

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
REPUBLICUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
جامعة عمّار تليجي بالأغواط
UNIVERSITE AMAR TELIDJI LAGHOUAT

كلية العلوم
FACULTE DES SCIENCES
DEPARTEMENT SCIENCES DE LA MATIERE



Mémoire de Master

Domaine : Sciences de la matière
Filière : Physique
Option : Physique des matériaux

Présenté par :

CHAOUI Mohamed

THEME

**Propriétés structurales, électroniques et élastiques
du supraconducteur ThFeAsN sous pression**

Soutenu publiquement devant le jury composé de :

<i>Mr. DAHAME Tahar</i>	<i>M.C.B</i>	<i>Président</i>
<i>Mr. CHEREIT Abderrahmane</i>	<i>M.A.A</i>	<i>Examineur</i>
<i>Mr. LOKBAICHI Ahmed</i>	<i>M.A.A</i>	<i>Examineur</i>
<i>Mr. GUEDDOUH Ahmed</i>	<i>M.C.B</i>	<i>Encadreur</i>
<i>Mr. SOUIDA Sayah</i>	<i>M.A.A</i>	<i>Co-encadreur</i>

Année Universitaire 2017- 2018

REMERCIEMENTS

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

Je remercie mes encadreur : Monsieur GEUDDOUH Ahmed

Maitre Conférences-B à l'université de Laghouat et Monsieur SOUIDA Sayah Maitre ASISTANT-A à l'université de Laghouat, pour le sujet proposé, ainsi que le suivi de ce travail.

Je tiens aussi à remercier l'ensemble des membres du jury.

J'exprime mes sincères remerciements à Monsieur DAHAME Tahar M.C.B à l'université de Laghouat, pour m'avoir fait l'honneur de présider le jury de ce mémoire. Je tiens à exprimer ma gratitude à Monsieur LOKBAICHI Ahmed M.A.A et monsieur CHERFIT Abdrrahmane M.A.A à l'Université de Laghouat d'avoir accepté d'être examinateurs de ce travail.

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

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

CHaoui Mohamed

DEDICACE

Je dédie ce modeste travail.

A mon père Saad et ma mère Fatima et Ma grand-mère

RAHEMOUN Mariem

A mes frères Amar, Lakhdare ,Khalife , Abdou, Ammar

A mes sœurs Khadidja, Zeineb.

A MERIGUI El Hachmi et tous mes amis.

A tous ceux qui ont sacrifié leur temps pour la science.

Et à tous ceux qui ont utilisé la science pour le bien.

Et la prospérité de l'humanité.

TABLE DES MATIERES

Dedicaces	
Remerciements	
Liste des figures.....	iii
Liste des tableaux	v
liste des symboles.....	vi
Introduction générale.	1

Chapitre I

Supraconductivité

II.1.4. Approximations fondamentale	19
II.1.5. La Théorie de la fonctionnelle de densité (DFT)	20
II.2. Deuxième partie Propriétés élastiques.....	28
II.2.1. Introduction	28
II.2.2. Elasticité cristalline.....	29
II.2.3. Relation contrainte déformation	30
II.2.4. Réduction du nombre des constantes élastiques.....	32
II.2.5.	32
Chapitre III	Résultats et Discussions
<hr/>	
III.1. Introduction	36
III.2. Première Partie	36
III.2.1. Propriétés structurales du ThFeAsN.....	36
III.2.2. Méthode de calcul.....	37
III.2.3. Détermination Des Paramètres De Maille	38
III.2.4.	39
III.2.5. Populations de Mulliken.....	42
III.2.6. Propriétés élastiques	42
III.2.7. Anisotropie élastique	45
III.3. Deuxième Partie ThFeAsN sous pression.....	48
III.3.1. Paramètres de maille de la structure sous pression.....	48
III.3.2.	50
III.3.3. L effet de pression sur les propriétés élastiques du ThFeAsN.....	51
III.3.4. Anisotropie élastique	51
III.4. Conclusion.....	54
Conclusion générale	57

Liste des figures

Chapitre I Supraconductivité	
Figure -I- 1 : L'évolution de la recherche dans le domaine des supraconducteurs	6
Figure -I- 2 : Résistance en fonction de la température	6
Figure -I-3 : Effet Meissner(phénomènes de lévitation)	7
Figure -I- 4:La variation H_c en fonction de la température T_c	8
Figure -I- 5: Surface critique des principaux supraconducteurs	8
Figure -I- 6 : Courbes d'aimantation en fonction du champ appliqué d'un supraconducteur de type I(à gauche) ou de type II(à droite)	10
Figure -I- 7 : Tableau périodique des éléments	11
Figure -I- 8: Les Familles des supraconducteurs à base de fer (Pnictures)	12
Figure -I- 9: Supraconducteurs a base fer-arsenic	13
Figure -I- 10: System crystal de ThFeAsN	14
Figure -I- 11 : Structure cristallographique des éléments (de gauche Th, Fe, As et N)	14
Chapitre II :Partie théorique de DFT (Théorie de la Fonctionnelle De la Densité)	
Figure II- 1:Illustration schématise le potentiel de tout- électron (lignes continues) et pseudo-électron (lignes discontinues) et leurs fonctions d'ondes correspondantes	27
Figure II- 2 : L'origine microscopique de l'élasticité	29
Chapitre III Résultats et Discussions	
Figure -III- 1 : Première zone de Brillouin(ZB) dans le réseau réciproque du ThFeAsN	39
Figure -III- 2: Structure de bande de la structure ThFeAsN calculée entre quelques points de haute symétrie dans la ZB avec spin up (Bleu) et down (Rouge).	40

Figure -III- 3:Densité d'états (DOS) totale et partielle (PDOS) de ThFeAsN à pression nulle .	41
Figure -III- 4 : Classification des liaisons selon leur population électronique	42
Figure -III- 6-a-: Illustration des modules d'élasticité directionnelle dépendant du composé ThFeAsN à pression nulle (présentation 3D). gauche : Module de Young, droite : Module de compression.	47
Figure -III- 6-b-: Illustration des modules d'élasticité directionnelle dépendant du composé ThFeAsN à pression nulle (projection 2D). Haut : Module de compression., Bas: Module de Young	47
Figure -III- 7:Effet de la pression sur les paramètres structuraux du ThFeAsN.	49
Figure -III- 8: Moment magnétique vs la pression.	49
Figure -III- 9: Pression appliquée ou on a présenté uniquement trois pression 0, 5 et 9 GPa	50
Figure -III- 10: Illustration des modules d'élasticité directionnelle dépendant du composé ThFeAsN à pression critiqué (9 GPa). gauche : Module de Young, droite : Module de compression.	53
Figure -III- 11: Illustration des contours planaires des modules de Young et de compression du composé ThFeAsN à pression critiqué (9 GPa). Haut : Module de Young, Bas: Module de compression.	53

Liste des tableaux

Chapitre I Supraconductivité	
Tableau-I- 1 : Structure cristalline des éléments (Th, Fe, As et N)	14
Chapitre II :Partie théorique de DFT (Théorie de la Fonctionnelle De la Densité)	
Tableau-II- 2 : Le nombre des constantes élastiques indépendant pour différente structure cristalline avec leur groupe ponctuel	
Chapitre III Résultats et Discussions	
Tableau -III- 1: Paramètres d'entrées du composée ThFeAsN.	37
Tableau -III- 2: Les paramètres de maille, les coordonnées des atomes pour la structure ThFeAsN	38
Tableau -III- 3 : Energie de cohésion et de formation de ThFeAsN	39
Tableau -III- 4 : Points de hautes symétries dans la ZB de la structure ThFeAsN	40
Tableau -III- 5: Distance interatomique et Spin pour ThFeAsN issues de l'analyse de population de Mulliken	42
Tableau -III- 6: Modules d'élasticité du composé ThFeAsN	43
Tableau -III- 7:Modules élastiques poly cristallins calculés de ThFeAsN	45
Tableau -III- 8:Variations des paramètres structuraux et le moment magnétique en fonction de la pression	48
Tableau -III- 9: Effet de la pression sur les modules d'élasticité du composé ThFeAsN.	51

Liste des symboles et des abréviations:

DFT : Théorie de la Fonctionnelle de la Densité

GGA : Approximation du gradient généralisé

(*Generalized Gradient Approximation*)

LDA : Approximation de la densité locale

(*Local Density Approximation*)

LSDA : approximation de la densité de spin Locale

P-P : Pseudo-potentielle

E : Energie totale du système

Ψ : Fonction d'onde

H : Hamiltonien

U_{e-e} : Energie d'interaction entre électrons.

U_{e-N} : Energie potentielle de l'attraction

Colombienne entre électrons et noyaux.

U_{N-N} : Energie potentielle due à la répulsion entre noyaux.

$\varepsilon_x [\rho(r)]$: Terme d'échange.

∇_i^2 : Opérateur Laplace.

$\phi(R)$: Fonction d'onde nucléaire.

$\frac{1}{\sqrt{N!}}$: Constante de normalisation.

$E[\rho(r)]$: Energie totale du système en fonction de densité électronique.

$\varepsilon_c [\rho(r)]$: Terme corrélation.

$V_{xc}^{LDA}(r)$: Potentielle d'échange-corrélation

T_N : Energie cinétique des noyaux.

T_e : Energie cinétique d'électrons.

ν : est appelé coefficient de Poisson.

ε_{xc} : Energie d'échange-corrélation.

σ_{ij} : Tenseur des contraintes.

ε_{ij} : Tenseur des déformations

B : Module de compression.

B_V : module de compression

(approximation voigt)

G_V : modules de cisaillement

(approximation voigt)

G : Module de cisaillement.

B_R Module de compression

(approximation Reuss)

G_R : Module de cisaillement.

(Approximation Reuss)

Y : Module de Young,

B_H Module Compression

(approximation Hill)

G_H : Module cisaillement

(approximation Hill)

Introduction générale

La physique de la matière condensée joue un rôle de plus en plus important dans les applications technologiques, et ce rôle ne fera que progresser dans beaucoup de domaines. Avant d'employer les matériaux (solides) dans l'industrie, il faut s'assurer la qualité de leurs propriétés structurales, électroniques, mécaniques, optiques...etc.

Les propriétés physiques d'un solide sont étroitement liées au comportement des électrons qui le constituent. Le principal but de la théorie de la matière condensée est de résoudre le problème de la structure électronique des solides. La théorie de la structure électronique est utile à la fois pour comprendre et interpréter les résultats expérimentaux, et pour servir comme moyen de prédiction.

Pour une compréhension fondamentale de la structure électronique et par conséquent des propriétés des matériaux, les théoriciens ont développé des méthodes basées sur des modèles dits : semi empiriques. De tels modèles comportent souvent de nombreux paramètres ajustables aux données expérimentales. D'autres méthodes de calcul plus rigoureuses et plus sophistiquées dites *ab-initio*, basées sur la théorie quantique fondamentale, utilisent seulement les constantes atomiques comme paramètres d'entrées pour la résolution de l'équation de Schrödinger. Ces méthodes sont devenues aujourd'hui un outil de base pour l'étude des propriétés structurales, électroniques, mécaniques, optiques,...etc. Elles sont aussi un outil de choix pour l'étude de certains effets difficiles ou impossibles de déterminer par voie expérimentale et pour la prédiction de nouveaux matériaux, et elles ont parfois pu remplacer des expériences très coûteuses ou même irréalisables en laboratoire.

