppenheimer

Cette approximation appelée «adiabatique», proposée par *Born* et *Oppenheimer* [3], visait à simplifier l'équation de Schrödinger, en tenant en compte l'énorme différence de masse qui existe entre les électrons et les noyaux. On peut donc, découpler le mouvement

des électrons de celui des noyaux, en estimant que leur mouvement est beaucoup plus lent que celui des électrons.

On les considère comme fixes dans l'étude du mouvement des électrons du système. On traite alors les distances internucléaires comme des paramètres. On néglige ainsi l'énergie cinétique  $\hat{T}_n$  et l'énergie potentielle noyaux-noyaux devient une constante qu'on peut choisir comme la nouvelle origine des énergies. On définit alors l'hamiltonien électronique comme suit :

$$\hat{H}_e = \hat{T}_e(\vec{r}) + \hat{V}_{ee}(\vec{r}) + \hat{V}_{ne}(\vec{R}, \vec{r}) \quad (II.4)$$

Soit :

$$\hat{H}_e = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_i^2}{m_e} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2 Z_i}{|\vec{R}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (II.5)$$

La difficulté réside toujours dans le terme  $\hat{V}_{ee}$ , qui est contrairement à  $\hat{T}_e$  et  $\hat{V}_{ne}$ , couple les coordonnées de tous les électrons en interaction, ce qui fait de la résolution analytique de l'équation de Schrödinger toujours impossible, même par voie numérique, sauf dans des cas très simples comme celui de l'atome d'hydrogène.

### II.2.2. L'approximation de Hartree

Dans l'approximation de Hartree [4], où l'on considère les électrons comme indépendants, chaque électron se déplace dans un champ moyen créé par les noyaux et les autres électrons, ce qui permet de remplacer le potentiel du type  $\frac{1}{r_{ij}}$  qui dépend des coordonnées de deux électrons par une expression définissant l'interaction électronique qui dépend des coordonnées de chaque électron isolé. L'équation de Schrödinger dans l'approche de Hartree pour un électron est [5]:

$$-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 \Psi_i(\vec{r}) + v_H(\vec{r})\Psi_i(\vec{r}) + v_{ext}(\vec{r})\Psi_i(\vec{r}) = E_i\Psi_i(\vec{r}) \quad (II.6)$$

$$\text{Avec : } v_{ext}(\vec{r}) = -e^2 Z \sum_{\mathbf{R}} \frac{1}{|\mathbf{R}-\mathbf{r}|} \quad (\text{II.7})$$

Et :  $v_H(\vec{r}) = -e \int d\vec{r}' \rho(\vec{r}') \frac{1}{|\vec{r}-\vec{r}'|}$  est l'action des autres électrons, où l'on considère que ces électrons forment une distribution de charge négative  $\rho(\vec{r}')$ . C'est-à-dire que l'électron se déplace dans un potentiel électrostatique moyen  $v_H(\vec{r})$  provenant de l'ensemble des électrons voisins [6].

### II.2.3. 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 ( $\rho$ ). 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.1) 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.

$$\rho(r \rightarrow \infty) = 0 \quad ; \quad \int \rho(x) = N \quad ; \quad \rho(\vec{r}) = \sum_i \Psi_i^*(\vec{r}) \Psi_i(\vec{r}) \quad (\text{II.8})$$

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,  $\rho(\mathbf{r})$  définie dans l'espace physique à 3 dimensions alors que  $\Psi$  est définie dans l'espace à  $3N$  dimensions. Finalement, il peut être remarqué que  $\rho(\mathbf{r})$  semble contenir assez d'information

pour décrire le système (Figure II. 1), tandis que  $\Psi$  dispose de beaucoup plus d'informations dont certaines ne sont pas nécessaires dans la description de la liaison chimique [7].

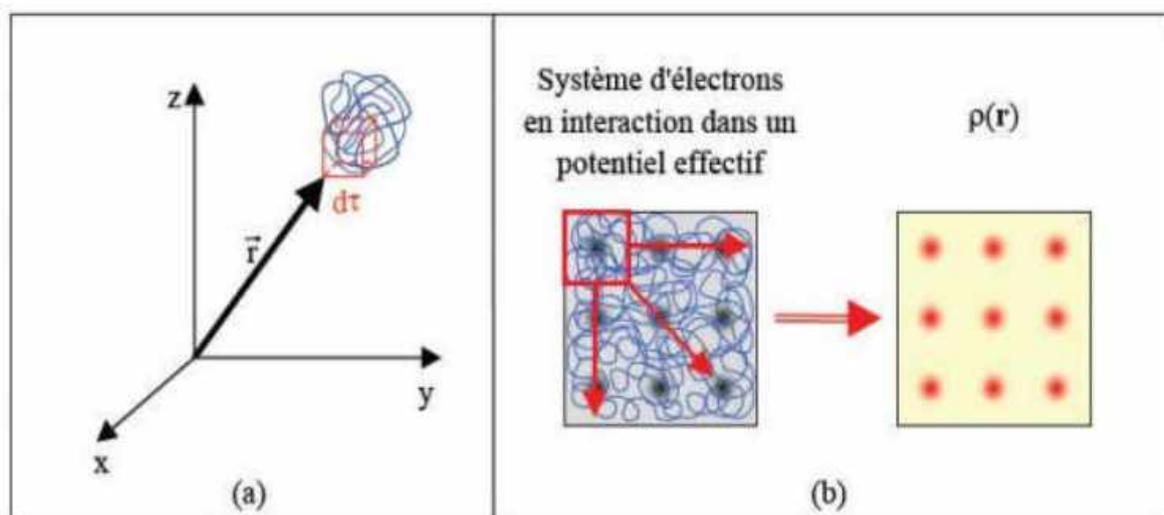


Figure II.1. Définition de la densité électronique (représentation schématique).

La fonction d'onde, La densité d'électrons  $\rho(\mathbf{r})$  et le potentiel de Hartree,  $v_H(\vec{r})$  sont interdépendants. C'est la raison pour laquelle cette approche est appelée approximation du champ auto-cohérent [8].

L'équation de Hartree ne donne pas de très bons résultats car elle ne répond pas au principe d'exclusion de Pauli. Et si on fait intervenir le principe de Pauli on aboutit à l'équation de Hartree-Fock [9].

## II. 2.4.L'approximation de Hartree-Fock

En 1928 deux ans après la publication de l'équation de Schrödinger, Hartree [10] a proposé une méthode pour résoudre cette équation pour les systèmes à plusieurs électrons. Cette approximation considère les électrons indépendants les uns des autres et appliquée pour la première fois aux atomes [11,12].

Dans cette approche, afin de tenir compte du principe d'antisymétrie imposant à la fonction d'onde  $\Psi$  de changer de signe au cours de la permutation de deux électrons, Hartree et Fock ont proposé d'appliquer le principe d'exclusion de Pauli en remplaçant la fonction d'onde multiélectronique  $\Psi$  par un déterminant de Slater construit à partir de N fonctions d'onde monoélectroniques  $\Psi_i$ :

$$\Psi_{ele}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{pmatrix} \Psi_1(r_1) & \dots & \Psi_N(r_1) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \Psi_1(r_N) & \dots & \Psi_N(r_N) \end{pmatrix} \quad (II.9)$$

Où :  $\frac{1}{\sqrt{N!}}$  est la constante de normalisation.

La permutation des coordonnées de deux électrons correspond à la permutation de deux lignes ou deux colonnes où le déterminant change le signe c'est-à-dire que le déterminant satisfait le principe d'antisymétrie.

Les équations de Hartree-Fock s'écrivent sous la forme :

$$-\frac{\hbar}{2m} \nabla^2 \Psi_i(\vec{r}) + v_H(\vec{r}) \Psi_i(\vec{r}) + v_{ext}(\vec{r}) \Psi_i(\vec{r}) + v_x(\vec{r}) \Psi_i(\vec{r}) = E_i \Psi_i(\vec{r}) \quad (II.10)$$

Où  $v_x(\vec{r})$  est le potentiel non linéaire et non local d'échange introduit par Fock :

$$v_x(\vec{r}) \Psi_i(\vec{r}) = \sum_{j \neq i}^{Ne} \int d\vec{r}' \frac{\Psi_j^*(\vec{r}') \Psi_i(\vec{r}') \Psi_j(\vec{r})}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \quad (II.11)$$

Les systèmes étudiés comportant un grand nombre d'électrons et le caractère non local du potentiel d'échange introduit par Fock rendent les équations de Hartree-Fock difficiles à résoudre. Slater [13] approxime le terme d'échange en supposant qu'il possède un caractère local contrairement à l'AHF. Ce potentiel d'échange s'écrit sous la forme:

$$v_x(\vec{r}) = -6\alpha \left( \frac{3\rho(\vec{r})}{8\pi} \right)^{1/3} \quad (II.12)$$

Où :  $\alpha$  est un paramètre sans dimension.

Cette méthode de Slater dite la méthode  $X_\alpha$  permet d'effectuer des calculs sur des systèmes physiques réels, mais elle conduit à des résultats pas toujours satisfaisants à cause de l'ignorance des corrélations électroniques, car les interactions électron-électron produisent un terme d'énergie en plus du terme d'énergie introduit par Fock, c'est le terme d'énergie de corrélation.

L'énergie de corrélation ( $E_{corr}$ ) est la différence entre l'énergie totale exacte du système électronique ( $E_{exact}$ ) et celle de Hartree-Fock :

$$E_{corr} = E_{exact} - E_{HF} \quad (II.13)$$

$E_{HF}$  étant toujours supérieure à l'énergie exacte,  $E_{corr}$  est une quantité négative.

## II.3. Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

### II.3.1. Fondement théorique

Les méthodes ab-initio cherchent à prédire les propriétés des matériaux, par la résolution des équations de la mécanique quantique, sans utiliser de variables ajustables. Parmi les méthodes ab-initio, la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est une formulation du problème quantique à N corps en un problème portant uniquement sur la densité électronique. Le concept fondamental de la DFT est que l'énergie d'un système électronique peut être exprimée en fonction de sa densité.

C'est en fait une idée ancienne datant principalement des travaux de Thomas [14] et Fermi [15].

Aujourd'hui, la DFT constitue l'une des méthodes les plus utilisées pour les calculs quantiques de la structure électronique du solide, car la réduction du problème qu'elle apporte permet de rendre accessible au calcul l'état fondamental d'un système comportant un nombre important d'électrons. Notons qu'il est attractif d'utiliser la densité électronique car elle ne dépend que des 3 coordonnées spatiales ou à la limite si l'on considère deux populations de spins ( $\uparrow$  et  $\downarrow$ ) pour décrire les systèmes magnétiques.

Notons cependant que la DFT a réellement été établie avec les théorèmes fondamentaux exacts de Hohenberg et Kohn en 1964 [16] qui relient l'énergie de l'état fondamental et sa densité de façon unique.

### II.3.2. Les théorèmes de Hohenberg et Kohn

L'approche de Hohenberg et Kohn [16] s'applique pour tout système à plusieurs particules en interaction évoluant dans un potentiel externe. Elle se base sur deux théorèmes :

- Théorème 1 : Pour un système d'électrons en interaction, le potentiel externe  $v_{ext}(\vec{r})$  est déterminé d'une façon unique, à une constante près, par la densité électronique de l'état fondamental  $\rho(\mathbf{r})$ .

$$E = E[\rho(\mathbf{r})] \quad (\text{II.14})$$

Ce théorème met en évidence une correspondance unique entre le potentiel extérieur et la densité électronique. C'est-à-dire que toutes les propriétés du système peuvent être complètement déterminées (on peut construire l'hamiltonien) si l'on connaît cette densité électronique fondamentale.

Cependant, la question qui se pose ici est : comment pouvons-nous être sûrs qu'une telle densité est vraiment la densité de l'état fondamental que nous recherchons ?

La réponse à cette question est donnée par le deuxième théorème de *Hohenberg-Kohn* qui établit le caractère variationnel de la fonctionnelle de l'énergie  $E[\rho]$  et il s'énonce de la manière suivante:

- Théorème 2 : On peut définir une fonctionnelle universelle de l'énergie  $E[\rho]$  en terme de la densité  $\rho(\mathbf{r})$ , valide pour tout potentiel externe  $v_{ext}(\vec{r})$ . Pour chaque  $v_{ext}(\vec{r})$  particulier, l'énergie exacte de l'état fondamental du système est le minimum global de cette fonctionnelle et la densité qui minimise la fonctionnelle de l'énergie est la densité exacte de l'état fondamental.

$$E(\rho_0) = \min E(\rho) \quad (\text{II.15})$$

$\rho_0$  La densité de l'état fondamental

La fonctionnelle de l'énergie totale de l'état fondamental s'écrit comme suit :

$$E[\rho(\mathbf{r})] = \int v_{ext}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} + F[\rho] \quad (\text{II.16})$$

Où  $v_{ext}$  représente le potentiel externe agissant sur les particules. Tandis que  $F_{HK}[\rho(\vec{r})]$  représente la fonctionnelle universelle de Hohenberg et Kohn, avec :

$$F_{HK} [\rho(\vec{r})] = \langle \Psi | T + V | \Psi \rangle = T[\rho] + V[\rho] \quad (II.17)$$

La connaissance de cette fonctionnelle permet de déterminer l'énergie totale et la densité de charge de l'état fondamental pour un potentiel externe donné, en utilisant le principe variationnel. Malheureusement, le théorème de *Hohenberg* et *Kohn* ne donne aucune indication de la forme de  $F_{HK} [\rho(\vec{r})]$ .