La puissance des calculs *ab-initio* a pour origine le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) et ses deux approximations de l'énergie d'échange et de corrélation : l'approximation de la densité locale (LDA) et l'approximation du gradient généralisé (GGA). Le formalisme de base de la DFT est basé sur le théorème de Hohenberg et Kohn (1964)[1], qui repose sur la considération que l'énergie totale d'un système est une fonctionnelle de la densité électronique.

Parmi les méthodes *ab-initio*, la méthode pseudo-potentielle (PP) qui est utilisée actuellement, pour le calcul de la structure électronique des solides dans le cadre de la théorie de la (DFT).

Ce mémoire de master a pour but de contribuer à la détermination par la méthode PP des propriétés structurales, élastiques et les propriétés magnétiques du composé ThFeAsN sous pression, dans le but de voir l'effet de la pression sur les propriétés cités précédemment.

Le composé ThFeAsN a attiré beaucoup d'attention aussi bien du point de vue recherches fondamentales que celui des applications technologiques. Parmi ces dernières, ça supraconductivité .

Le problème de la coexistence de la supraconductivité et du ferromagnétisme a été étudié théoriquement par Ginzburg dès 1957[2]. Au cours des années 1970, on observe à la fois la supraconductivité et le ferromagnétisme dans les composés ErRh_4B_4 et HoMo_6S_8 [3] et du fait que notre composée est à base de fer (ferromagnétique), on voulait l'exploiter sous pression.

Le travail que je présente dans ce mémoire comprend trois chapitres ainsi qu'une introduction générale et une conclusion générale.

Le premier chapitre et une recherche bibliographique des propriétés des supraconducteurs, est parmi eux les pnictures à base de fer-arsenic est qui forment une famille de matériaux supraconducteurs à base de fer avec des températures critiques relativement élevées (jusqu'à 56 K), et à la fin de cette première partie j'expose les propriétés cristallographiques de mon composée ThFeAsN.

Le deuxième chapitre est composée de deux parties : la première est consacrée aux fondements de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et la deuxième est une généralité sur l'élasticité

Le dernier chapitre est réservé aux résultats et les discussions de mes calculs, et qui sont devisées ont deux parties : la première pour les résultats des calculs sans pression, la deuxième partie est réservée aux calculs sous pression.

Finalement, on terminera par une conclusion générale qui regroupe tous les principaux résultats de ce travail.

Référence

- [1] P. Hohenberg and W. Kohn, "Inhomogeneous electron gas," *Physical review*, vol. 136, p. B864, 1964.
- [2] V. Ginzburg, "Ferromagnetic superconductors," *Soviet Physics JETP-USSR*, vol. 4, pp. 153-160, 1957.
- [3] F. Lévy-Bertrand and K. van der Beek, "Les supraconducteurs ferromagnétiques," *Reflets de la Physique*, pp. 4-7, 2013.

Chapitre I
Supraconductivité

I.1. Introduction :

La supraconductivité (ou supraconduction) est un phénomène caractérisé par l'absence de résistance électrique et l'expulsion du champ magnétique — l'effet Meissner — à l'intérieur de certains matériaux dits supraconducteurs.

La supraconductivité découverte historiquement en premier, et que l'on nomme supraconductivité conventionnelle, se manifeste à des températures très basses, proches du zéro absolu ($-273,15\text{ °C}$). Elle permet notamment de transporter de l'électricité sans perte d'énergie. Ses applications potentielles sont stratégiques.

Dans les supraconducteurs conventionnels, des interactions complexes se produisent entre les atomes et les électrons libres et conduisent à l'apparition de paires liées d'électrons, appelées paires de Cooper. L'explication de la supraconductivité est fortement liée aux caractéristiques quantiques de la matière. Alors que les électrons sont des fermions, les paires d'électrons se comportent comme des bosons de spin égal à 0 nommé singulet, et sont « condensées » dans un seul état quantique, sous la forme d'un superfluide de paires de Cooper. Un effet similaire de la supraconductivité est la superfluidité, caractérisant un écoulement sans aucune résistance, c'est-à-dire qu'une petite perturbation que l'on soumet à ce type de liquide ne s'arrête jamais, de la même façon que les paires de Cooper se déplacent sans aucune résistance dans un supraconducteur.

I.2. Bref historique:

En 1911 : Kamerlingh ONNES découvre la supraconductivité en proposant à G. HOLST de mesurer la résistivité du mercure à très basse température.

En 1933 : Mise en évidence du diamagnétisme des supraconducteurs (Effet MEISSNER).

En 1957 : Théorie microscopique BCS (BARDEEN, COOPER et SCHIEFFER) de la supraconductivité

En 1982 : Première images IRM, assureront à la supraconductivité sa première application industrielle et commerciale.

En 2003 : Record du monde de vitesse pour le Maglev 581Km/h.

En 2008 : Découverte des pnictures, (oxydes de fer). (Voire la Figure -I- 1)

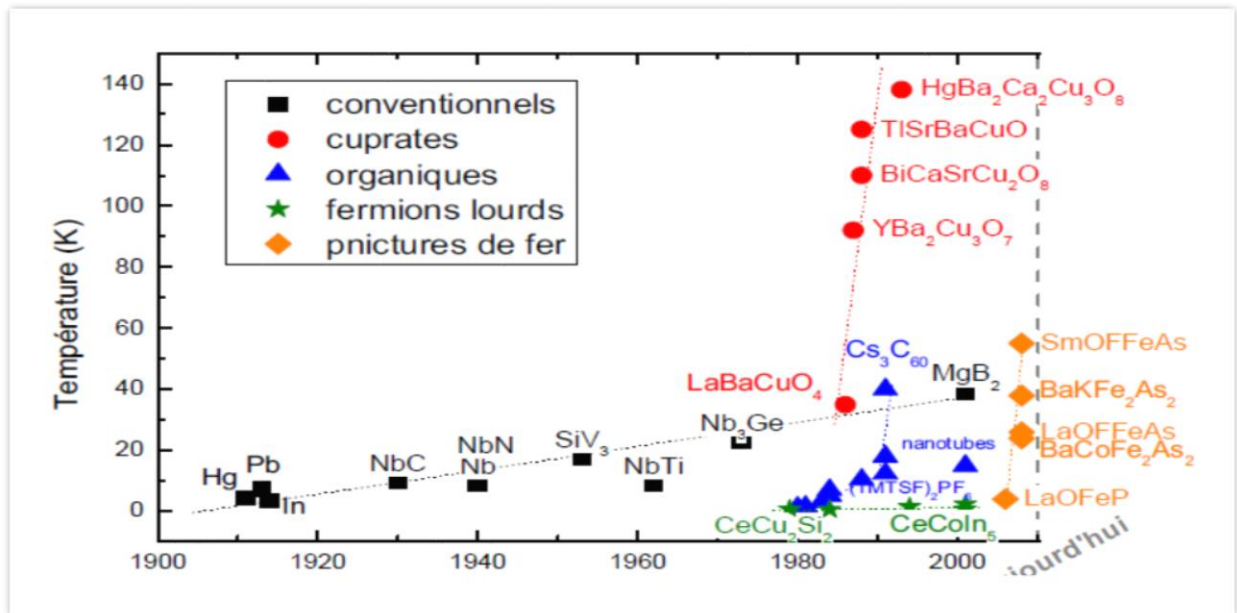


Figure -I- 1 : l'évolution de la recherche dans le domaine des supraconducteurs[1]

I.3. Manifestations expérimentales de la supraconductivité

Les matériaux supraconducteurs sont caractérisés par :

I.3.1. Résistance zéro :

Le phénomène de la supraconductivité a été découvert en 1911 par Kamerlingh Onnes[2] qui a mesuré la résistance électrique extrêmement faible dans le mercure ci-dessous une certaine température critique T_c ($\sim 4,2$ K). Ses données sont reproduites dans la Figure -I- 2.

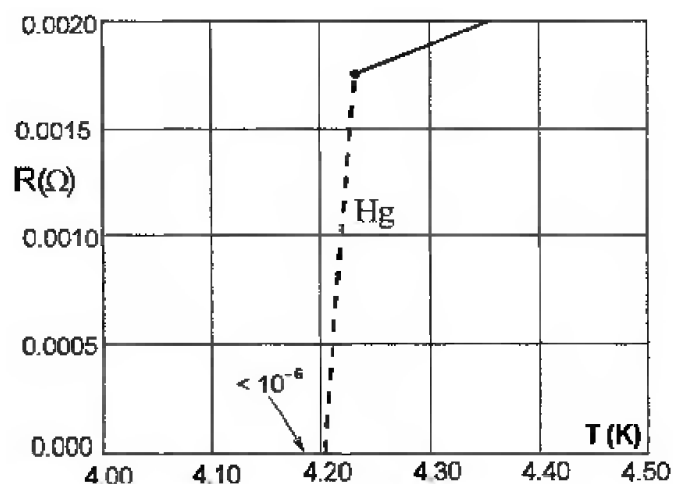


Figure -I- 2 : Résistance en fonction de la température

I.3.2. Effet Meissner :

C'est en 1933 que Walter Meissner et Robert Ochsenfeld [3] découvrent la deuxième propriété des supraconducteurs : le diamagnétisme parfait. Un matériau supraconducteur soumis à un champ magnétique extérieur crée des courants induits dans le matériau qui expulse alors ce champ magnétique. Cet effet de non-pénétration du champ magnétique est nommé effet Meissner.