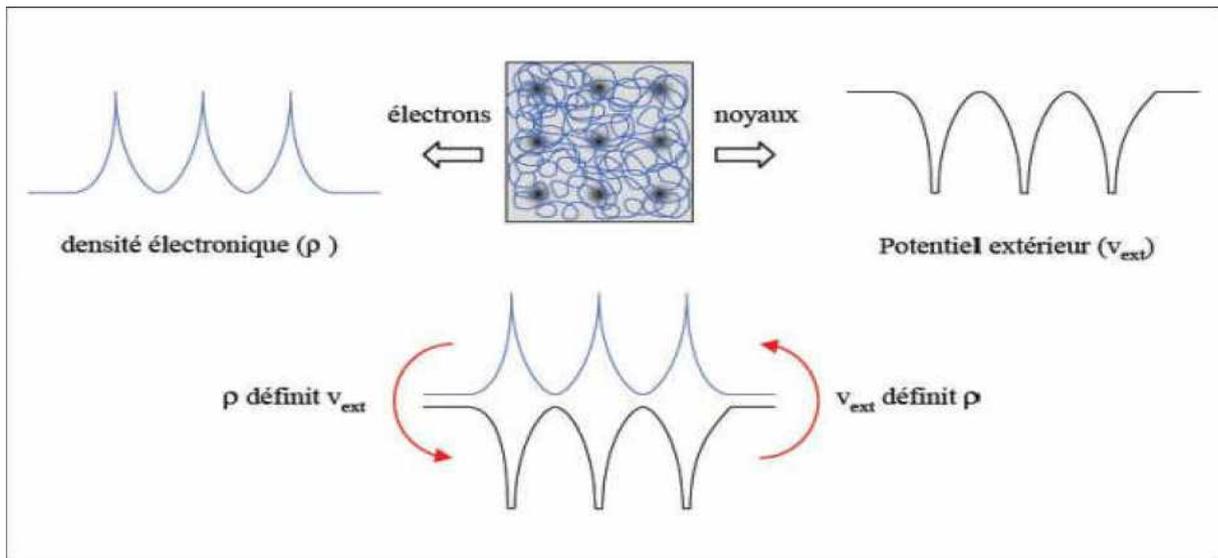


Figure .II. 2. Premier théorème de Hohenberg et Kohn.

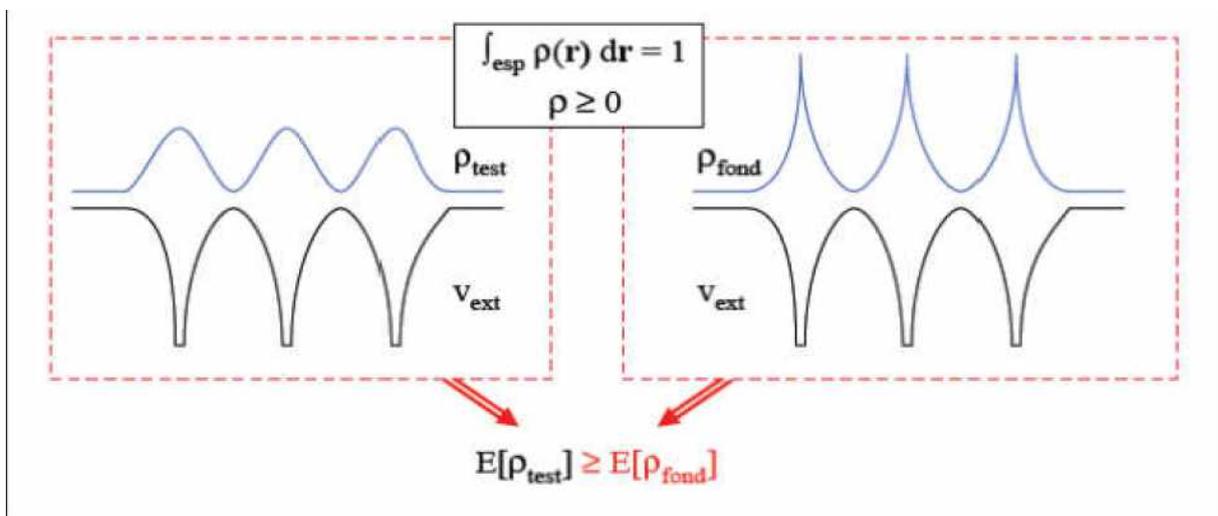


Figure .II.3. Deuxième théorème de Hohenberg et Kohn.

### II.3.3. Equations de Kohn-Sham

En 1965 la théorie de la fonctionnelle de densité doit son succès à l'approche proposée par *Kohn* et *Sham* (KS) [17]. Cette approche a pour but de déterminer les propriétés exactes d'un système à plusieurs particules en utilisant des méthodes à particules indépendantes. En pratique, cette révolution en la matière a permis d'effectuer certaines approximations qui se sont révélées très satisfaisantes. L'approche de *Kohn* et *Sham* remplace le système à particules interagissant entre elles et qui obéit à l'*Hamiltonien*, par un système moins complexe facilement résolvable.

Cette approche assure que la densité à l'état fondamental du système en question est égale à celle de certains systèmes à particules non interagissant entre elles. Ceci implique des équations de particules indépendantes pour le système non interagissant, en regroupant tous les termes compliqués et difficiles à évaluer, dans une fonctionnelle d'échange-corrélation  $E_{xc}[\rho]$ .

$$E_{KS} = F[\rho] + \int dr^3 v_{ext}(r) = T_S[\rho] + E_H[\rho] + E_{xc}[\rho] + \int dr^3 v_{ext}(r) \quad (II.18)$$

$T_S$  est l'énergie cinétique d'un système de particules indépendantes noyées dans un potentiel effectif qui n'est autre que celui du système réel ;(Passage d'une description basé sur la fonction d'onde à  $N$  électrons( $\Psi$ ) à  $N$  fonctions d'ondes à un électron ( $\varphi_i$ ))

$$T_S[\rho] = \langle \Psi_N | T_e | \Psi_N \rangle = \left\langle \varphi_i \left| -\frac{1}{2} \nabla^2 \right| \varphi_i \right\rangle \quad (II.19)$$

$E_H$  L'énergie de *Hartree* ou l'énergie d'interaction de coulomb associée à l'auto interaction de la densité électronique définie par :

$$E_H[\rho] = \frac{1}{2} \int d^3r \int d^3r' \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} \quad (II.20)$$

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^{N_e} |\varphi_i(\vec{r})|^2 = \rho_0(\vec{r}_i) \quad (II.21)$$

La solution du système auxiliaire de *Kohn* et *Sham* pour l'état fondamental peut être vue tel un problème de minimisation tout en respectant la densité  $\rho(\vec{r})$ . A l'exception de  $T_S$  qui est fonctionnelle des orbitales, tous les autres termes dépendent de la densité.

Par conséquent il est possible de faire varier les fonctions d'onde et ainsi déduire l'équation variationnelle.

$$\frac{\delta E_{KS}}{\delta \varphi_i^*(r)} = \frac{\delta T_S}{\delta \varphi_i^*(r)} + \left[ \frac{\delta E_{ext}}{\delta \rho(r)} + \frac{\delta E_H}{\delta \rho(r)} + \frac{\delta E_{xc}}{\delta \rho(r)} \right] \frac{\delta \rho(r)}{\delta \varphi_i^*(r)} = 0 \quad (II.22)$$

Avec la contrainte d'ortho normalisation  $\langle \varphi_i | \varphi_j \rangle = \delta_{i,j}$  Ceci nous donne la forme de *Kohn Sham* pour les équations de *Schrödinger* :

$$(H_{KS} - \varepsilon_i) \varphi_i(r) = 0 \quad (II.23)$$

$\varepsilon_i$  représentent les valeurs propres, et  $H_{KS}$  est l'*Hamiltonien* effectif

$$H_{KS}(r) = -\frac{1}{2} \nabla^2 + v_{KS}(r) \quad (II.24)$$

$$v_{KS}(r) = v_{ext}(r) + \frac{\delta E_H}{\delta \rho(r)} + \frac{\delta E_{xc}}{\delta \rho(r)} \quad (II.25)$$

Les équations (II.24)-(II.25) sont connues sous le nom des équations de *Kohn et Sham*, avec la densité  $\rho(r)$  et l'énergie totale  $E_{KS}$  résultantes. Ces équations sont indépendantes de toute approximation sur la fonctionnelle  $E_{xc}[\rho]$ , leur résolution permet d'obtenir les valeurs exactes de la densité et l'énergie de l'état fondamental du système interagissant, à condition que  $E_{xc}[\rho]$  exacte soit connue. Cette dernière peut être décrite en fonction de la fonctionnelle de Hohenberg Kohn.

$$E_{xc}[\rho] = F_{HK}[\rho] - (T_S[\rho] + E_H[\rho]) \quad (II.26)$$

Ou plus explicitement ;

$$E_{xc}[\rho] = \langle \hat{T} \rangle - T_S[\rho] + \langle \hat{v}_{int} \rangle - E_H[\rho] \quad (II.27)$$

Cette énergie est associée au potentiel d'échange-corrélation  $v_{xc}(r) = \frac{\partial E_{xc}}{\partial \rho(r)}$ .

L'efficacité de l'approche de Kohn-Sham dépend de la précision de l'énergie d'échange et de corrélation dont l'expression analytique est inconnue. Cependant, plusieurs approximations sont proposées.

#### II.4. La fonctionnelle d'échange-corrélation

La seule fonctionnelle de la densité qui demeure inconnue dans le formalisme de *Kohn et Sham* est la fonctionnelle d'échange-corrélation  $E_{xc}[\rho(r)]$ . Ainsi, pour résoudre les équations de *Kohn et Sham*, diverses fonctionnelles d'échange-corrélation ont été

envisagées. En général, les effets dus aux interactions entre les électrons peuvent être classés en trois catégories : l'échange, la corrélation dynamique et la corrélation non dynamique.

L'effet d'échange, appelé aussi la corrélation de Fermi, résulte de l'antisymétrie de la fonction d'onde totale ; le principe de Pauli dit que la probabilité de trouver deux électrons de même spin dans le même endroit est nulle. Cet effet est indépendant de la charge de l'électron et est pris en compte dans la théorie de *Hartree-Fock* à cause de l'antisymétrie du déterminant de *Slater* représentant la fonction d'onde.

La corrélation de Coulomb provient de la charge de l'électron et précisément de la répulsion électrostatique entre les électrons  $1/(r - r')$ . Elle correspond essentiellement à des effets de corrélation pour des électrons de coeur. Contrairement à l'effet d'échange, la corrélation de Coulomb ne dépend pas de spin. Cet effet est négligé par la théorie de *Hartree-Fock*. Le troisième effet provient du fait que les fonctions d'onde électroniques sont formulées en termes de particules indépendantes. Il s'agit de la correction de "*self-interaction*", qui doit conduire à un comptage correct du nombre de paires d'électrons.

La fonctionnelle d'échange-corrélation se doit de tenir compte, en plus de ce qui a été énoncé, de la différence d'énergie cinétique entre le système fictif non interactif et le système réel. Ainsi, le calcul de l'énergie et du potentiel d'échange-corrélation repose sur un certain nombre d'approximations.

#### II.4.a. L'approximation de la densité locale (LDA)

L'approche de la densité locale (Local Density Approximation LDA) découle directement du modèle du gaz homogène d'électrons. Elle repose sur l'hypothèse que les termes d'échange-corrélation ne dépendent que de la valeur locale de  $\rho(r)$ . C'est-à-dire qu'elle traite un système non homogène comme étant localement homogène.

Ce qui revient à effectuer les deux hypothèses suivantes :

- Les effets d'échange-corrélation sont dominés par la densité située au point  $\vec{r}$ .
- La densité  $\rho(\vec{r})$  est une fonction variant lentement vis-à-vis de  $\vec{r}$ .

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

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(r)] = \int \varepsilon_{xc}^{LDA}(\rho)\rho(r)dr \quad (II.28)$$

Où  $E_{xc}^{LDA}[\rho(r)]$  est l'énergie d'échange et de corrélation par électron dans un gaz d'électrons dont la distribution est supposée uniforme.

A partir de  $\varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})]$ , le potentiel d'échange-corrélation  $v_{xc}^{LDA}(\vec{r})$  peut être obtenu d'une façon variationnelle selon l'équation :

$$v_{xc}^{LDA}(\vec{r}) = \frac{\delta(\rho(\vec{r})\varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})])}{\delta\rho(\vec{r})} \quad (II.29)$$

La LDA suppose que la fonctionnelle  $\varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})]$  est purement local. Cette énergie est divisée en deux termes :

$$\varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \varepsilon_x[\rho(\vec{r})] + \varepsilon_c[\rho(\vec{r})] \quad (II.30)$$

Où :  $\varepsilon_x[\rho(\vec{r})]$  est l'énergie d'échange et  $\varepsilon_c[\rho(\vec{r})]$  est l'énergie de corrélation.

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

$$\varepsilon_x^{LDA}[\rho(\vec{r})] = -0.4581/r_s \quad (II.31)$$

Avec  $\rho = \left(\frac{4\pi r_s^3}{3}\right)^{-1}$ . Le terme de corrélation a été estimé en premier par *Wigner* par :

$$\varepsilon_c^{LDA}[\rho(\vec{r})] = -\frac{0.44}{r_s+7.8} \quad (II.32)$$

Par ailleurs, l'énergie de corrélation d'un gaz d'électrons libres a été modélisée par *Ceperly* et *Alder* [18], et a été donnée par *Perdew* et *Zunger* [19] par :

$$\varepsilon_c[\rho(\vec{r})] = \frac{-0.1423}{1+1.0529\sqrt{r_s}+0.3334r_s} \quad r_s > 1 \quad (II.33)$$

$$\varepsilon_c^{LDA}[\rho(\vec{r})] = -0.048 + 0.0311 \ln(r_s) - 0.0116r_s + 0.002 \ln(r_s) \quad r_s < 1 \quad (II.34)$$

La fonctionnelle  $\varepsilon_{xc}$  peut être constante, mais généralement, elle est déterminée par des procédures de paramétrage comme celles de *Wigner* [20], *Ceperly* et *Alder* [18], *Perdew* et *Zunger* [19], *Kohn* et *Sham* [17], *Hedin* et *Lundqvist*[21] et *Perdew* et *Wang* [22].

Pour les systèmes magnétiques, le spin électronique introduit un degré de liberté supplémentaire et la LDA doit être alors étendue à l'*Approximation de la Densité Locale de*

*Spin* (LSDA : *Local Spin Density Approximation*), où l'énergie d'échange et corrélation est fonctionnelle des deux densités de spin, haut et bas :

$$E_{XC}^{LSDA}[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}] = \int \varepsilon_{XC}(\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow})[\rho_{\uparrow} + \rho_{\downarrow}] dr \quad (II.35)$$

L'avantage de cette approximation est qu'elle permet de décrire des systèmes placés dans un champ magnétique externe et d'accéder à la susceptibilité. La LSDA convient aussi bien aux systèmes dont la variation de la densité électronique est lente qu'aux systèmes dont la densité varie rapidement, ce qui la rend d'un usage plus fréquent que la LDA.

#### II.4.b. L'approche LDA+U

La LDA 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 existent 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.c. Approximation du Gradient généralisé (GGA)

Pour améliorer certains nombres de problèmes de la LSDA pour certaines applications, il faut introduire des termes en gradient dans l'expression de l'énergie d'échange et de corrélation, c.à.d. en tenant compte de l'inhomogénéité de la densité électronique. Cette amélioration est connue sous le nom de l'approximation du Gradient Généralisée (GGA, Generalized Gradient Approximation).

Cette approximation considère le terme d'échange-corrélation non plus comme une fonction uniquement de la densité, mais, de manière plus générale, comme une fonction de

la densité  $\rho(\mathbf{r})$  et de sa variation locale  $\nabla\rho(\mathbf{r})$ . Une première approche (Gradient Expansion Approximation GEA) a été introduite par Kohn et Sham et ensuite utilisée par d'autres auteurs notamment dans les travaux d'Herman et al. [23]. Cependant, cette approximation n'a pu apporter les améliorations escomptées à la LDA, aboutissant à de faux résultats. La notion d'approximation du gradient généralisé (GGA) réside dans le choix des fonctions, permettant une meilleure adaptation aux larges variations de telle sorte à préserver les propriétés désirées.

Le terme  $E_{xc}$  s'écrit alors sous la forme suivante :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho] = \int \rho(\mathbf{r}) f_{xc}[\rho(\mathbf{r}), \nabla\rho(\mathbf{r})] d^3r \quad (\text{II.36})$$

Où  $f_{xc}[\rho(\mathbf{r}), \nabla\rho(\mathbf{r})]$  est une fonction de la densité locale et du gradient de la densité. Comme  $\varepsilon_{xc}^{hom}$  en LDA et LSDA est paramétrée sous forme analytique, il existe de très nombreuses paramétrisations de la fonction  $f_{xc}$  en GGA, les plus fréquemment utilisées sont celles introduites par Langreth et Mehl [24], Lee, Yang et Par (LYP) [25], Becke (B88) [26], Perdew et Wang (PW91) [27] et Perdew, Burke et Ernzerhof [28]. Comparée aux résultats obtenus via la LDA, la GGA rend plus souples les liaisons et tend à améliorer les énergies totales et les barrières énergétiques. L'approximation GGA a fait ses preuves dans de très nombreux cas et est connue comme méthode fournissant de meilleurs résultats que la LDA, notamment pour les systèmes magnétiques.

## II.5. L'auto-cohérence dans les calculs

Pour simplifier les calculs, En résolvant les équations de KS pour les points de symétrie dans la première zone de Brouillon. Ces solutions s'obtiennent d'une manière itérative en utilisant un cycle d'itérations auto-cohérent illustré par l'organigramme de la figure. II.4. On commence par une densité d'essai  $\rho_{in}$  pour la première itération. Typiquement on utilise une superposition des densités atomiques puis on calcule la matrice de Kohn Sham, et en résolvant les équations pour les coefficients d'expansion pour obtenir les orbitales de Kohn Sham, à cette étape, en calculant la nouvelle densité  $\rho_{out}$ .

Si la densité ou l'énergie a beaucoup changé (critère de convergence), on retourne à la première étape, et en mélangeant les deux densités de charge  $\rho_{in}$  et  $\rho_{out}$  de la manière suivante :

$$\rho_{in}^{i+1} = (1 - \alpha)\rho_{in}^i + \alpha\rho_{out}^i \quad (II.37)$$

$i$ : représente la  $i^{eme}$  itération.

$\alpha$  : Un paramètre de mixage.

Ainsi la procédure itérative peut être poursuivie jusqu'à ce que la convergence soit réalisée.

On peut représenter cette procédure par le schéma ci-après.

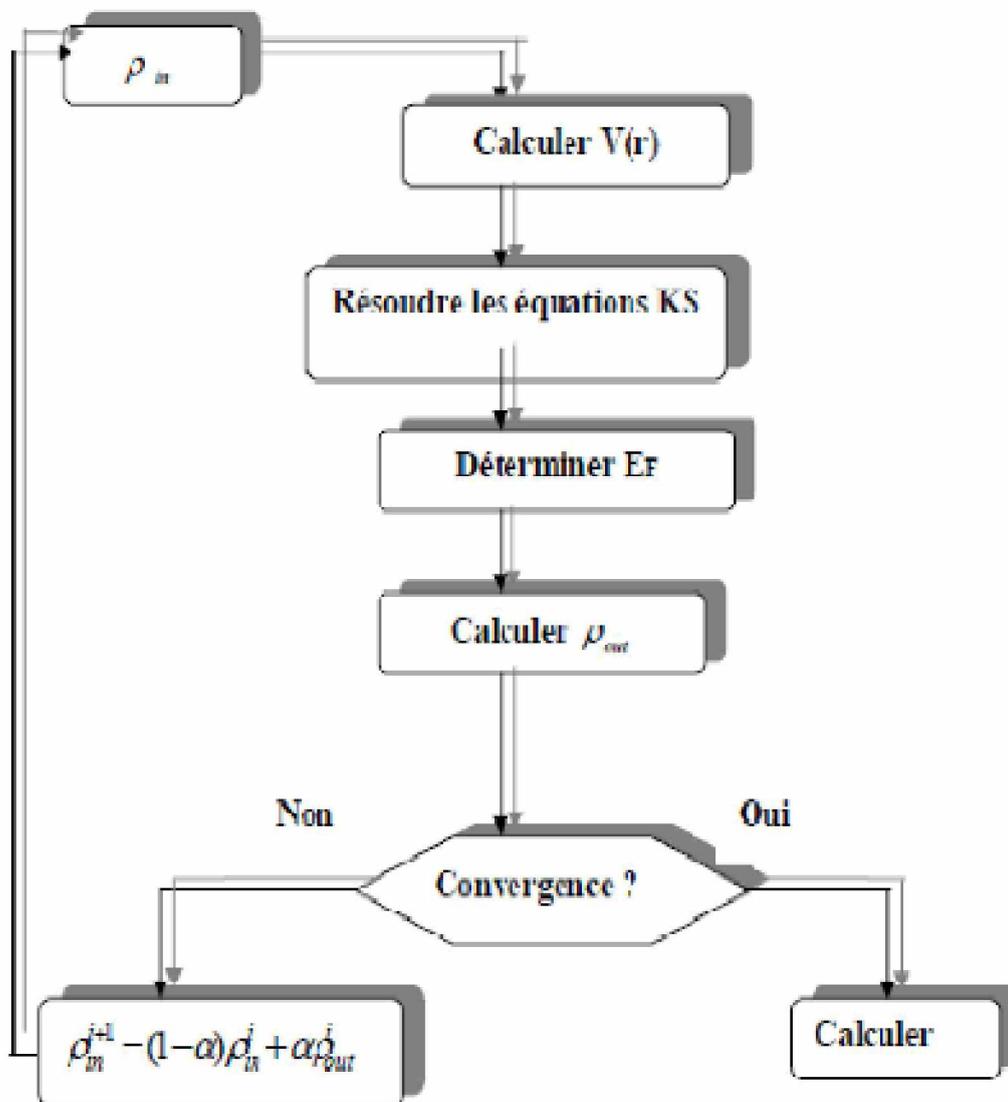


Figure. II.4: Diagramme de la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT).

## RÉFÉRENCES:

- [1] P. Hohenberg and W. Kohn, *Phys.Rev.* B136, 864 (1964).
- [2] E. Schrödinger, *Ann. Physik* 84, 361 (1926).
- [3] M. Born, J.R. Oppenheimer, *Ann. Phys.*87, 457 (1927).
- [4] D. R. Hartree, *Proc. Combridge Philos. Soc.* 24, 89 (1928)
- [5] Walter Kohn, *Electronic Structure of Matter, Wave functions and Density Functionals*, Nobel Lecture (January 28, 1999)
- [6] Samir Matar, *Approches Monoélectroniques*, Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux ICMCB CNRS 33608 PESSAC Cedex Preprint (14 sep 2004).
- [7] X.blase, *DFT-les fondamentals*, école SEMAT(2000).
- [8] 8. P. S. Moussounda, *Thèse de doctorat; Université Louis Pasteur de Strasbourg I*, (2006)
- [9] V. A. Fock, *Z. phys.* 15, 126 (1930)
- [10] Douglas R Hartree. The wave mechanics of an atom with a non-coulomb central field. part i. theory and methods. In *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, volume 24, pages 89–110. Cambridge University Press, 1928.
- [11]V.Fock: Näherungsmethode zur losung des quantenmechanischen mehrkörperproblems. *Zeitschrift für Physik A Hadrons and Nuclei*, 61(1),126-148, (1930).
- [12] D. R.Hartree.*Proc.Camb. Phil. Soc.*1928,24, 89.(b) V. Z.Fock. *Physik.*1930,24,89.
- [13] J. C. Slater, *phys. Rev.* 81, 385 (1930).
- [14] Thomas, L.H.*proc.Camb.Phil.Soc.*23, 542 (1927)
- [15] Fermi, E.Z. *Phys.* 48, 73 (1928).
- [16] P. Hohenberg and W. Kohn, *Phys. Rev.* 136, B864 (1964).
- [17] W. Kohn, L. J. Sham, «Self-consistent equations including exchange and correlation effects,” *Phys. Rev.* A140 1133, 1965.
- [18] D. M. Ceperly and B. J. Alder, *Phys. Rev. Lett.* B 23, 5048 (1980).
- [19] J. P. Perdew and A. Zunger, *Phys. Rev.* B 23, 5048 (1981).
- [20]E.Wigner, *Phys.Rev.* 46, 1001 (1934).
- [21] L. Hedin and B. Lundqvist, *J. Phys.* C 4, 2064 (1971).
- [22] J. P. Perdew and Y. Wang, *Phys. Rev.* B 45, 13244 (1992).
- [23] F. Herman, J.P.Van Dyke, I.P. Ortenburger *Phys.Rev. Lett* , 22,807 (1969).
- [24] D.C. Langreth, M.J .Meht *Phys, Rev*, B28, (1983) 1809.
- [25] C .Lee, W, Yang, R.G. Parr, *Phys .Rev*, B37, 785 (1988).

[26] A.D .Becke, Phys, Rev, A38, 3098 (1988).

[27] J.P.Perdew, Y, Wang, Phys, Rev, B45, 13244 (1992).

[28] J.P.Perdew , K.Burke ,M.Ernzerhof , Phys , Rev ,Lett ,77,3865 ( 1996 ).

# **CHAPITRE III**

## **La méthode des ondes plane augmentées linéarisées (FP-LAPW)**

### III. 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) [1,2], utilisable, par exemple, pour les bandes «d» des métaux de transition.
- Les méthodes dérivées des ondes planes orthogonalisées (OPW) [2],[3] mieux adaptées aux bandes de conduction de caractère « s-p » des métaux simples.
- Les méthodes cellulaires du type ondes planes augmentées (APW) [4] et la méthode de la fonction de Green de Korringa, Kohn et Rostoker (KKR) [5], [6] applicables à une plus grande variété de matériaux.

En 1937, Slater [4] a développé la méthode de l'onde plane augmentée (APW). Après plusieurs modifications faites par Anderson [7]. Cette méthode devienne la Méthode des ondes planes augmentées linéairement (FPLAPW).