L'effet Meissner désigne l'expulsion totale du champ magnétique (indiqué par les lignes sur la Figure II. 3) du volume d'un matériau supraconducteur, et ceci indépendamment de la manière dont le champ a été appliqué. C'est une des conséquences de la nature quantique macroscopique de l'état supraconducteur. Une description semi-classique d'un métal hypothétique de résistance nulle aboutit à l'exclusion du champ magnétique, seulement si celui-ci est appliqué après un refroidissement en dessous de T_c ; si on applique le champ avant de refroidir, elle prédit que le flux magnétique reste piégé. La théorie quantique de la supraconductivité prévoit l'expulsion du champ électromagnétique dans tous les cas[4]

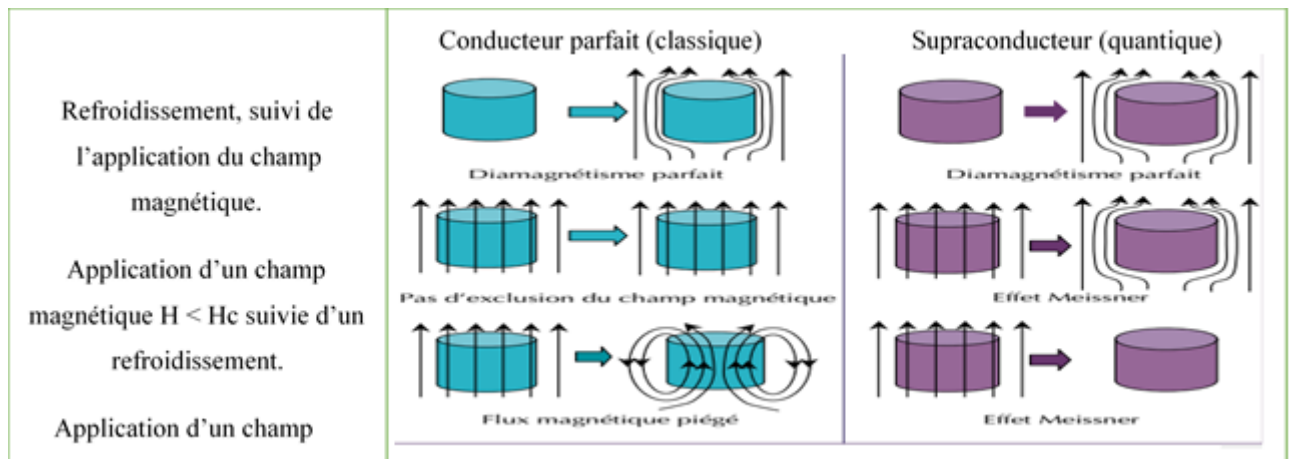


Figure -I- 3 : effet Meissner(phénomènes de lévitation)

La propriété du champ critique H_c dépend de la température et s'annule à T_c . Il suit approximativement une loi empirique en :

$$H_c(T) = H_c(0) \left[1 - \left(\frac{T}{T_c} \right)^2 \right] \quad (\text{I-1})$$

La variation H_c est une fonction de la température T_c est représentée dans la Figure -I-4

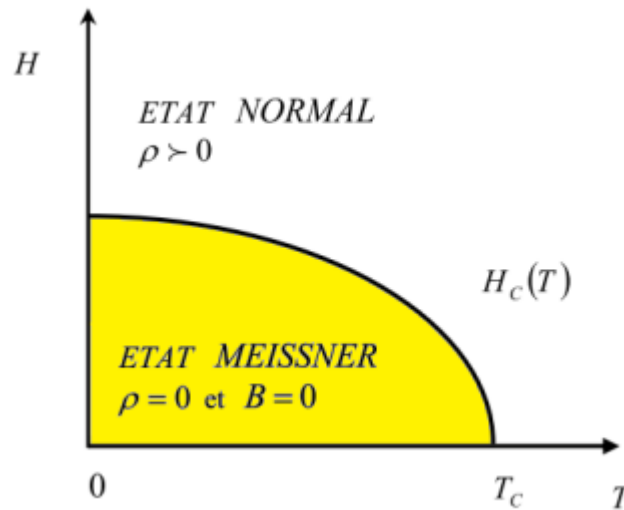


Figure -I- 4: La variation H_c en fonction de la température T_c

I.4. Grandeurs critiques :

Tout matériau supraconducteur est caractérisé par les grandeurs caractéristiques suivantes :

Température critique (T_c), Champ magnétique critique, Densité de courant critique, et Surface critique Figure -I- 5.

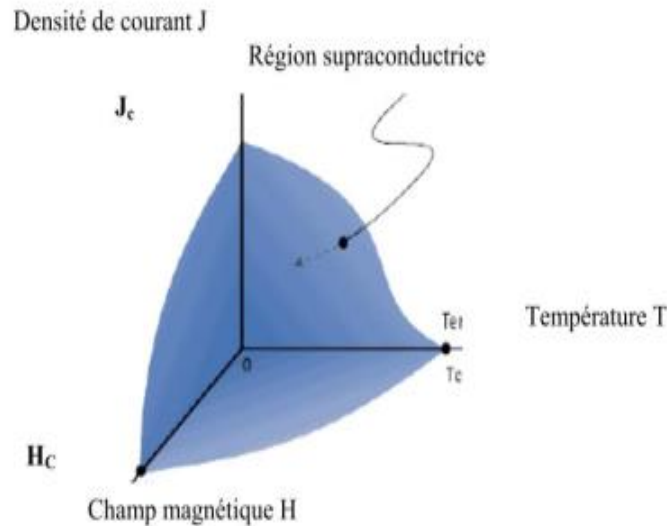


Figure -I- 5: surface critique des principaux supraconducteurs

Où J_c représente la densité de courant critique est la limite supérieure au delà de laquelle le matériau oppose une résistance non nulle au passage du courant. Autrement dit, un matériau supraconducteur ne peut pas supporter des densités de courant très élevées. Cette limitation en courant va conditionner l'utilisation des matériaux supraconducteurs en tant que conducteurs de courant.

I.5. Les grandes théories de la supraconductivité

I.5.1. La théorie microscopique BCS :

La théorie BCS (du nom de ses fondateurs John Bardeen, Léon Cooper et John Robert Schrieffer) expliquent que le phénomène de la supraconductivité est la manifestation des électrons, qui à priori se repoussent par l'interaction coulombienne, s'apparient en paires de Cooper (nom donné aux électrons liés entre eux à basses températures d'une manière spécifique) [5], autour du niveau de Fermi. Le mécanisme de la formation des paires de Cooper repose sur une interaction attractive médiée par l'échange de phonons entre deux électrons. La condensation des paires de Cooper forme une fonction d'onde macroscopique due aux déplacements des paires d'électrons.

I.5.2. Théorie de Ginzburg-Landau :

La théorie dite de Ginzburg-Landau, datant de 1950, est également une théorie phénoménologique. Cette théorie s'appuie sur le postulat de Landau de l'expression de l'énergie libre du système supraconducteur. avec κ par cette théorie, il est également possible de retrouver le classement des supraconducteurs, grâce à l'énergie magnétique, qui se calcule en fonction de κ , et à l'énergie de mise en ordre électronique, qui, elle, se calcule en fonction de κ . On retrouve ainsi l'énergie de surface, et selon son signe, on détermine le type du supraconducteur. Si cette énergie est positive, le supraconducteur est de type I, sinon il est de type II.

I.6. Types de supraconducteurs

I.6.1. Supraconducteurs de type I :

Un supraconducteur de type I est un supraconducteur possédant un seul champ magnétique critique figure (Figure -I- 6 à gauche)

I.6.2. Supraconducteurs de type II :

Un supraconducteur de type II est un supraconducteur possédant deux champs magnétiques critiques (figure I-6 à droite)

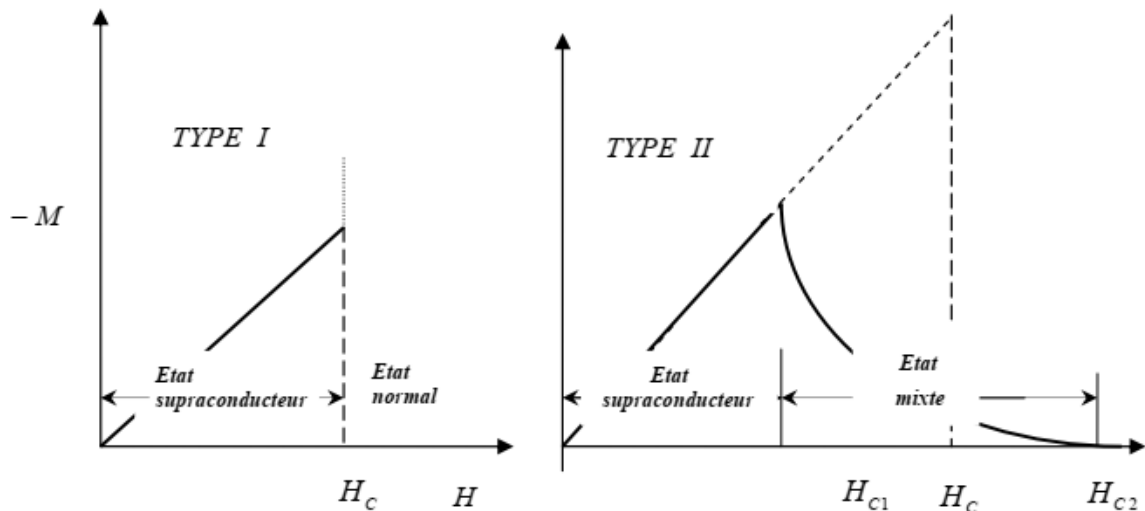


Figure -I- 6 : courbes d'aimantation en fonction du champ appliqué d'un supraconducteur de type I (à gauche) ou de type II (à droite)

I.7. Supraconducteurs conventionnels

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

I.8. Supraconductivité non conventionnelle

Les supraconducteurs non conventionnels désignent des matériaux qui ne peuvent pas être décrits avec la théorie BCS, ou dont on ne comprend pas encore théoriquement l'origine de la supraconductivité.

I.8.1. Superconducteurs cuprates

En 1986, Bednorz et Müller ont découvert une supraconductivité à une température de 35 K dans LaBaCuO_4 , Très rapidement en remplaçant le lanthane par de l'yttrium, est apparu $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$, un composé avec une T_c de 92K, ce qui était inimaginable à cette époque. L'état supraconducteur pouvait être atteint en refroidissant ces composés avec de l'azote liquide à 77K. Par la suite

I.8.2. Superconducteurs pnictures a base de fer

Les supraconducteurs ont été découverts par l'équipe japonaise publiés des résultats montrant que le composé $\text{LaO}_{1-x}\text{F}_x\text{FeAs}$ est supraconducteur avec une $T_{c \text{ max}}$ de 56K [6], Où cette découverte a montré une nouvelle famille de supraconducteurs à haute température critique. Ils sont tous à base d'un métal de transition et d'un pnictogène- Le terme pnictogène

désigne la famille d'éléments chimiques correspondant à la quinzième colonne du tableau périodique des éléments Figure -I- 7 .