Pour décrire le potentiel cristallin, Slater introduit l'approximation du potentiel Muffin Tin. Ce potentiel est représenté dans Figure. III.1 et Figure. III.2 selon cette approximation, le Potentiel est sphériquement symétrique à l'intérieur des sphères atomiques du rayon

$r_s[u(\vec{r}) = u(|\vec{r}|)]$ , et assumé constant à l'extérieur [ $u(r) = u_0$ ] Pour plus de simplification, l'énergie à l'origine calculée peut être choisie de telle façon que  $u_0$  soit nulle [ $u_0 = 0$ ] Donc, le potentiel s'écrit sous la forme :

$$u(\vec{r}) = \begin{cases} u(\vec{r}) & \text{pour } r \leq r_0 \\ 0 & \text{pour } r > r_0 \end{cases} \quad (\text{III.1})$$

Avec :  $r = |\vec{r}|$

Avant d'entamer cette nouvelle méthode, en commençant tout d'abord par décrire la méthode (APW) et les motivations derrière le développement de la méthode (FP-LAPW).

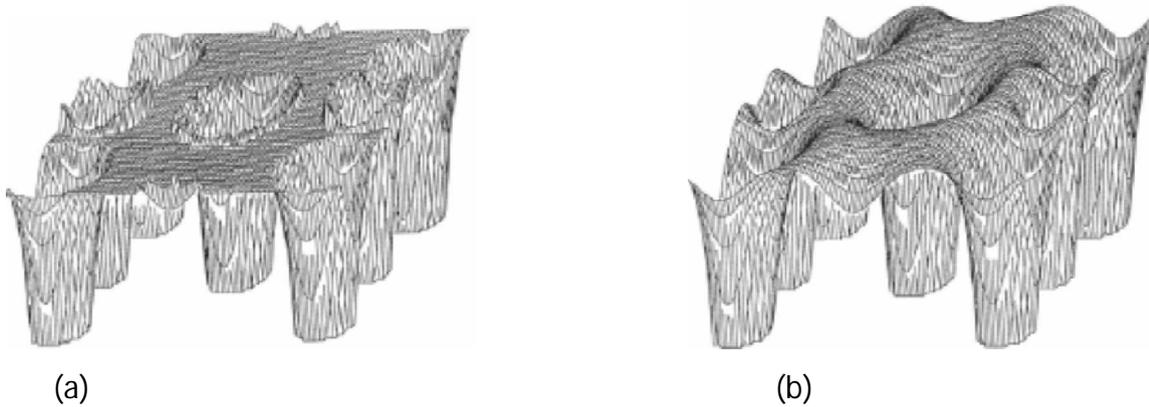


Figure.III.1: (a)- Potentiel muffin-tin. (b)- Potentiel complet.

### III.2. La méthode des ondes planes augmentées (APW)

Slater considère que l'espace est divisé en deux types de régions (voir Figure. III.2): Région de cœur et région interstitielle ; la région près du noyau a un potentiel et une fonction d'onde similaire à ceux d'un atome isolé (alors, le potentiel varie fortement). Cette région est limitée par une sphère atomique (S) de rayon  $r_0$  et le potentiel possède la symétrie sphérique. Dans la région interstitielle les fonctions d'onde sont planes et le potentiel est constant. Donc la fonction d'onde s'écrit sous la forme :

$$\phi(\vec{r}) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^2} \sum_G C_G e^{i(\vec{G} + \vec{K})} & \dots r > r_0 \\ \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(r) & \dots r < r_0 \end{cases} \quad (\text{III.2})$$

$\Omega$ : Volume de la maille unitaire.

$Y_{lm}$  : Les harmoniques sphériques.

$C_G$ : Coefficients de développement.

$U_l(r)$  : La solution régulière de l'équation suivante [8] :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r U_l(r) = 0 \quad (\text{III.3})$$

Où  $E_l$  : paramètre d'énergie.

$V(r)$  : Le composant sphérique du potentiel dans la sphère.

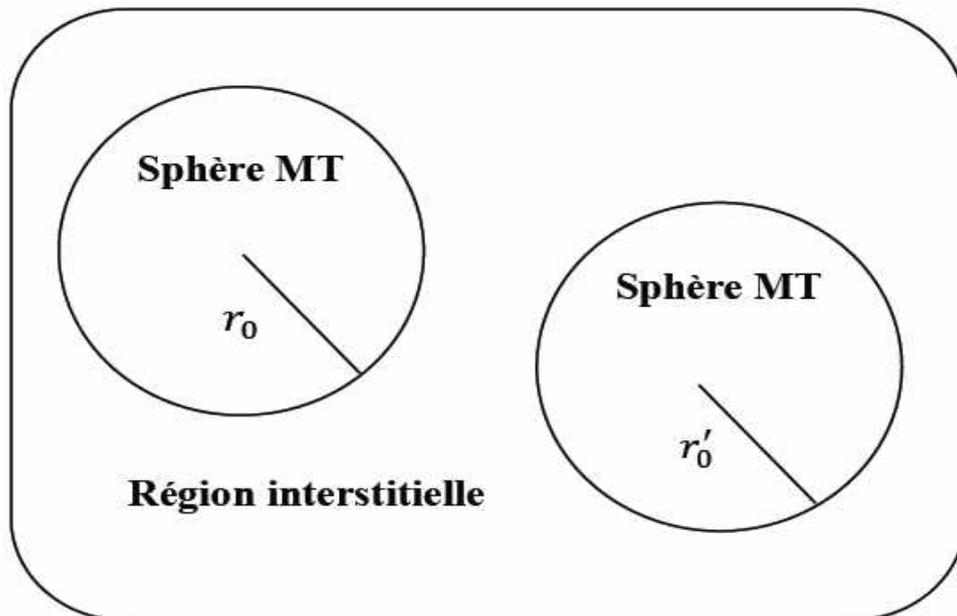


Figure III.2: Schéma de la répartition de la maille élémentaire en sphères atomiques et en région interstitielle [9].

Les fonctions radiales sont définies par l'équation précédente, sont orthogonales a tout état propre du cœur, mais cette orthogonalité disparaît sur la limite de la sphère [4] comme la montre l'équation suivante:

$$(E_1 - E_2)rU_1U_2 = U_2 \frac{d^2rU_1}{dr^2} - U_1 \frac{d^2rU_2}{dr^2} \quad (\text{III.4})$$

$U_1, U_2$ : sont les solutions radiales pour ces énergies  $E_1$  et  $E_2$  respectivement. Slater a fait un choix particulier pour les fonctions d'ondes, il montre que les Ondes planes sont les solutions de l'équation de Schrödinger dans un potentiel constant. Tandis que, les fonctions radiales

sont la solution dans le cas potentiel sphérique. Donc il prouve que  $E_l$  est égale à la valeur propre  $E$ .

Cette approximation est très bonne pour les matériaux à structure cubique à faces centrées, et de moins en moins satisfaisante avec la diminution de symétrie du matériau [4]. Pour assurer la continuité de la fonction  $\phi(r)$  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. Ainsi après quelques calculs algébriques [8], nous trouvons que :

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^2}{\Omega^2 U_l(r_l)} \sum_G J_l (|K + G|r_0) Y_{lm}^*(K + G) \quad (\text{III.5})$$

$J_l$  : La fonction de Bessel.

Où l'origine est prise au centre de la sphère et  $r$  est son rayon, Ainsi les sont  $A_{lm}$  Complètement déterminés par les coefficients des ondes planes, et le paramètre d'énergie  $E_l$  sont des coefficients variationnelles dans la méthode (APW).

Les fonctions d'ondes se comportent comme des ondes planes dans la région interstitielle, et elles augmentent dans la région de cœur et se comportent comme des fonctions radiales pour l'énergie  $E_l$ .

Les fonctions APWs sont des solutions de l'équation de Schrödinger, avec  $E_l$  est égale à la bande d'énergie indiquée par  $G$ . ceci signifiait que les bandes d'énergie ne peuvent pas obtenues par une simple diagonalisation, et ceci implique de traiter le déterminant séculaire comme une fonction de l'énergie, la fonction  $U_l(r)$  qui apparaît dans l'équation (III.4) est dépendante de  $E_l$ , et peut devenir nulle à la surface de la sphère MT, cela conduit à la séparation entre les fonctions radiales et Les ondes planes. Pour résoudre ce problème, plusieurs modifications ont été apportés sur la Méthode APW.

Parmi ces dernières, on cite le travail d'Anderson [7], ainsi que celui de Koelling et Abrman [10]. La modification consiste à représenter la fonction d'onde  $\phi(r)$  à L'intérieur de la sphère par une combinaison linéaire des fonctions radiales  $U_l(r)$  et de leurs dérivées  $\dot{U}_l(r)$  par rapport à l'énergie.

### III.3. La méthode des ondes planes augmentée linéarisées (FPLAPW)

Pour un cristal, l'espace est divisé en deux régions : la première région est la sphère de Muffin-tin, et la deuxième, c'est l'espace restant qui représente la région interstitielle. La fonction de base de la méthode (FP-LAPW) possède des ondes planes dans la région interstitielle et harmoniques sphériques dans les sphères.

#### III.3.1. Les bases de (FP-LAPW)

Les fonctions de base à l'intérieur de la sphère sont des combinaisons linéaires des fonctions radiales  $U_l(r)Y_{lm}(r)$  et leurs dérivés  $\dot{U}_l(r)Y_{lm}(r)$  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 :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r \dot{U}_l(r) = r U_l(r) \quad (\text{III.6})$$

La fonction d'onde s'écrit comme suite :

$$\phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^2} \sum_G C_G e^{i(\vec{G}+\vec{K})\vec{r}} & \dots r > r_0 \\ \sum_{lm} (A_{lm} U_l(r) + B_{lm} \dot{U}_l(r)) Y_{lm}(r) & \dots r < r_0 \end{cases} \quad (\text{III.7})$$

Où

$A_{lm}$  : sont des coefficients correspondant à la fonction  $U_l(r)$

$B_{lm}$  : sont des coefficients correspondant à la fonction  $\dot{U}_l(r)$

Les fonctions (FP-LAPW) sont des ondes planes uniquement dans les zones interstitielles comme dans la méthode APW. Les fonctions radiales peuvent être développées au voisinage de  $E_l$  [9] comme suit :

$$U_l(E, r) = U_l(E_l, r) + (E - E_l) \dot{U}_l(E_l, r) + O((E - E_l)^2) \quad (\text{III.8})$$

Avec  $O((E - E_l)^2)$  dénote l'erreur quadratique commise.

La méthode (FP-LAPW) entraîne une erreur sur les fonctions d'ondes de l'ordre de  $O((E - E_l)^2)$  et une autre sur l'énergie de bande de l'ordre  $O((E - E_l)^4)$ . Nous pouvons obtenir toutes les bandes de valence dans une grande région d'énergie par un seul  $E_l$ . Dans le cas de l'impossibilité, on divise la fenêtre énergétique en deux parties

### III.4. Les rôles des énergies de linéarisation $E_l$

Nous avons cité déjà au-dessus que les erreurs commises dans la fonction d'onde (la densité de charge) sont de l'ordre de  $O((E - E_l)^2)$  et dans les bandes d'énergie est de l'ordre de  $O((E - E_l)^4)$ , ce qui indique qu'il faut choisir un paramètre  $E_l$  près du central de la bande où on veut obtenir un bon résultat, et on peut optimiser le choix du paramètre  $E_l$  en calculant l'énergie totale du système pour plusieurs valeurs de  $E_l$  et en sélectionnant l'ensemble qui donne l'énergie la plus inférieure. Malheureusement, quand ces stratégies marchent bien dans plusieurs cas, elles échouent misérablement dans plusieurs d'autres.

La raison de cet échec est décrite dans la présence de haute couche et l'étendue de l'état du cœur (seulement connu comme état de semi-cœur) dans plusieurs éléments.

Comme mentionné, les fonctions augmentées  $U_l(r)Y_{lm}(r)$  et  $\dot{U}_l(r)Y_{lm}(r)$  sont orthogonales à chaque état du cœur, cette condition n'est jamais satisfaite exactement excepté pour le cas où les états du cœur ne posséderaient pas le même  $l$ .

Les effets de cette orthogonalité inexacte aux états du cœur dans la méthode (FP-LAPW) sont sensibles aux choix de  $E_l$ . Le cas le plus critique, là où il y a un chevauchement entre les bases (FP-LAPW) et les états du cœur, ce qui introduit de faux états du cœur dans le spectre d'énergie, ces états sont connus sous le nom de bandes fantômes.

Ces derniers sont facilement identifiées, elles ont une très petite dispersion et sont hautement localisées dans la sphère, et ont un caractère  $l$  de l'état de cœur. Pour éliminer les bandes fantômes du spectre, on peut mettre le paramètre d'énergie  $E_l$  égale à l'énergie de l'état du cœur.

### III.5. Développement en orbitales locales

Le but de la méthode LAPW est d'obtenir des énergies de bande précises au voisinage des énergies de linéarisation  $E_l$  [7]. 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 [11], [12] et les métaux de transition [13],[14]. 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.

### III.6. 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 [15] 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:

$$\begin{aligned} \phi(r) &= \left\{ \sum_{lm} [A_{lm} U_l(r, E_l) + B_{lm} U_l(r, E_l) + C_{lm} U_l(r, E_l)] Y_{lm}(r) \right. & r < r_0 \\ &= \{0 & r > r_0 \end{aligned} \quad (\text{III.9})$$

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.

### III.7. 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 [16]. Ce code a permis de traiter avec succès les systèmes supraconducteurs à hautes températures [17], les minéraux

[18], les surfaces des métaux de transition [19], les oxydes non ferromagnétiques [20], les molécules ainsi que le gradient du champ électrique [21].

Il existe plusieurs versions du code WIEN dont le WIEN97 [22], qui a été par la suite amélioré pour donner le WIEN2k [23]. L'organigramme de celui-ci est représenté schématiquement dans la (Figure III.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:

### III.7.1. 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.

### III.7.2. Calcul auto-cohérent (self-consistent)

Alors un cycle auto-cohérent est initialisé et répété jusqu'à ce que le critère de Convergence Soit vérifié. Ce cycle s'inscrit dans les étapes suivantes :

- ❖ *LAPW0* : Génère le potentiel à partir de la densité.
- ❖ *LAPW1* : Calcul les bandes de valence, les valeurs propres et les vecteurs propres.
- ❖ *LAPW2* : Calcul les densités de valence.
- ❖ *LCORE* : Calcul les états du cœur et les densités.
- ❖ *MIXER* : Mélange la densité d'entrée et de sortie.

### III.7. 3. Détermination des propriétés

Les différents processus de calcul (densité de charges, structure de bandes, propriétés optiques... etc.) sont illustrés sur le diagramme de la Figure. III.3

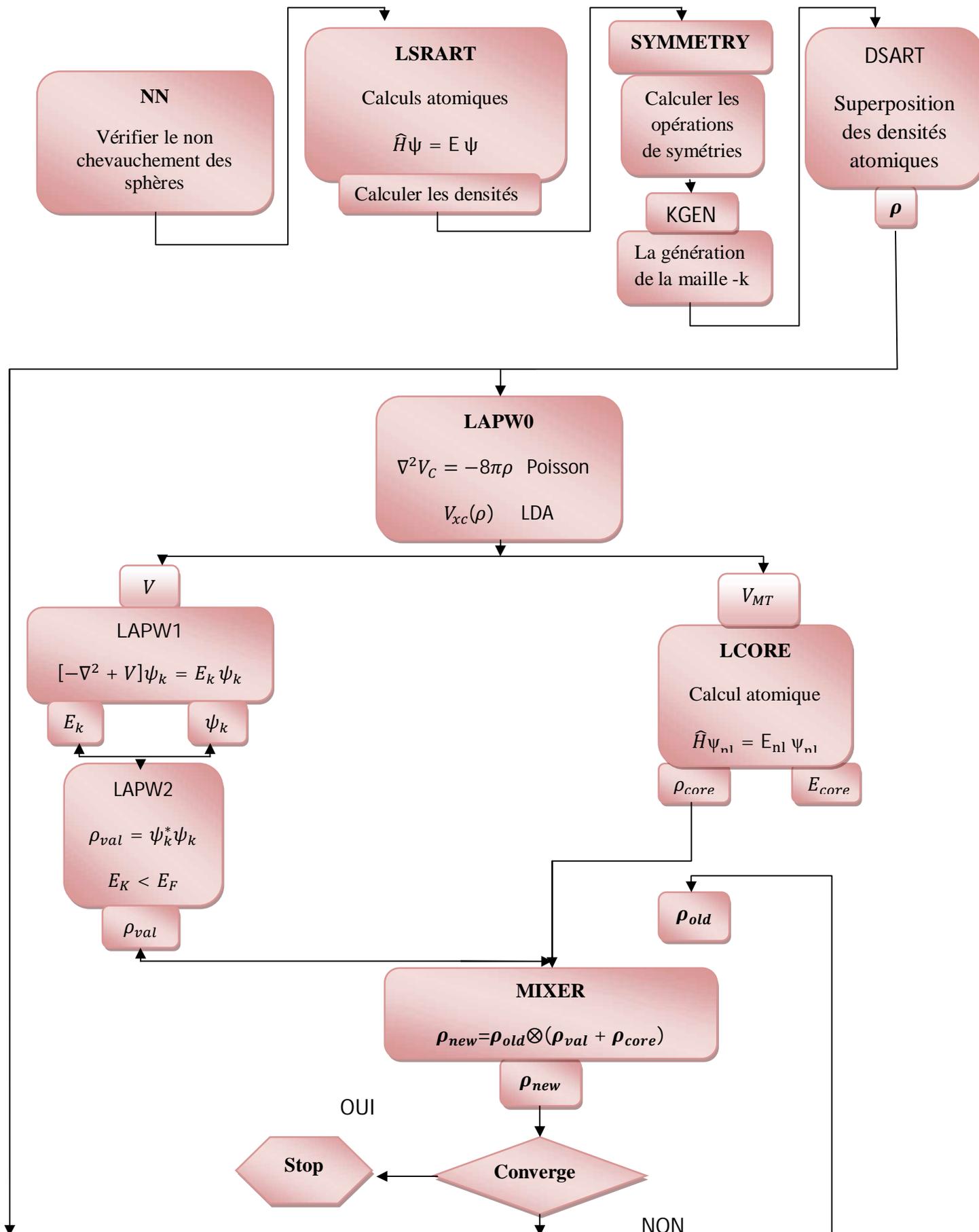


Figure III.3. La structure de programme Wien2k

## RÉFÉRENCES :

- [1] F. Bloch, Z. Phys. 52, 555(1928).
- [2] J.C. Slater, « Quantum Theory of Molecules and Solids », V2, Ch. 8 (1965).
- [3] C. Herring, Phys. Rev. 57, 1169 (1940).
- [4] J.C. Slater, Phys. Rev. 51, 846 (1937).
- [5] J. Koringa, Physica 13, 392 (1947).
- [6] F.S. Ham, B. Segall, Phys. Rev. 124, 1786 (1961).
- [7] O. K. Andersen, Phys. Rev. B 12, 3060 (1975).
- [8] M. B. Kanoun, thèse de doctorat. First-Principles study of Structural, Elastic and Electronic Properties of AlN and GaN Semiconductors under Pressure Effect and Magnetism in AlN:Mn and GaN:Mn systems, . université de Tlemcen (2004) .
- [9] S.Cottenier, Density Functional Theory and the Family of (L)APW methods: a Step-by-step introduction (Institut voor Kern-en Stralingsfysica, K.U.Leuven, Belgium), 2002, ISBN 90-807215-1-4(2002).
- [10] S. Goedecker, Phys. Rev. B 47, 9881 (1993).
- [11] D. J. Singh, Phys. Rev. B 44, 7451 (1991).
- [12] S. Goedecker and K. Maschke, Phys. Rev. B 42, 8858 (1990).
- [13] D. J. Singh and H. Krakauer, Phys. Rev. B 43, 1441 (1991).
- [14] D. J. Singh, K Schwarz and P. Blaha, Phys. Rev. B 46, 5849 (1992).
- [15] D. Singh, Phys. Rev. B 43, 6388 (1991).
- [16] P. Blaha, K. Schwarz and R. Augustyn, Computer Code WIEN93, Technical University, Vienna, (1993).
- [17] K. Schwarz, C. Ambrosch-Draxl and P. Blaha, Phys. Rev. B 42, 2051 (1990).
- [18] 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).
- [19] 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).
- [20] P. Dufek, P. Blaha and K. Schwarz, Phys. Rev. Lett, 75, 3545 (1995).
- [21] P. Blaha, K. Schwarz, P. Dufek and J. Luitz, WIEN97, Technical University, Vienna,(1997).
- [22] 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).
- [23] M. Cyrot and D. Pavuna, World-Scientific, (1992).

# **CHAPITRE IV**

## **Résultats et Discussions**

### IV.1. Introduction

Dans ce chapitre nous proposons une étude des propriétés structurales, magnétiques et électroniques du composé binaire FeSe par simulation numérique. Nous présentons les résultats obtenus pour ce matériau et nous les comparons avec d'autres travaux ab-initio et expérimentaux. Nous avons utilisé le code (wien2k) basé sur la méthode des ondes planes augmentées linéarisées avec le potentiel total (FP-LAPW).

### IV.2. Détails de calculs

Dans ce mémoire les calculs sont effectués à l'aide du code destiné au calcul ab-initio WIEN2K [1]. Ce dernier est une implémentation dans le cadre de la DFT de la méthode des ondes planes augmentées linéarisées avec un potentiel total (FP-LAPW). Dans la méthode FP-LAPW, la cellule unitaire est divisée en deux régions :

- Les sphères qui ne se chevauchent pas et qui sont centrées sur chaque atome de Rayon  $R_{mt}$ .
- La région interstitielle (la région qui reste).

Les fonctions d'onde, les densités électroniques et le potentiel sont développés en combinaison harmoniques sphériques multipliées par les fonctions radiales autour des sites atomiques c'est-à-dire dans les sphères Muffin-tin avec un cut-off (rayon de coupure)  $L_{max} = 10$ , et en série de Fourier dans la région interstitielle avec un cutoff  $R_{mt}^{min} * k_{max}$  (Ou  $R_{mt}^{min}$  est le plus petit rayon de la sphère MT,  $k_{max}$  est le cutoff du vecteur d'onde pour les ondes planes). La première étape dans ce genre de calcul consiste à préciser les valeurs des paramètres importants:

- Les rayons de Muffin-tin ( $R_{mt}$ ), donnés en unités atomiques (u.a). Les valeurs de ( $R_{mt}$ ) que nous avons utilisé pour Fe, Se représentent un bon choix pour notre calcul. Ce choix est basé sur deux critères :

- Assurer l'intégration de la majorité des électrons de cœur dans la sphère (Muffin-tin).
- Eviter le chevauchement des sphères (Muffin-tin).

-  $G_{max}$  est la norme du plus grand vecteur d'onde utilisé pour le développement en ondes planes de la densité de charges.

- Le nombre de points K considérés dans la zone irréductible de Brillouin.

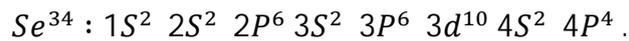
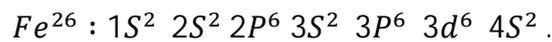
Le calcul a été effectué d'une façon auto-cohérente en utilisant l'approximation GGA pour le potentiel d'échange-corrélation.

Les paramètres utilisés sont donnés dans le Tableau IV.1.

	$R_{mt} * k_{max}$	K points	$R_{mt}$ de Fe	$R_{mt}$ de Se	$E_{cut-off}$
FeSe	7	200	2.0	2.0	-7

Tableau IV.1. Les valeurs de  $R_{mt} * k_{max}$ , K points,  $R_{mt}$  pour le composé FeSe

La configuration électronique de chaque élément est :



### IV.3. La structure cristalline de composé FeSe

Le supraconducteur à base de Fer FeSe appartient à la structure tétragonale avec le groupe d'espace P4 / nmm (n ° 129). Les paramètres de réseau d'équilibre de FeSe ont une valeur de  $a = 3,775 \text{ \AA}$  et  $c = 5,512 \text{ \AA}$  [2].

Le sélénure de Fer a la structure cristalline la plus simple de tous les supraconducteurs à base de Fer. Le FeSe est, comme les pnictures, un matériau quasi bi-dimensionnel, n'étant qu'un empilement de plans fer-sélénium. Il se distingue toutefois par le fait qu'il ne contient aucun atome interplanare et, évidemment, qu'il ne contient que deux espèces atomiques.

En minimisant l'énergie totale, les constantes de réseau et les positions atomiques ont été optimisées en fonction de la contrainte normale. La figure IV.1 montre les structures

optimisées de FeSe, les atomes Fe, Se, se classent en plans parallèles dans une supercellule de 24 atomes selon la direction (1, 1, 2) ainsi, la distribution des deux atomes Fe, Se dans la maille conventionnelle se présente à droite de la figure.

Les paramètres d'entrée et les positions atomiques utilisés dans le calcul sont illustrés dans le tableau IV.2.

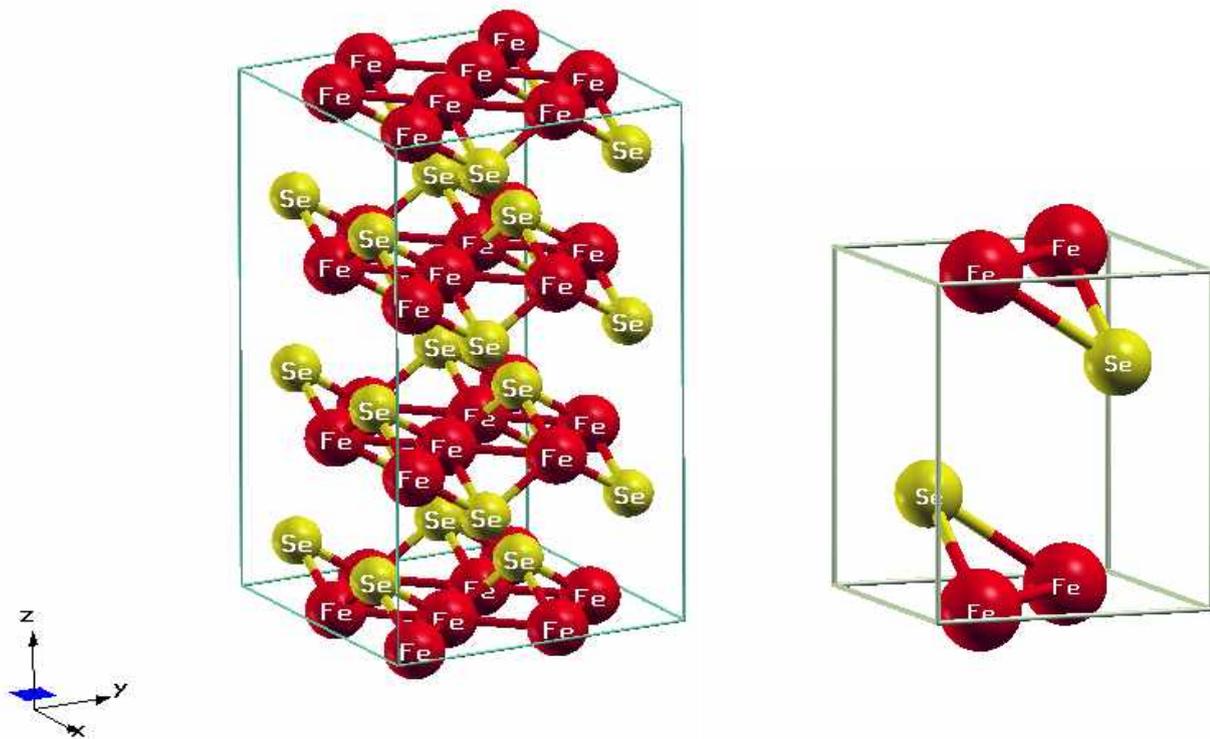


Figure IV.1. Structure Cristalline de FeSe

Composé	Paramètres du réseau (Å)	Positions atomiques
FeSe	$a = 3.762^*$	$\text{Fe}\left(\frac{1}{4}, \frac{3}{4}, 0\right)$ [3]
	$c = 4.420^*$	$\text{Se}\left(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, z\right)$ [3]

\* Valeur expérimentale, Avec  $Z = 0.2402$ . [2]

Tableau IV.2. Paramètres d'entrée expérimentales et positions atomiques du composé FeSe

#### IV.4. Propriétés structurales

La première étape importante dans un calcul ab-initio est la détermination des propriétés structurales du matériau à étudier. La connaissance de ces informations nous permet d'accéder par la suite à d'autres propriétés physiques (électroniques, élastiques, optiques, ...).