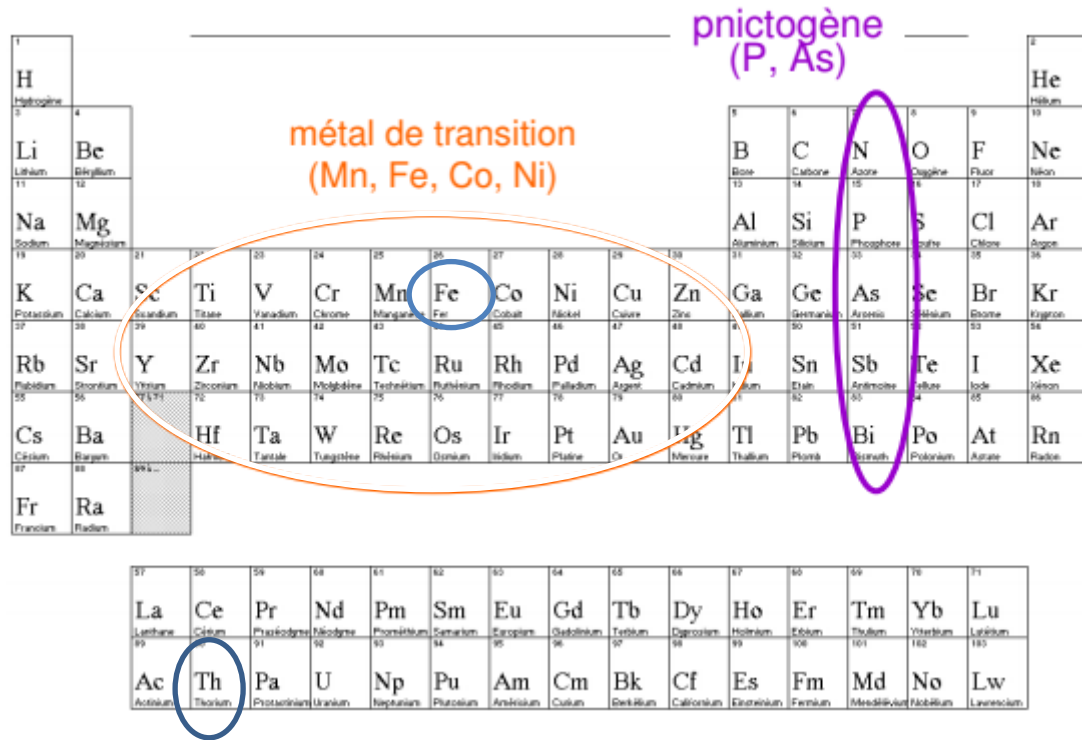


Figure -I- 7 : Tableau périodique des éléments

Puis la recherche a commencé à montrer d'autres types de tels composés, tels que : Plusieurs familles ont été découvertes (La(F,O)FeAs, (Ba,K)Fe₂As₂).....

Certaines familles ont des composés à base de fer : famille 11 (ex : FeSe, FeTe) ; famille 111 (ex : LiFeAs, NaFeAs) ; famille 122 (ex : BaFe₂As₂, SrFe₂As₂) ; famille 1111 (ex : LaOFeAs, SrFFeAs) (voir Figure -I- 8).

Notez que par la présence du Fer dont les propriétés magnétiques semblaient a priori incompatibles avec la supraconductivité .

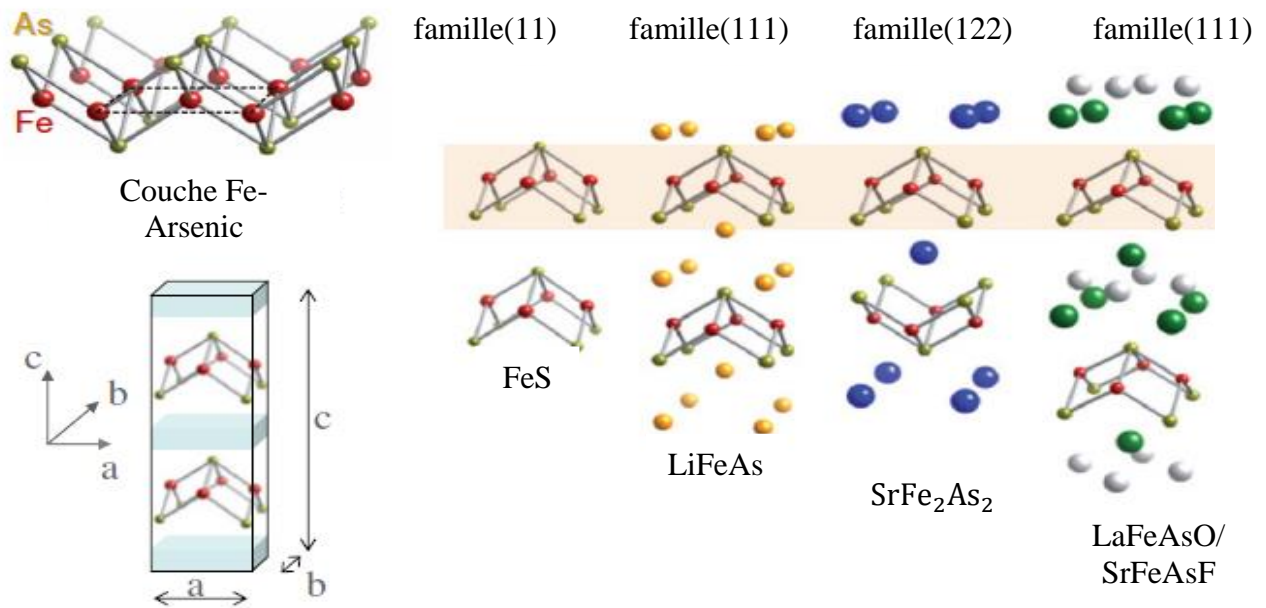


Figure -I- 8: Les Familles des supraconducteurs a base de fer (Pnictures)

I.9. Les applications des supraconducteurs:

En effet, les conducteurs classiques actuellement utilisés sont limités par leurs échauffements dus aux pertes par effet Joule. Pour leurs propriétés exceptionnelles, les matériaux supraconducteurs sont utilisés dans quelques domaines comme la fusion nucléaire, l'imagerie médicale, le train à lévitation magnétique et le stockage d'énergie électrique. Ces matériaux permettent le transport de courant avec des pertes négligeables en courant continu, et inférieures aux conducteurs classiques en courant alternatif.

Suivant la valeur utile de l'induction magnétique générée par les matériaux supraconducteurs, on envisage, alors, leurs utilisations dans les applications de l'électrotechnique sous forme de trois catégories[7]:

- **Faible champ magnétique** : Cette catégorie concerne les lignes de transport d'électricité, les transformateurs, les limiteurs de courant, lévitation magnétique... etc.
- **Forts champs magnétiques** : Cette catégorie concerne les moteurs, les alternateurs, les transformateurs, les systèmes de stockage de l'énergie... etc.
- **Très forts champs magnétiques** : Cette catégorie concerne les bobines de champs, les systèmes de stockage d'énergie...etc. [7]

En 2004, le marché mondial de la supraconductivité a atteint 3,65 milliards d'euros et a concerné avant tout les supraconducteurs conventionnels, à basse température critique. Les pourcentages en volume ont été en 2004 respectivement 97,8 %, 1,5 % et 0,7 % pour le NbTi,

le Nb₃Sn et les SHTC (supraconducteurs à haute température critique). En effet si les SHTC permettent un fonctionnement à plus haute température que le NbTi, ils n'ont pas encore atteint le degré de maturité industrielle suffisant, tant en performances qu'en coût, pour être utilisés dans des produits. Cette situation devrait changer à moyen terme, compte tenu des développements rapides des conducteurs à haute température critique [1].

I.10. Recherche bibliographie sur la supraconducteur *ThFeAsN* :

Dans la structure cristalline des composés supraconducteurs à base de fer, le bloc de base est le bloc fer-arsenic, formé de tétraèdres FeAs₄. Toutes les structures des différentes familles sont formées d'alternance de couches quasi-2D de fer-arsenic et de couches d'entretoise, ou 'blocking layers' (Figure -I- 9). Elles sont toutes tétraogonales à température ambiante, de symétrie du réseau $4/mmm$, c'est-à-dire que la maille est un parallélépipède rectangle à base carrée. Soit a , b et c les paramètres de maille dans les trois directions de l'espace, repérées par un repère orthonormé (a,b,c) , alors $a=b \neq c$. Souvent, une distorsion orthorhombique du réseau apparaît lorsque le système est refroidi $a \neq b \neq c$. La maille est alors un parallélépipède rectangle à ase rectangle.

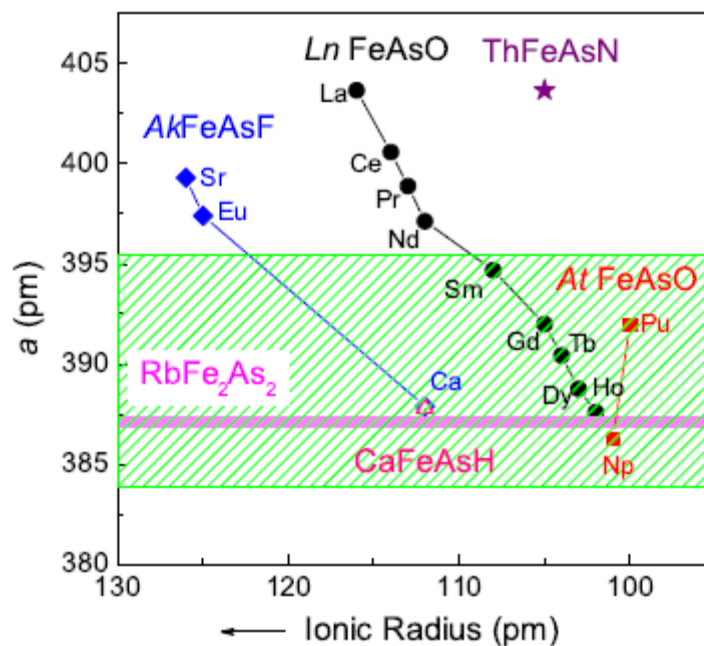


Figure -I- 9: Supraconducteurs à base fer-arsenic

I.10.1. Structure cristalline *ThFeAsN*

Le supraconducteur *ThFeAsN* récemment découvert [8] cristallise dans le groupe d'espace tétraogonal $P4/nmm$ (voire Figure -I- 10) avec les paramètres de maille et les positions atomiques (voir chapitre III, Tableau -III- 1.).

Ce qui est inhabituel avec ce composé, c'est qu'il est supraconducteur, avec la température critique $T_c = 30$ K, sans dopage ni pression [8], et qui est ferromagnétique.

L'ensemble des éléments constituant ce composé sans cité dans le tableau I-1 et la figure I-11.