Pour déterminer les propriétés structurales à l'état d'équilibre du FeSe, savoir son paramètre de réseau  $a$ , son module de compressibilité  $B$  et sa dérivée  $B'$  par rapport à la pression, on a effectué un calcul auto-cohérent de l'énergie totale pour plusieurs paramètres du réseau "a" au voisinage du paramètre expérimental  $a$  de la maille primitive, puis on a ajusté les valeurs obtenues par l'équation d'état de Murnaghan [4]:

$$E(V) = E_0 + \frac{B}{B(B+1)} \left[ V \left( \frac{V_0}{V} \right)^{B'} - V_0 \right] + \frac{B}{B} (V - V_0) \quad (\text{IV.1})$$

Où  $E_0$ ,  $B$  et  $V_0$  sont respectivement : l'énergie totale, le module de compressibilité et le volume à l'équilibre.  $B'$  est la dérivée du module de compressibilité par rapport à la pression d'équilibre.

Le module de compressibilité (Bulk modulus ou module de rigidité) est évalué au minimum de la courbe  $E(V)$  par la relation :

$$B = V \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \quad (\text{IV.2})$$

Cette grandeur mesure la résistance à une modification du volume dans les solides. La croissance de cette valeur est proportionnelle à la dureté du matériau. L'amplitude de  $B$  est généralement utilisée pour décrire la variation de la dureté en fonction d'un changement du volume.

Afin d'étudier la stabilité de composé FeSe nous avons effectué les calculs d'optimisation. Dans la figure IV.2. Ci-dessous nous représentons la variation de l'énergie totale en fonction du volume pour notre matériau en trois cas différents (non magnétique, ferromagnétique et enfin antiferromagnétique) dans la structure tétragonale.

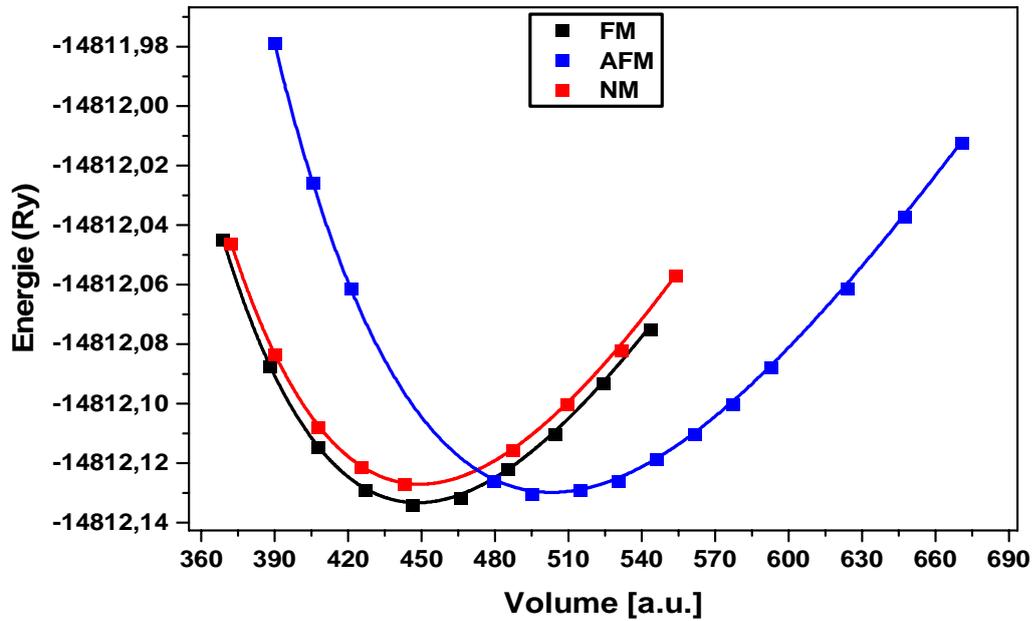


Figure .IV.2. La variation de l'énergie totale en fonction du volume du FeSe pour 3 cas de magnétisme.

A partir de la figure IV.2, nous constatons que la phase la plus stable pour le composé est la phase magnétique (spin polarisé) (AFM) coïncidant ainsi avec le volume le plus proche à l'étude expérimentale associée.

Les paramètres structuraux tels que la constante de réseau, le module de compressibilité ainsi que l'énergie minimale obtenus lors des calculs sont donnés dans le tableau IV.3.

Le composé	Les paramètres	Nos résultats	Résultats expérimentaux [5]
FeSe avec spin polarisé	a (Å)	3.6588	3.765
	c (Å)	5.2988	5.518
	B (Gpa)	99.9142	
	B'	4.7328	
	Emin (Ry)	-14812.134479	
FeSe sans spin polarisé	a (Å)	3.6349	3.775
	c (Å)	4.3753	5.512
	B (Gpa)	123.9174	
	B'	4.8190	
	Emin(Ry)	-14812.133918	

Tableau. IV.3: Paramètres de réseau, module de compressibilité B (Gpa), sa dérivée B' et l'énergie totale minimale Emin (Ry).

En analysant le Tableau IV.3, nous constatons que les paramètres de réseau augmentent, l'énergie totale E et le module de compressibilité B diminuent, lors de passage de l'état non magnétique vers l'état magnétique pour le composé FeSe. Cependant, les résultats expérimentaux sont légèrement surestimés par rapport à nos résultats notamment le paramètre c.

L'état le plus stable est celui du FeSe antiferromagnétique chose que l'on prouvera de nouveau dans la prochaine section. nous avons relaxé notre matériau en utilisant les paramètres structuraux expérimentaux [3], pour pouvoir comparer avec la littérature et pour mieux reproduire la structure électronique correcte du système étudié.

### IV.5. Propriétés magnétiques

La meilleure façon d'étudier les propriétés magnétiques est de calculer la densité d'états électronique (DOS). Un moment magnétique apparaît lorsque la densité de spin up ou down est majoritaire par rapport à l'autre. Pour cela, on a calculé d'abord l'énergie totale de composé FeSe.

Le moment magnétique des métaux de transition, et plus particulièrement celui du Fer, résulte de la différence de remplissage des bandes 3d de spins "up" ( $\uparrow$ ) et "down" ( $\downarrow$ ), ce qui conduit à des valeurs non entières du moment magnétique en magnétons de Bohr  $\mu_B$ , ( $\mu_B = \frac{e\hbar}{2mc}$ ) [6]. (IV.3)

Dans l'image planétaire de l'atome, les électrons sont soumis à deux mouvements : une révolution autour du noyau auquel correspond le moment orbital  $\vec{l}$  et une rotation sur lui-même auquel correspond le moment de spin  $\vec{s}$ . Seules les couches incomplètes ont des moments résultants orbitaux ( $\vec{L}$ ) ou de spins ( $\vec{S}$ ) non nuls.

Les propriétés magnétiques des composés résultent des interactions agissant sur les moments ( $\vec{L}$ ) et ( $\vec{S}$ ) associés à chaque atome magnétique. D'après la mécanique quantique, le moment magnétique total (somme des moments magnétiques orbital et de spin) s'écrit :

$$\vec{m} = m_o + m_s = \mu_B \vec{L} - 2\mu_B \vec{S} \text{ où } \mu_B \text{ est le magnéton de Bohr.}$$

Le tableau IV.4 représente le moment magnétique totale et des atomes Fe, Se ainsi que le moment magnétique de la région interstitielle.

	$\vec{m}_o$ Nos calculs	$\vec{m}_o$ d'interstitiale	$\vec{m}_o$ de Fe	$\vec{m}_o$ de Se
FeSe	1.88817	-0.00216	1.95299	-0.06265

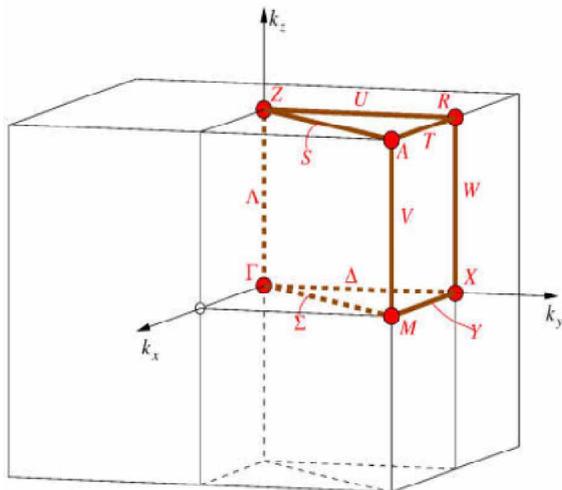
Tableau IV.4. Les valeurs de moments magnétiques ( $\vec{m}_o$ ) calculées pour FeSe.

D'après les résultats du Tableau IV.4, la valeur du moment magnétique obtenue par simulation est proche de la littérature ce qui confirme le caractère antiferromagnétique de notre matériau.

## IV.6. Propriétés électroniques

### IV.6.1. Structure de bandes

En physique du solide, la théorie des bandes est une modélisation des valeurs d'énergies possibles en fonction du vecteur d'onde caractérisant les électrons d'un solide de façon générale, ces électrons n'ont la possibilité de prendre que des valeurs d'énergie comprises dans certains intervalles, séparées par des "bandes" d'énergie interdites. Cette modélisation conduit à parler de bandes d'énergie ou de structure de bandes. 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 considérées. La première zone de Brillouin de la structure zinc blende est illustrée dans la figure IV.3.



Points	Positions
<b>A</b>	(0.5,0.5,0.5)
<b>Γ</b>	(0.0,0.0,0.0)
<b>X</b>	(0.0,0.5,0.0)
<b>M</b>	(0.5,0.5,0.0)
<b>Z</b>	(0.0,0.0,0.5)
<b>R</b>	(0.0,0.5,0.5)

Figure IV.3 Première zone de Brillouin de la structure zinc blende avec la représentation des points et lignes de haute symétrie.

Nous avons calculé les bandes d'énergie du composé FeSe, le long des lignes de hautes symétries dans la première zone de Brillouin. Les résultats obtenus sont illustrés dans la figure suivante :

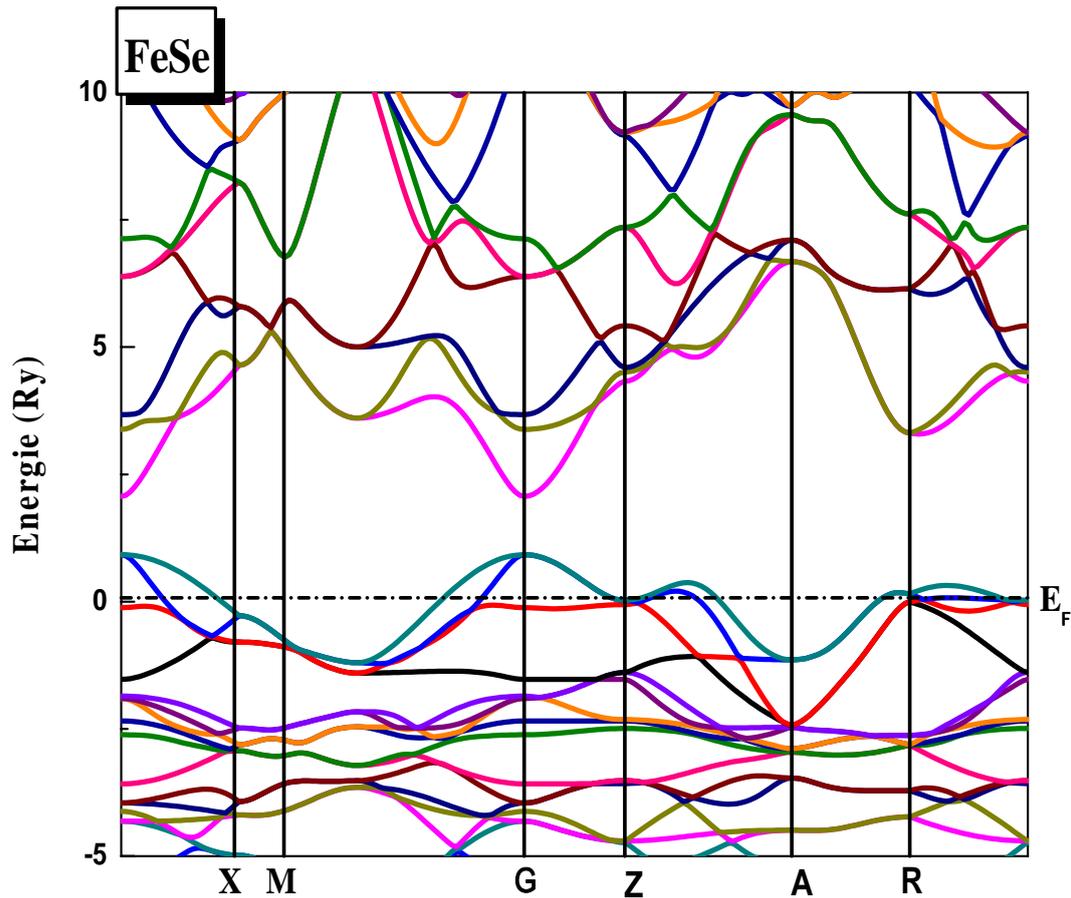


Figure IV.4 Structure de bandes du composé antiferromagnétique FeSe, dans la structure tétragonale, calculée avec la fonctionnelle DFT- LSDA

La figure IV.4 présente un chevauchement entre les bandes d'énergie et le niveau de Fermi, le matériau est donc de nature métallique (conducteur). Les lettres  $\Gamma$ , X, M, Z, A, R représentent les points de haute symétrie de cette structure. Deux bandes franchissent le niveau de Fermi : une allant du point  $\Gamma$  aux points X, Z et R indiquant la contribution d'un trou au phénomène. La deuxième prend la même allure presque dégénérée de la première. Il faut noter que la participation des électrons est nulle dans cette structure de bande.