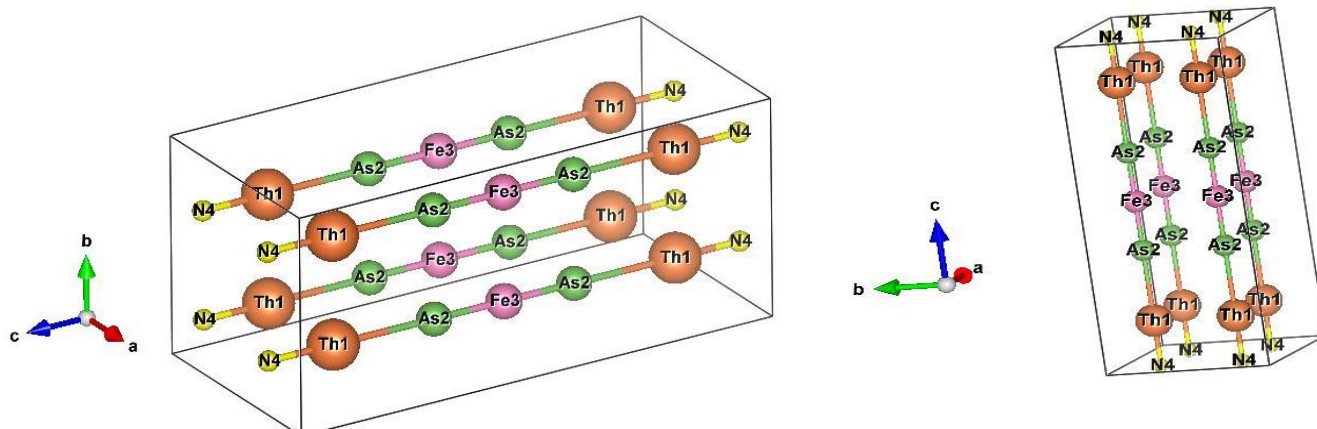


Figure -I- 10:systeme crystal de ThFeAsN

Tableau-I- 1 : structure cristalline des éléments (Th, Fe, As et N)

élément	ion	Groupe d'espace	Structure	a ($Å$)	b ($Å$)	c ($Å$)	V ($Å^3$)	$\alpha = \beta$	γ
Th	Th^{+4}	FM-3M	cfc	5.084	5.0843	5.0843	131.4	90	90
Fe	Fe^{+2}	IM-3M	cc	2.866	2.8664	2.8664	23.55	90	90
As	As^{-3}	R-3M	Hexagonal	3.759	3.7598	10.547 4	129.1	90	120
N	N^{-3}	P b n m	Hexagonal	3.541	4.7490	7.873	132.3	90	90

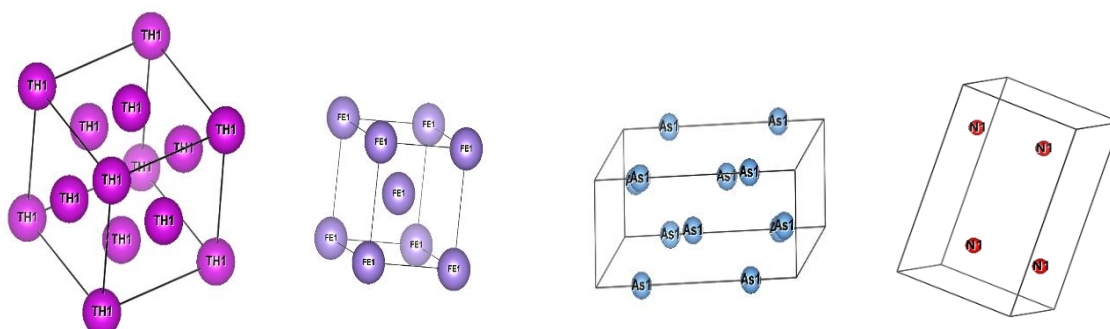


Figure -I- 11 structure cristallographique des éléments (de gauche Th, Fe, As et N)

References :

- [1] L. Chauvière, "Magnétisme et supraconductivité dans les pnictures de fer étudiés par diffusion Raman," Université Paris-Diderot-Paris VII, 2011.
- [2] H. K. Onnes, "Further experiments with liquid helium," in *KNAW, Proceedings*, 1911, pp. 1910-1911.
- [3] W. Meissner and R. Ochsenfeld, "Ein neuer effekt bei eintritt der supraleitfähigkeit," *Naturwissenschaften*, vol. 21, pp. 787-788, 1933.
- [4] K. van der Beek, "Supraconducteurs: la mécanique quantique à grande échelle," *Reflets de la physique*, pp. 6-11, 2011.
- [5] L. N. Cooper, "Bound electron pairs in a degenerate Fermi gas," *Physical Review*, vol. 104, p. 1189, 1956.
- [6] Y. Kamihara, T. Watanabe, M. Hirano, and H. Hosono, "Iron-based layered superconductor La [O_{1-x}F_x] FeAs (x= 0.05– 0.12) with T_c= 26 K," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 130, pp. 3296-3297, 2008.
- [7] M. L. KHENE, "Etude de l'aimantation dans les supraconducteurs," Faculté des sciences et de la technologie UMKBiskra, 2015.
- [8] C. Wang, Z.-C. Wang, Y.-X. Mei, Y.-K. Li, L. Li, Z.-T. Tang, Y. Liu, P. Zhang, H.-F. Zhai, and Z.-A. Xu, "A new ZrCuSiAs-type superconductor: ThFeAsN," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 138, pp. 2170-2173, 2016.

Chapitre II

DFT et Elasticité

II.1. Première partie DFT

II.1.1. Introduction :

La théorie quantique des matériaux solides qui se composent des constituants microscopiques (électrons et noyaux) a pour objet de décrire et /ou de prédire les propriétés d'un solide à partir de sa structure à leurs échelles atomiques.

La description quantique d'un solide est basée sur la résolution de l'équation de Schrödinger extrêmement difficile pour plusieurs particules. Néanmoins, ce problème est impossible à résoudre de manière exacte, pour cette raison, des approximations doivent être faites[1].

II.1.2. Equation de Schrödinger :

Considérons un corps solide constitué de N noyaux et Ne électrons. L'équation qui décrit ce système quantique complexe dans son état fondamental est l'équation de Schrödinger indépendante du temps [2] .

$$H\Psi = E\Psi \quad (\text{II-1})$$

E : est la valeur propre de l'hamiltonien qui présente l'énergie totale du système.

Ψ : la fonction d'onde du système qui dépend des coordonnées des noyaux et des électrons.

Où H est l'hamiltonien donnée par la relation suivante :

$$H = T_N + T_e + U_{N-e} + U_{e-e} + U_{N-N} \quad (\text{II-2})$$

$$H = -\sum_I^N \frac{\hbar^2}{2M_I} \nabla_I^2 + -\sum_i^{Ne} \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 - \sum_{I=1}^N \sum_{i=1}^{Ne} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_I}{|R_I - r_i|} - \sum_{i=1}^{Ne} \sum_{j>i}^{Ne} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{|r_j - r_i|} + \sum_{I=1}^N \sum_{J>I}^N \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_I Z_J}{|R_I - R_J|} \quad (\text{II-3})$$

$$T_N = -\sum_I^N \frac{\hbar^2}{2M_I} \nabla_I^2 : \text{est l'énergie cinétique des noyaux.}$$

$$T_e = -\sum_i^{Ne} \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 : \text{est l'énergie cinétique d'électrons.}$$

$$U_{e-e} = -\sum_{i=1}^{Ne} \sum_{j=1}^{Ne} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{|r_j - r_i|} : \text{est l'énergie d'interaction entre électrons.}$$

$$U_{N-e} = -\sum_{I=1}^N \sum_{j=1}^{Ne} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_I}{|R_I - r_j|} : \text{est l'énergie potentielle de l'attraction coulombienne entre électrons et noyaux.}$$

$$U_{N-N} = \sum_{I=1}^N \sum_{J>I}^N \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_I Z_J}{|R_I - R_J|} : \text{est l'énergie potentielle due à la répulsion entre noyaux.}$$

Dans ces expressions, \hbar est la constante de Planck h divisée par 2π , M_I et m_i désignent respectivement les masses du noyau I et de l'électron i , e et la charge de l'électron,

R_I, R_J et r_i, r_j et représentent respectivement les positions nucléaires I, J et électroniques i, j .

j. Z_I et Z_J correspondent au numéro atomique des noyaux I et J . r_{ij} et r_{iI} , R_{IJ} , sont respectivement les distances noyau/électron, électron/électron et noyau/noyau[3].

Les opérateurs Laplacien ∇_I^2 et ∇_i^2 comportent des dérivations par rapport aux coordonnées de $i^{ième}$ noyau et $I^{ième}$ électron, défini de la manière suivante:

$$\nabla_{i,I}^2 = \frac{\partial}{\partial x_{i,I}^2} + \frac{\partial}{\partial y_{i,I}^2} + \frac{\partial}{\partial z_{i,I}^2} \quad (\text{II-4})$$

II.1.3. Unités atomiques :

Afin de faciliter les calculs, il est plus commode de travailler avec les unités atomiques que les unités du système international (SI), ces unités sont données par :

$$m_e = e = \hbar = 1 \quad (\text{II-5})$$

Grace à l'utilisation de ces unités atomiques, l'équation de Schrödinger se simplifie sous la formule :

$$H = -\sum_I^N \frac{1}{2M_I} \nabla_I^2 + -\sum_i^n \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{I=1}^N \sum_{J=1}^N \frac{Z_I}{|R_I - r_i|} - \sum_{I=1}^N \sum_{J=1}^N \frac{1}{|r_j - r_i|} + \sum_{I=1}^N \sum_{J>I}^N \frac{Z_I Z_J}{|R_I - R_J|} \quad (\text{II-6})$$

Toutes les propriétés observables du système électrons-noyaux sont contenues dans cette équation. Il suffit donc de la résoudre pour avoir accès aux états du système et à ses propriétés physiques.

Une solution exacte de cette équation n'est possible que pour l'atome d'hydrogène (un seul particule), mais pour un système de $(N + Ne)$ particules en interaction, la mécanique quantique ne dispose d'aucune méthode pour résoudre de tels grands nombres de particules. Pour trouver une solution de l'équation de Schrödinger d'un système de particules en interaction, on doit faire des approximations [4]

II.1.4. Approximations fondamentale

II.1.4.1. L'approximation adiabatique de Born-Oppenheimer :

M. Born et R. Oppenheimer (1927) [5]. Ont proposé une approche qui est aujourd'hui à la base de beaucoup de calculs en physique de la matière. Partant du constat que les électrons sont beaucoup moins lourds que les noyaux, on peut dire classiquement que leur mouvement est beaucoup plus rapide. Par conséquent, on peut considérer que les électrons évoluent dans un potentiel créé par des atomes fixes. On écrit la fonction d'onde sous la forme d'un produit d'une fonction d'onde nucléaire et d'une fonction d'onde électronique[6] :

$$\psi(r, R) = \psi_e(r, R) \cdot \phi(R) \quad (\text{II-6})$$

Où $\phi(R)$ est la fonction d'onde nucléaire, $\psi_e(r, R)$ est la fonction d'onde électronique correspondant à un jeu de positions R des noyaux fixes et r des électrons.

Les Hamiltoniens électronique et nucléaire ainsi obtenus s'écrivent :

$$\begin{aligned} H_{\text{élec}} &= T_e + U_{e-e} + U_{N-e} \\ H_{\text{noyaux}} &= T_N + U_{N-N} \approx U_{N-N} \end{aligned} \quad (\text{II-8})$$

C'est-à-dire Hamiltoniens totale s'écrit :

$$H = H_{\text{élec}} + H_{\text{noyaux}} = T_e + U_{N-e} + U_{e-e} + U_{N-N} \quad (\text{II-9})$$

L'approximation de Born-Oppenheimer n'est valable que lorsque les couplages des mouvements électroniques et nucléaires sont négligeables, c'est-à-dire lorsque la fonction d'onde $H_{\text{élec}}$ ou $\Psi_{\text{élec}}$ ne subit pas de variations brusques lorsque les positions des noyaux varient. Elle atteint ses limites lorsqu'on traite par exemple des problèmes de collisions ou bien des problèmes de croisements de surface d'énergie potentielle. Dans ces cas, on fait un développement multi-états de la fonction d'onde et on considère les couplages non adiabatiques du Hamiltonien pour résoudre l'équation de Schrödinger[6].

II.1.4.2. Approximations Hartree et Hartree-Fock

L'une des premières tentatives de résoudre l'équation de *Schrödinger* est proposée par *Hartree*[7] Cette approximation consiste à chercher les fonctions propres de H sous la forme

$$\psi = \psi_1(r_1) \cdot \psi_2(r_2) \cdot \psi_3(r_3) \dots \psi_N(r_N) \quad (\text{II-10})$$

approchée :

L'approximation *Hartree* est basée sur l'hypothèse d'électrons libres ce qui revient à ne pas tenir compte des interactions entre les électrons et des états de spin. Ceci a deux conséquences importantes :

- La répulsion coulombienne totale U_{e-e} du système électronique est surestimée.
- principe de Pauli n'est pas respecté.

Cette seconde conséquence étant plus grave que la première. Pour corriger ce défaut, *Fock* [3] a proposé le principe d'exclusion de *Pauli*, donc la fonction d'onde électronique s'écrit sous la forme d'un déterminant de *Slater* composé de spin orbitales mono-électroniques qui respecte l'antisymétrie de la fonction d'onde :

$$\psi(r_1, r_2, \dots, r_n) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(r_1) & \dots & \dots & \psi_1(r_n) \\ \vdots & & & \vdots \\ \psi_n(r_1) & \dots & \dots & \psi_n(r_n) \end{vmatrix} \quad (\text{II-11})$$

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

Où chaque fonction d'onde ψ_i est dite *spin orbital*, car elle est composée de deux parties : une fonction d'orbitale spatiale et l'autre est une fonction de spin (*up* ou *down*)[1]. Cette approximation conduit à de bons résultats, notamment en physique moléculaire, elle ne peut donc traiter que des systèmes avec peu d'électrons comme des petites molécules. Elle ne tient pas compte des effets de corrélations électroniques, et pour le traitement des systèmes étendus comme les solides reste difficile à appliquer [3].

II.1.5. La Théorie de la fonctionnelle de densité (DFT)

II.1.5.1. Introduction

Le concept fondamental de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est que l'énergie d'un système électronique peut être exprimée en fonction de sa densité électronique. C'est en fait une idée ancienne basée sur le postulat proposé par Thomas et Fermi qui stipule que les propriétés électroniques peuvent être décrites en terme de fonctionnelles de la densité électronique, en appliquant localement des relations appropriées à un système électronique homogène [14]. La théorie de la fonctionnelle de la densité électronique (DFT) a été initiée pendant les années 1964 et 1965, par Hohenberg, Kohn et Sham[8], [9]. Hohenberg et Kohn, en 1964, ont repris la théorie de Thomas-Fermi et ont montré que l'énergie totale d'un système d'électrons en interaction est une fonctionnelle de sa densité électronique $E[n(r)]$. Associée au principe variationnel, ceci a permis de poser les bases de la théorie de la fonctionnelle de la densité. Des applications pratiques de cette théorie ont ensuite été possibles grâce aux travaux de Kohn et Sham (KS), qui ont proposé, en 1965, un ensemble d'équations mono-électroniques analogues aux équations de Hartree-Fock à partir desquelles on peut calculer la densité électronique d'un système et donc son énergie totale[3].

II.1.5.2. Théorèmes de Hohenberg-Kohn :

Les fondements du formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) sont basés sur deux théorèmes essentiels qui furent énoncés et démontrés par Hohenberg et Kohn [8].

- ✓ Le premier théorème établit la correspondance biunivoque entre la densité électronique de l'état fondamental $\rho(r)$ et le potentiel externe V_{ext} . En conséquence, l'énergie totale du système à l'état fondamental est également une fonctionnelle unique universelle de la densité électronique, telle que :

$$E = E[\rho] \quad (\text{II-12})$$

Ce théorème signifie qu'il suffit de connaître seulement la densité électronique pour déterminer toutes les fonctions d'onde. C'est le résultat fondamental de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

- ✓ Deuxièmement, Hohenberg et Kohn montrent que la valeur minimale de cette fonctionnelle est l'énergie exacte de l'état fondamental, et que la densité qui conduit à cette énergie est la densité exacte de l'état fondamental. Les autres propriétés de l'état fondamental sont aussi fonctionnelles de cette densité[1] :

$$E(\rho_0) = \min E(\rho) \quad (\text{II-13})$$

Où

ρ_0 : la densité de l'état fondamental.

$$F[\rho(\vec{r})] = T_e[\rho(\vec{r})] + V_{ee}[\rho(\vec{r})] \quad (\text{II-14})$$

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

$$E[\rho(\vec{r})] = F[\rho(\vec{r})] + \int V_{ext}(\vec{r})\rho(\vec{r})d^3\vec{r} \quad (\text{II-15})$$

$$E[\rho(\vec{r})] = \langle \psi | T + V | \psi \rangle \quad (\text{II-16})$$

Soulignons que la fonctionnelle $F(\rho)$ est universelle pour n'importe quel système à plusieurs électrons. Si la fonctionnelle $F(\rho)$ est connue, alors, il sera relativement facile d'utiliser le principe variationnel pour déterminer l'énergie totale et la densité électronique de l'état fondamental pour un potentiel extérieur donné. Dans le second théorème, Hohenberg et Kohn montrent que la densité électronique du système à l'état fondamental est celle qui minimise l'énergie totale de ce dernier et cela en appliquant le principe variationnel. Elle doit satisfaire aux deux conditions suivantes :

$$\rho(\vec{r}) \geq 0 \quad (\text{II-17})$$

$$\int_{\Omega} \rho(\vec{r}) d^3\vec{r} = N_e \quad (\text{II-18})$$

avec N_e est le nombre total d'électrons et Ω le volume du système[10].

Malheureusement, le théorème de Hohenberg et Kohn ne donne aucune indication sur la forme de $F(\rho)$. [1]

II.1.5.3. Les équations de Kohn- Sham

Kohn et sham [11] ont développé une approche (basée sur la DFT) dans laquelle ils ramènent le système réel composé de N électrons interagissant à un système fictif de N électrons indépendants de même densité électronique que le système réel. En effet, l'intérêt

vient du fait que les expressions de l'énergie cinétique et de l'énergie potentielle, pour un système sans interaction sont connues[1].

Le choix de Kohn et sham de se référer à un système fictif de électrons sans interaction implique la résolution de équations de Schrödinger « mono électroniques ». Cela nous amène à réécrire le problème sous la forme de trois équations interdépendantes. Les équations de Kohn-Sham comprennent deux étapes :

Premièrement :

$$T[\rho(r)] = T_s[\rho(r)] + (T[\rho(r)] - T_s[\rho(r)]) \quad (\text{II-19})$$

Où $T_s[\rho(r)]$ est l'énergie cinétique d'un gaz d'électrons. On ne connaît pas l'expression de T_s en fonction de $\rho(r)$, on sait en revanche la calculer en réintroduisant une description orbitale.

$$T_s[\rho(r)] = \sum_i^n \int \left(\varphi_i^*(r) \left[-\frac{\nabla^2}{2} \right] \varphi_i(r) \right) dr \quad (\text{II-20})$$

Deuxièmement :

$$V_{e-e}[\rho(r)] = E_H[\rho(r)] + (V_{e-e}[\rho(r)] - E_H[\rho(r)]) \quad (\text{II-21})$$

$E_H[n(r)]$ est l'énergie coulombienne d'interaction électron-électron ou encore l'énergie de Hartree[2] qui s'écrit :

$$E_H[\rho(r)] = \frac{1}{2} \int \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} dr dr' \quad (\text{II-22})$$

Finalement, $E_{HK}[\rho(r)]$ se sépare en trois parties :

$$E_{HK}[\rho(r)] = T_s[\rho(r)] + E_H[\rho(r)] + E_{xc}[\rho(r)] \quad (\text{II-23})$$

Ou on définit le terme d'échange et de corrélation comme :

$$E_{xc}[\rho(r)] = \{V_{e-e}[\rho(r)] - E_H[\rho(r)]\} + \{T[\rho(r)] - T_s[\rho(r)]\} \quad (\text{II-24})$$

$E_{xc}[\rho(r)]$ Comprend la correction à l'énergie cinétique pour un gaz d'électron en interaction et la correction à l'énergie de Hartree dans l'interaction électron-électron. donc la fonctionnelle de densité définie par l'équation (I.29) s'écrit comme :

$$E[\rho(r)] = T_s[\rho(r)] + \frac{1}{2} \int \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r+r'|} dr dr' + V_{ext}(r)\rho(r) dr + E_{xc}[\rho(r)] \quad (\text{II-25})$$

En appliquant le principe variationnel à cette fonctionnelle on trouve :

$$\frac{\partial E[\rho(r)]}{\partial \rho(r)} = \frac{\partial T_s[\rho(r)]}{\partial \rho(r)} + \int \frac{\rho(r')}{|r+r'|} dr' + V_{ext}(r) + \frac{\partial E_{xc}[\rho(r)]}{\partial \rho(r)} \quad (\text{II-26})$$

La détermination de l'état fondamentale du système revient alors à résoudre un ensemble d'équations appelées équation de Kohn-Shame .

$$\left[-\frac{\nabla_i^2}{2} + V_{ext}(r) + \int \frac{\rho(r')}{|r+r'|} dr' + \frac{\partial E_{xc}[\rho(r)]}{\partial \rho(r)} \right] \varphi_i(r) = \varepsilon_i \varphi_i(r), i = 1, \dots, n \quad (\text{II-27})$$

Ces équations diffèrent des équations de Hartree par le terme $V_{xc} = \frac{\partial E_{xc}[\rho(r)]}{\partial n(r)}$ encore

appelé potentiel d'échange-corrélation. On peut encore réécrire ces équations sous la forme

$$\left[-\frac{\nabla_i^2}{2} + V_{eff}(r) \right] \varphi_i(r) = \varepsilon_i \varphi_i(r) \quad (\text{II-28})$$

$$V_{eff} = V_{ext}(r) + \int \frac{\rho(r')}{|r+r'|} dr' + V_{xc} \quad (\text{II-29})$$

Avec

$$\rho(r) = \sum_i^N |\varphi_i(r)|^2 \quad (\text{I-30})$$

L'énergie de l'état fondamental est, donc donné par[2]:

$$E = \sum_{i=1}^N \varepsilon_i - \iint \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r+r'|} dr' dr - \int V_{xc}(r)\rho(r)dr + E_{xc}[\rho(r)] \quad (\text{II-31})$$

II.1.5.4. Fonctionnelle d'échange et corrélation :

Pour pouvoir faire le calcul il nous faut maintenant une approximation pour le terme d'échange et corrélation, qui est le dernier terme pour le quel on ne connaît pas l'expression exacte de l'énergie totale. la recherche d'approximation précise pour l'échange et corrélation est toujours d'actualité et on ne présente ici que les fonctionnelles qui ont été utilisées dans le cadre de cette thèse.