Pour avoir une idée sur l'origine des bandes énergétiques nous avons calculé la densité d'états totale et partielle du composé FeSe.

### IV.6.2. Densité d'états électronique (DOS)

Les courbes de densités d'états électroniques (DOS Densité Of States) représentent le nombre d'états électroniques en fonction de l'énergie. Pour la représentation des DOS, l'origine des énergies est généralement fixée au niveau de Fermi. La densité d'état totale permet, par exemple, d'accéder aux propriétés de conduction électronique d'un matériau.

Les figures (IV.5) représentent la densité d'états totale et partielle de composé: FeSe calculée par l'approximation GGA.

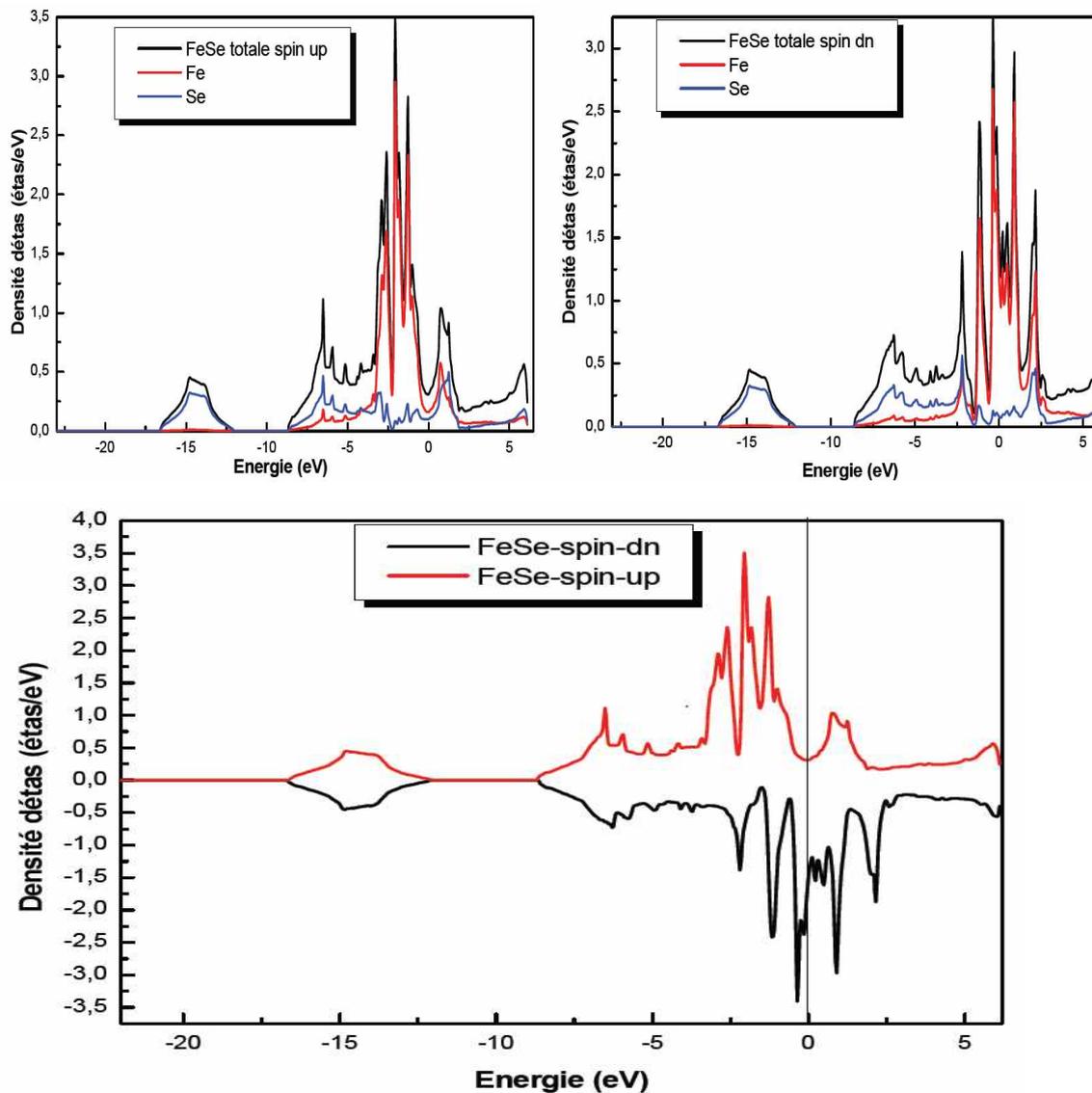


Figure. IV.5 : La densité d'états totale et partielle de FeSe avec spin polarisé "up" ( $\uparrow$ ) et "dn" ( $\downarrow$ ) prise de la littérature[7]

L'analyse des densités d'états totales et partielles (TDOS et PDOS, respectivement) permet de connaître la contribution orbitale des éléments [8], ce que notre calcul DOS du composé FeSe, nous a montré dans la figure (IV. 6) cette fois-ci par LSDA; l'approximation de la densité locale de spin.

L'atome de Fer présente la plus grande densité au niveau de Fermi, comme les résultats de la figure précédente (IV.5) l'ont démontrés, en spin dn et autour de -3eV en spin up, tandis que l'atome Se présente un pic de densité en -13eV et entre -5 et 0 en spin up et dn. Nous pouvons voir que la densité d'états au niveau de Fermi est grandement dominée par les électrons *d* du Fer, alors que les autres contributions au niveau de Fermi sont marginales en comparaison.

Puisque au niveau de Fermi la contribution principale du PDOS est due aux orbitales *d*, qui sont les plus dominantes, on peut dire que les orbitales *d* de l'atome Fe sont les plus influant sur les propriétés électroniques de la structure pour cela, nous avons étudié les densités d'états de l'orbitale *d* qui sont représentées dans la figure (IV.7). L'orbitale  $d_{xz}+d_{yz}$  représente le maximum de densité au niveau de Fermi ainsi, les autres orbitales présentent tous des pics intenses près du niveau de Fermi, notamment le  $d_z^2$  et le  $d_{xy}$ , ce qui laisse entendre une instabilité dominée par le comportement des électrons *d* du Fer.

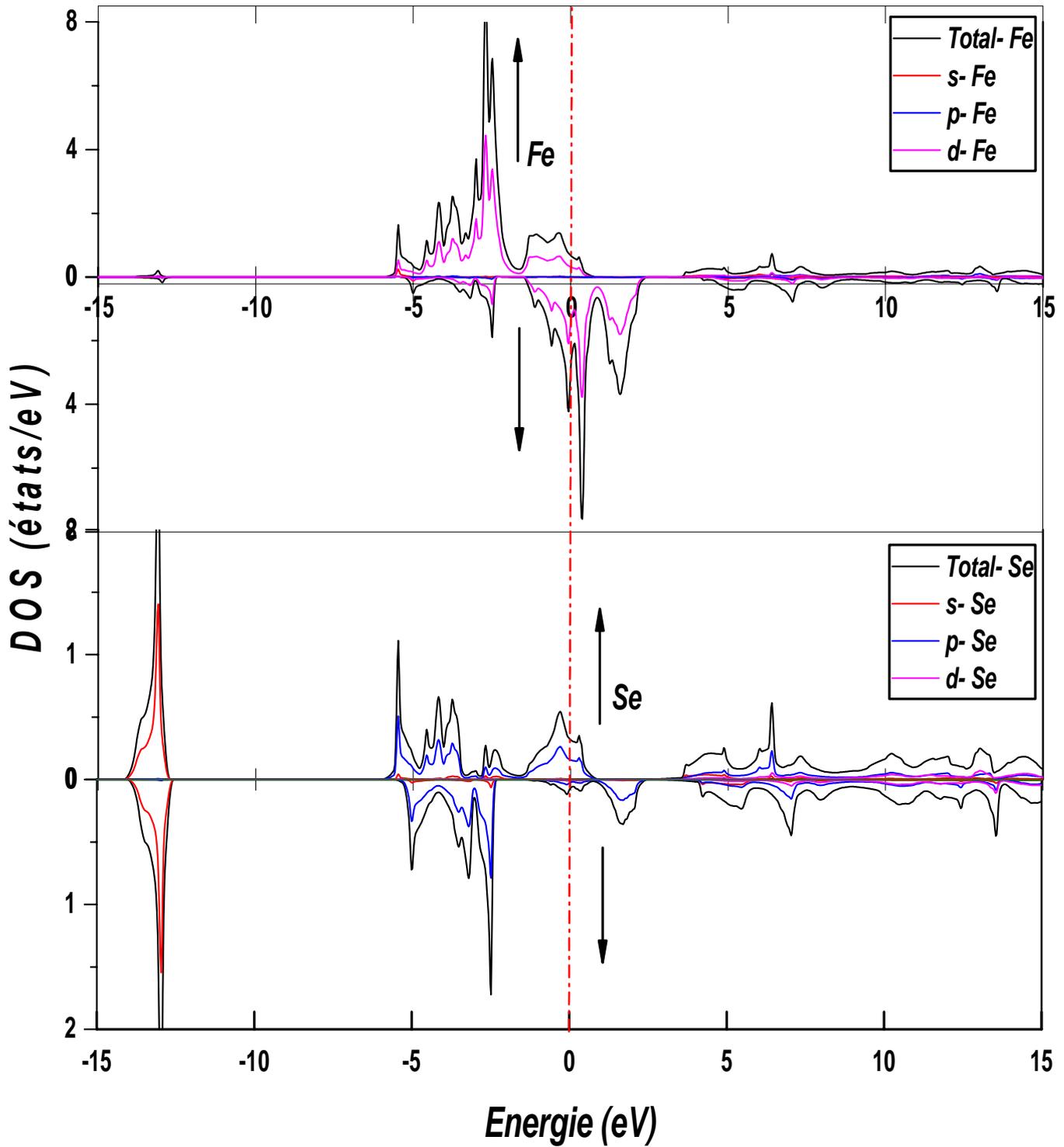


Figure IV.6. Densités d'états totales et partielles du composé antiferromagnétique FeSe, calculé par LSDA