II.1.5.4.a Approximation de la densité Locale (LDA)

Afin d'obtenir une bonne approximation de la fonctionnelle d'échange-corrélation $E_{xc}[\rho(r)]$, Kohn et Sham proposait dès 1965 l'approximation de la densité local LDA (*Local Density Approximation*). Dans cette approximation, on suppose que la densité électronique varie suffisamment lentement à l'intérieur du système pour que l'on puisse écrire [12]:

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(r)] = \int \rho(r)\varepsilon_{xc}[\rho(r)]dr \quad (\text{II-32})$$

Où ε_{xc} est l'énergie d'échange-corrélation par électron d'un gaz homogène d'électrons de Densité $\rho(r)$. En d'autres termes, on postule qu'autour de chaque point r , on peut remplacer le système réel par un gaz homogène d'électrons de densité $\rho(r)$ [2].

Le potentielle d'échange-corrélation $V_{xc}^{LDA}(r)$ devient :

$$V_{xc}^{LDA}(r) = \frac{\partial E_{xc}^{LDA}[\rho(r)]}{\partial \rho(r)} = \varepsilon_{xc}[\rho(r)] + \rho(r) \frac{\partial \varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(r)]}{\partial \rho(r)} \quad (\text{II-33})$$

Les équations des Kohn-Shame s'écrivent alors

$$\left[-\frac{\nabla_i^2}{2} + V_{ext}(r) + \int \frac{\rho(r')}{|r+r'|} dr' + V_{xc}^{LDA}[\rho(r)] \right] \varphi_i(r) = \varepsilon_i \varphi_i(r), i = 1, \dots, n \quad (\text{II-34})$$

La fonction $\varepsilon_{xc}[\rho(r)]$ peut être séparé en deux termes comme suite :

$$\varepsilon_{xc}[\rho(r)] = \varepsilon_c[\rho(r)] + \varepsilon_x[\rho(r)] \quad (\text{I-35})$$

Un terme de corrélation $\varepsilon_c [\rho(r)]$ et un terme $\varepsilon_x [\rho(r)]$ qui représente la contribution d'échange donnée par la fonctionnelle d'énergie d'échange de Dirac [9]

$$\varepsilon_x [\rho(r)] = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \rho(r) \right)^{\frac{1}{3}} = -\frac{0,4581}{r_s} u.a \quad (\text{I-36})$$

Avec $\rho(r) = \left(\frac{3}{4\pi r_s^3} \right)$ et r_s la distance inter électrons moyenne [4]

II.1.5.4.b Approximation De La Densité De Spin Locale (LSDA)

Afin de rendre compte des effets de polarisation de spin, le principe de la LDA a été par la suite généralisé pour donner la LSDA (*Local Spin Density Approximation*), en modifiant la fonctionnelle de la densité pour prendre en compte les deux états de spin :

$$E_{XC}^{LSDA} [\rho(r)\uparrow, \rho(r)\downarrow] = \int \rho(r) \varepsilon_{XC} [\rho(r)\uparrow, \rho(r)\downarrow] dr \quad (\text{II-37})$$

$\rho(r)\uparrow$: Densité d'électrons de spin Up.

$\rho(r)\downarrow$: Densité d'électrons de spin Down.

Bien qu'elle soit très performante, le problème de l'approximation de la densité locale est qu'elle ne convient pas pour décrire des systèmes contenant de fortes délocalisations électroniques. De plus, certaines erreurs du fait que les densités électroniques ne sont généralement pas uniformes localement, sont systématiques. Par exemple, dans le cas des cristaux, la LDA a tendance à sous-estimer les longueurs de liaison et à conduire à des énergies de cohésion trop importantes[13].

II.1.5.4.c Approximation du gradient généralisé(GGA)

Pour améliorer certains nombres de problème de la LDA (ou 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. tenant compte de l'inhomogénéité de la densité électronique. Cette amélioration est connue sous le nom de L'approximation du gradient généralisé (GGA, Generalized Gradient Approximation) [14].

Ainsi la fonctionnelle $E_{XC} [\rho(r)]$ rend compte du caractère non uniforme du gaz d'électrons. Dans ce cas, la contribution de $E_{XC} [\rho(r)]$ à l'énergie totale du système peut être additionnée de façon cumulée à partir de chaque portion du gaz non uniforme comme s'il était localement non uniforme. Elle s'écrit de la forme :

$$E_{XC}^{GGA}[\rho(r)] = \int \rho(r) \varepsilon_{XC}[\rho(r), |\nabla\rho(r)|] d^3r \quad (\text{II-38})$$

Ou $\varepsilon_{XC}[\rho(r), |\nabla\rho(r)|]$ représente l'énergie d'échange-corrélation par électron dans un système d'électrons en interaction mutuelle de densité non uniforme. L'utilisation des fonctionnelles de type GGA permet d'accroître de façon significative la précision des calculs en comparaison avec la description fournie par la LDA en particulier pour l'énergie de liaison des molécules. Ce qui est à l'origine de l'utilisation massive de la DFT par les chimistes dans les années 90. [15]

II.1.5.5. Résolution des équations de Kohn-Sham :

Pour résoudre les équations de *Kohn-Sham*, il faut choisir une base pour les fonctions d'onde que l'on peut prendre comme une combinaison linéaire d'orbitales, appelée orbitales de Kohn-Sham (KS) :

$$\psi_i(\vec{r}) = \sum C_{ij} \phi_j(\vec{r}) \quad (\text{II-39})$$

Les $\phi_j(r)$ sont les fonctions de la base et les C_{ij} les coefficients du développement en série de $\psi_i(\vec{r})$. Ces coefficients sont les seules variables du problème, puisque la densité ne dépend que des orbitales de Kohn et Sham. En utilisant le principe variationnel, les solutions des équations de KS permettent de déterminer les C_{ij} pour les orbitales occupées qui [4]points de symétrie dans la première zone de Brillouin permet de simplifier les calculs.

II.1.5.6. Méthodes de calcul

Dans ce travail on a utilisé deux méthodes de calcul, l'une est basée sur le potentiel de noyau et de tous les électrons de l'atome, dite (*All electrons*) ou *Full Potential* (FP), et l'autre sur le potentiel des électrons périphériques de l'atome c'est-à-dire les électrons de valence. Cette méthode est connue sous le nom de Pseudo Potentiel (PP).

II.1.5.6.a Les pseudo-potentiels

Dans les molécules et les composées solides, les électrons de valence sont les seuls à intervenir dans les liaisons chimiques, les électrons du cœur, qui sont sur les couches les plus internes, proches du noyau, sont très peu sensible à l'environnement, en outre elles sont difficiles à représenter sur une base d'onde planes car elles possèdent généralement de fortes oscillations autour du noyau. On peut donc regrouper les électrons du cœur avec les noyaux, pour former des ions rigides, dont les états électroniques resteront inchangés quel que soit l'environnement dans lequel l'atome sera placé; c'est l'approximation du cœur gelé[2]. On peut aller plus loin en remplaçant l'interaction des électrons de valence avec l'ensemble [4]par un potentiel effectif, beaucoup moins attractif que le potentiel créé par le noyau avec

tous les électrons, c'est ce potentiel effectif qu'on appelle un pseudo potentiel, (voir la Figure II- 2).

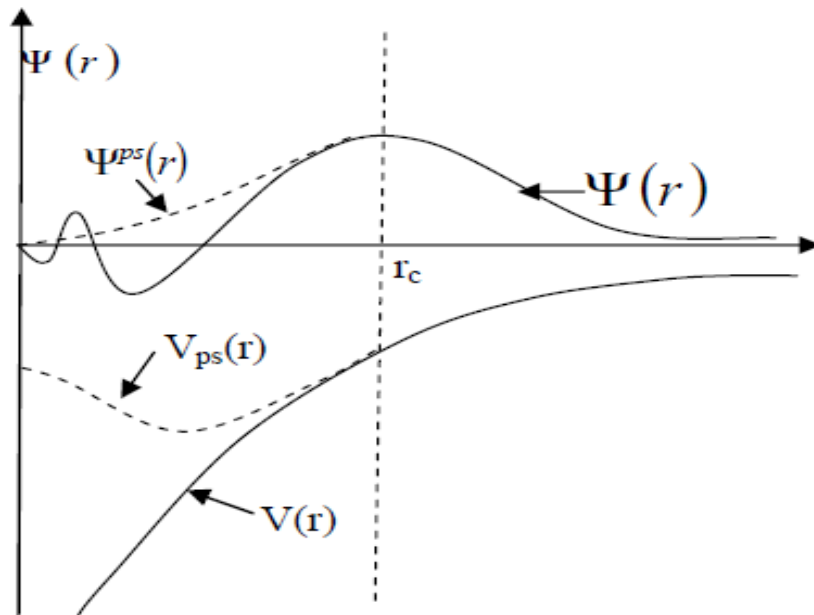


Figure II- 1: Illustration schématisant le potentiel de tout-électron (lignes continues) et pseudo-électron (lignes discontinues) et leurs fonctions d'ondes correspondantes

II.2. Deuxième partie Propriétés élastiques

II.2.1. Introduction

L'élasticité¹ est un sujet intéressant qui traite la relation entre déformations et contraintes d'un solide sous l'influence des forces externes. Elle est présente dans beaucoup de domaines :

En génie civil ou l'importance à l'analyse de déformation comprenant les barres, les poutres, les plaques...etc.

En construction mécanique qui emploie l'élasticité dans de nombreux problèmes dans l'analyse et la conception des éléments de machine. De telles applications incluent l'analyse des contraintes, des déformations de contact, l'analyse de contrainte thermique, la mécanique de rupture, et la fatigue générale.

En technologie aéronautique et aérospatiale incluent la déformation, la rupture, et l'analyse de fatigue dans les aérostructures.

La théorie d'élasticité exige certaines connaissances mathématiques afin d'établir un modèle mathématique du problème de déformation, puis comprendre les procédés de formulation et de solution.

Robert Hooke en 1678 a proposé pour la première fois le concept de la relation élastique de force-déformation donc la relation entre déformations et contraintes en élasticité, cependant, la formulation principale de la théorie mathématique d'élasticité n'a pas été développée jusqu'au 19^{ème} siècle, ou en 1821 Navier a présenté ses investigations sur les équations générales de l'équilibre, et ceci a été rapidement suivi par Cauchy qui a étudié les équations de base d'élasticité et a développé la notation de déformation en un point. Une longue liste de scientifiques et des mathématiciens ont continués le développement de la théorie comprenant Bernoulli, Kelvin, Poisson, Lamé, Saint-Venant, Betti, Kirchhoff, Rayleigh, Kolosoff, et d'autres. Pendant les deux décennies après la deuxième guerre mondiale, la recherche d'élasticité a produit un grand nombre de solutions analytiques aux problèmes particuliers de la technologie. Les années 70 et les années 80 ont inclus le travail considérable sur des méthodes numériques utilisant la théorie des éléments finis. En outre, au cours de cette période, des applications d'élasticité ont été dirigées vers les matériaux anisotropes pour des applications des matériaux composites. Récemment, l'élasticité a été employée dans la modélisation micromécanique des matériaux avec des défauts ou l'hétérogénéité internes.