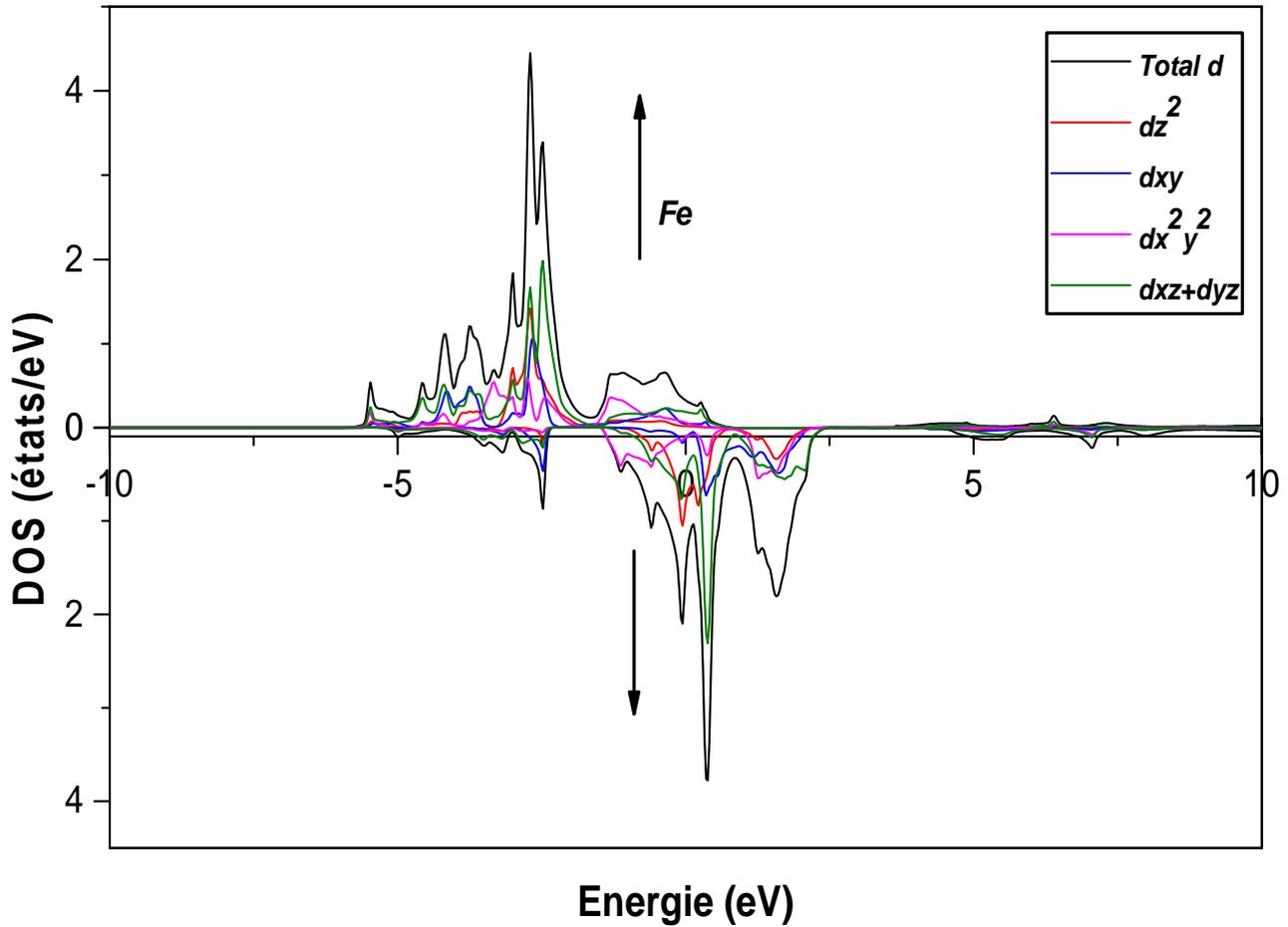


Figure. IV.7 Densités d'états de l'orbitale 3d-Fe du composé FeSe antiferromagnétique calculé par LSDA

#### IV.6.3. Surface de Fermi du FeSe

Il est très utile de connaître la surface de Fermi d'un matériau avant de tenter de déterminer la structure de son gap. Le nombre de poches distinctes formant la surface de Fermi donne le nombre maximal de gaps différents pouvant exister sur cette surface.

La surface de Fermi du FeSe est illustrée sur la figure (IV.8.a). Deux bandes croisent le niveau de Fermi, donnant lieu à deux surfaces cylindriques distinctes parallèles à l'axe  $K_z$ .

La courbure des surfaces selon cet axe est faible en raison de la nature quasi bi-dimensionnelle du matériau [9]. La surface est donc tracée sur une zone de Brillouin en deux dimensions à la figure (IV.8.b). Les deux cylindres deviennent deux poches d'aires très similaires, composées de deux trous au centre de la zone de Brillouin.

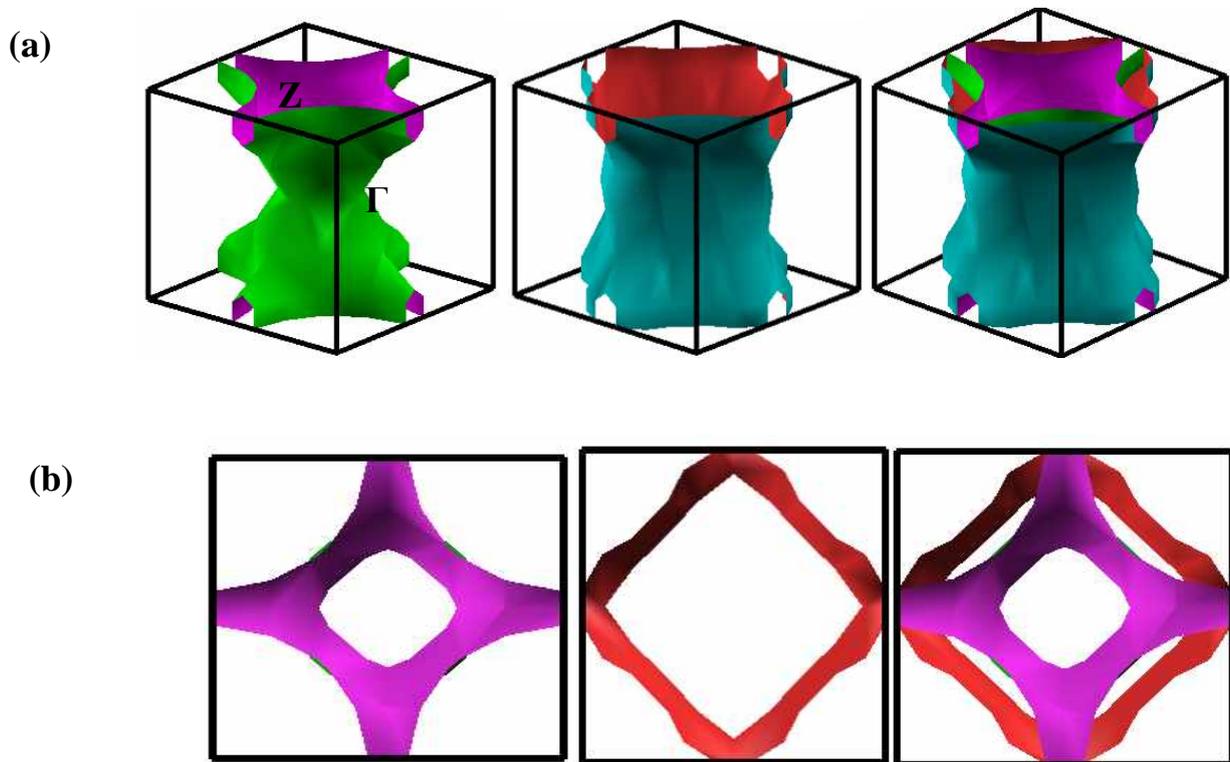


Figure IV. 8. Surface de Fermi du FeSe Antiferromagnétique

Le FeSe supraconducteur obtenu en couches minces, dont la  $T_c$  est beaucoup plus élevée, a une surface de Fermi différente. Généralement, la véritable structure électronique des supraconducteurs à base de Fer possède 4 (ou 5) surfaces de Fermi : 2 (ou 3) surfaces de Fermi de type trou au centre de la première zone de Brillouin, comme il a été présenté pour le FeSe antiferromagnétique, et 2 autres surfaces de Fermi de type électron en coin de zone.

#### IV.6.4 Densité de charge du FeSe

La distribution de la densité de charge et de spin correspondante est représentée dans la Figure IV. 9. dans la structure tétragonale suivant le plan (001) et (110). La liaison covalente est prédominante et la majorité des moments magnétiques se trouvent sur les états  $3d$  de l'élément Fer qui est le principal contributeur avec une très faible contribution des électrons  $4p$  de Se.

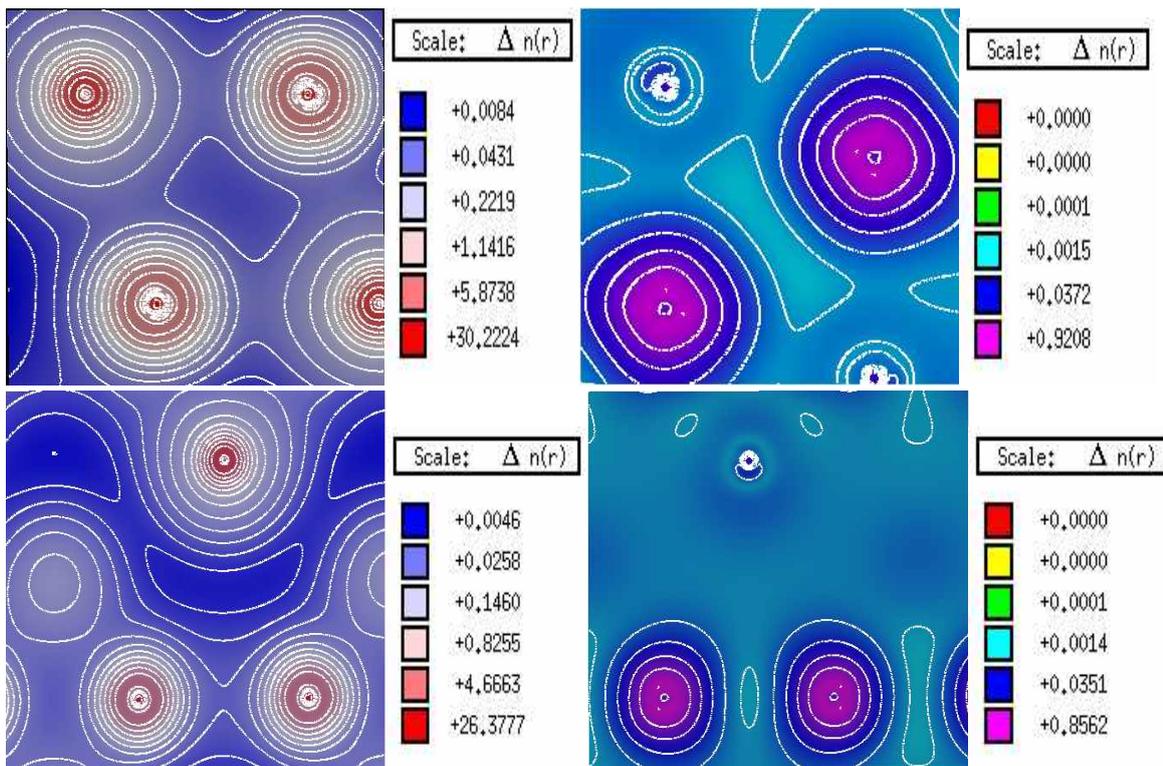


Figure IV.9. Densité de charge du composé antiferromagnétique FeSe

## REFERENCES :

- [1] O. Madelung, M. Schulz, H. Weiss, Landolt-Börstein (Eds.), Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology, vol.17, Springer, Berlin (1982).
- [2] Yeh et al. (2008).
- [3] Hsu FC et al 2008 Proc. Natl Acad. Sci. USA [105 14262](#)
- [4] F. D. Murnaghan, Proc. Nat. Acad. Sci. USA 30, 244 (1944).
- [5] Gul Rahman, In Gee Kim, Arthur J. Freeman, and J. Phys: Condens. Matter 24095502 (2012).
- [6] P. Mohn and K. Schwarz. Physica, 130B 26, 1985.
- [7] Abed, L. (2013). Etude des propriétés structurales, électroniques et magnétique des semi-conducteurs magnétiques dilués (DMS)  $Cd_{1-x}Fe_xSe$ , Université Mohamed BOUDIAF de M'Sila
- [8] Sarra Sadeddine (2017). Etude des propriétés structurales et électroniques du composé  $KAlSe_2$
- [9] CHETTAH, M. (2019). Étude ab-initio dans le cadre de la DFT des propriétés structurales et physiques de supraconducteur à haute température critique (SHTc) de type pnictides de fer ( $FeSe$ ), Ecole Nationale Supérieure des Mines et de la Métallurgie. Amar Laskri. Annaba.

# **CONCLUSION GENERALE**

## Conclusion générale

---

Dans ce travail, nous avons étudié les propriétés structurales, magnétiques et électroniques du composé binaire FeSe. Dans ces dernières propriétés, nous discutons la structure de bandes, les densités d'états totales et partielles, la surface de Fermi ainsi que la densité de charge et de spin en utilisant la méthode de ondes planes linéarisées augmentées (FP-LAPW) dans le cadre de la DFT, tout en considérant l'approximation du gradient généralisée (GGA) et l'approximation de la densité locale (LDA) implémentées dans le code WIEN2k.

En conclusion, nous tenons à marquer les points importants suivants:

- ✓ Nous avons traité les propriétés structurales qui caractérisent l'état fondamental du système où nous avons trouvé un bon accord avec les valeurs théoriques et expérimentales obtenues précédemment.
- ✓ Le caractère antiferromagnétique de notre composé a été prouvé par l'optimisation et la minimisation de l'énergie totale en fonction du volume.
- ✓ A travers l'étude de la structure de bandes, il n'y a pas de gap énergétique donc ce composé est un métal.
- ✓ Par ailleurs l'analyse de la densité d'états total (TDOS) et partiels (PDOS) prédit que le Fer est l'élément clé de l'antiferromagnétisme de ce pnicture de Fer supraconducteur de nature métallique. En effet l'orbitale d-Fe et plus précisément l'orbitale  $dxz+dyz$  est responsable du phénomène.

Finalement, cette étude de base du FeSe antiferromagnétique et de ses propriétés structurales, magnétiques et électroniques mérite être étendue en appliquant un dopage, une forte pression, une déficience où le phénomène de supraconductivité prend le relais. Expérimentalement, la supraconductivité apparaît à des températures critiques aussi élevées par rapport aux autres pnictures de Fer, atteignant les 100K, ce qui ouvre de nouvelles perspectives pour ce matériau binaire.