¹ un milieu est dit élastique s'il ne subit que des déformations réversibles : en supprimant les forces responsables de ces déformations, le milieu retrouve sa forme initiale

Dans ce chapitre on va rappeler les principales relations entre déformation contrainte afin de calculer les différentes grandeurs tel que : modules de rigidités (Young, compression et cisaillement) et coefficient de Poisson toute en utilisant la théorie de petite déformation

II.2.2. Elasticité cristalline

L'origine microscopique de l'élasticité est la petite variation de la distance interatomique qui engendre une forte variation de l'énergie interne du système tel que :

$$\sigma = \frac{\Delta E}{\Delta r} \tag{II-40}$$

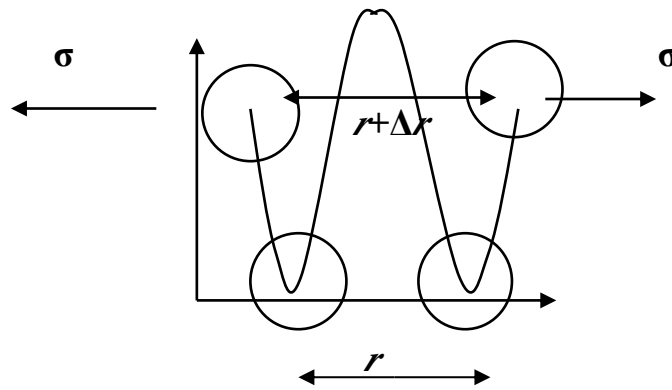


Figure II- 2 :L'origine microscopique de l'élasticité

II.2.3. Relation contrainte –déformation

En élasticité on commence par définir deux tenseurs d'ordre 2 : le tenseur des contraintes σ_{ij} et le tenseur des déformations ε_{ij} qui sont tous les deux symétriques, c'est à dire que $\sigma_{ij} = \sigma_{ji}$ et $\varepsilon_{ij} = \varepsilon_{ji}$. En théorie de l'élasticité linéaire on postule qu'il existe une relation linéaire entre σ_{ij} et ε_{ij} donnée par (loi de Hooke généralisée [2])

$$\begin{pmatrix} \sigma_{xx} \\ \sigma_{yy} \\ \sigma_{zz} \\ \sigma_{yz} \\ \sigma_{zx} \\ \sigma_{xz} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} C_{1111} & C_{1122} & C_{1133} & C_{1122} & C_{1113} & C_{1112} \\ C_{2211} & C_{2222} & C_{2233} & C_{2211} & C_{2213} & C_{2212} \\ C_{3311} & C_{3322} & C_{3333} & C_{3311} & C_{3313} & C_{3312} \\ C_{2311} & C_{2322} & C_{2333} & C_{2313} & C_{2313} & C_{2312} \\ C_{1311} & C_{1322} & C_{1333} & C_{1311} & C_{1313} & C_{1312} \\ C_{1211} & C_{1222} & C_{1233} & C_{1211} & C_{1213} & C_{1212} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \varepsilon_{xx} \\ \varepsilon_{yy} \\ \varepsilon_{zz} \\ \varepsilon_{yz} \\ \varepsilon_{zx} \\ \varepsilon_{xz} \end{pmatrix} \tag{I-41}$$

C_{ijkl} est un tenseur d'ordre 4 Le nombre de combinaisons possibles de quatre indices $ijkl$ est de $3^4 = 81$ éléments appelé tenseur de rigidité élastique. Ce tenseur définit les constantes élastiques du matériau.

Par raison de symétrie de σ_{ij} et de ε_{kl} et en appliquant la relation de Maxwell $C_{ijkl} = C_{klij}$ [2], les éléments C_{ijkl} se réduisent à 21 éléments indépendants dans le cas le plus général. En outre, la symétrie du solide cristallin réduit notablement ce nombre [3]. Les constantes C_{ijkl} sont notées par une nouvelle notation, à savoir $C_{\alpha\beta}$ [2,3], telles que les indices ij ou kl sont abrégés en remplaçant chaque paire d'indices initialement quadruplés par un seul indice α ou β . Ainsi, les abréviations seront comme suit :

11 \longrightarrow 1 32 ou 23 \longrightarrow 4
 22 \longrightarrow 2 31 ou 13 \longrightarrow 5
 33 \longrightarrow 3 21 ou 12 \longrightarrow 6

Exemple :

$C_{1111} = C_{11}$, $C_{1112} = C_{16}$, $C_{2232} = C_{24}$

$$\begin{pmatrix} \sigma_{11} \\ \sigma_{22} \\ \sigma_{33} \\ \sigma_{23} \\ \sigma_{31} \\ \sigma_{12} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & C_{14} & C_{15} & C_{16} \\ C_{21} & C_{22} & C_{23} & C_{24} & C_{25} & C_{26} \\ C_{31} & C_{32} & C_{33} & C_{34} & C_{35} & C_{36} \\ C_{41} & C_{42} & C_{43} & C_{44} & C_{45} & C_{46} \\ C_{51} & C_{52} & C_{53} & C_{54} & C_{55} & C_{56} \\ C_{61} & C_{62} & C_{63} & C_{64} & C_{65} & C_{66} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \varepsilon_{11} \\ \varepsilon_{22} \\ \varepsilon_{33} \\ \varepsilon_{23} \\ \varepsilon_{31} \\ \varepsilon_{12} \end{pmatrix} \tag{II-42}$$

On peut écrire l'équation ci-dessus (II-41) sous la forme matricielle :

Le nombre des coefficients $C_{\alpha\beta}$ indépendants dépend de la symétrie du matériau. Il croit si la symétrie du cristal est réduite : 3 pour un cristal cubique, 6 pour un cristal Tétraogonal, 5 pour un cristal hexagonal, 9 pour un cristal orthorhombique...etc.

$$\begin{pmatrix} \sigma_{xx} \\ \sigma_{yy} \\ \sigma_{zz} \\ \sigma_{yz} \\ \sigma_{zx} \\ \sigma_{xy} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & C_{14} & C_{15} & C_{16} \\ C_{21} & C_{22} & C_{23} & C_{24} & C_{25} & C_{26} \\ C_{31} & C_{32} & C_{33} & C_{34} & C_{35} & C_{36} \\ C_{41} & C_{42} & C_{43} & C_{44} & C_{45} & C_{46} \\ C_{51} & C_{52} & C_{53} & C_{54} & C_{55} & C_{56} \\ C_{61} & C_{62} & C_{63} & C_{64} & C_{65} & C_{66} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \varepsilon_{xx} \\ \varepsilon_{yy} \\ \varepsilon_{zz} \\ \varepsilon_{yz} \\ \varepsilon_{zx} \\ \varepsilon_{xy} \end{pmatrix} \tag{I-43}$$

Tableau-II- 1 : Le nombre des constantes élastiques indépendant pour différente structure cristalline avec leur groupe ponctuel

Structure (avec groupe ponctuel)	Nombre des constants indépendant
Triclinique	21
Monoclinique	13
Orthorhombique	9
Tétragonal (4,-4,4/m)	7
Tétragonal (422,4mm,-4 2/m, 4/mmm)	6
Hexagonal et rhomboédrique (3,-3)	7
Hexagonal et rhomboédrique (32,3m,-32/m)	6
Hexagonal (6,-6,6/m, 622,6mm,-62m,-6/mmm)	5
Cubique	3

II.2.4. Réduction du nombre des constants élastiques

$$C_{(\alpha\beta)} = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & 0 & 0 & C_{16} \\ C_{12} & C_{11} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ C_{13} & C_{13} & C_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ C_{61} & -C_{16} & 0 & 0 & 0 & C_{66} \end{pmatrix} \quad C_{(\alpha\beta)} = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ C_{13} & C_{13} & C_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{66} \end{pmatrix} \quad (\text{II-44})$$

Tétragonal (Contient 06 constantes indépendantes) Qui est le cas de notre structure ThFeAsN

II.2.5. Formules des modules d'élasticité

Le module de compression (B) permet de décrire la réponse d'un solide polycristallin à un changement de pression ou de volume. En effet, dans un solide polycristallin les différentes réponses sont moyennées. Pour relier le module de rigidité du solide polycristallin à celui du monocristal, il faut s'intéresser aux conditions expérimentales. Expérimentalement, on peut transmettre la pression ou la déformation à la surface du matériau, selon que l'on utilise ou pas un milieu transmetteur de pression. Pour un solide polycristallin la transmission à l'intérieur du solide de la pression ou de la déformation dépend alors des différences entre constantes élastiques aux zones de contact. Pour obtenir une relation macroscopique, on peut montrer que le module de Voigt correspond à faire une moyenne sur la relation de Hooke sur toutes les orientations possibles des grains alors que le module de Reuss correspond à la moyenne sur la relation inverse (faisant intervenir les compliances). Le module de Voigt repose sur l'hypothèse que la déformation est uniforme dans chaque grain, alors que le module de Reuss repose sur l'hypothèse que la contrainte est uniforme. Hill [7] a montré que le module de rigidité B d'un solide polycristallin est

forcément compris entre ces deux limites ; le module de Voigt étant la limite supérieure et le module de Reuss la limite inférieure :

$$B_R \leq B \leq B_V \quad (\text{II-45})$$

Pour calculer les modules de rigidité B et de cisaillement G , on prend la moyenne entre ces deux modules:

$$\begin{cases} G = \frac{G_v + G_R}{2} \\ B = \frac{B_v + B_R}{2} \end{cases} \quad (\text{II-46})$$

Le module de Young et le coefficient de poisson sont calculé par :

$$\begin{cases} Y = \frac{9BG}{(3B + G)} \\ \nu = \frac{3B/2 - G}{3B + G} \end{cases} \quad (\text{II-47})$$

- Pour la symétrie **Tétragonal** (ThFeAsN) on a les formules qui nous permettent de calculer le module de cisaillement ainsi que le module de rigidité données par les relations [8] :

$$\begin{cases} G_R = \frac{15}{4(2 \times S_{11} + S_{33} - 2 \times S_{12} - S_{13}) + 3(2 \times S_{44} + S_{66})} \\ G_v = \frac{(2C_{11} + C_{33}) - (2C_{13} + C_{12})}{15} + \frac{(2C_{44} + C_{66})}{5} \end{cases} \quad (\text{II-48})$$

Ainsi le module de rigidité (compression) est :

$$\begin{cases} B_v = \frac{(C_{11} + C_{12})C_{33} - 2C_{13}^2}{C_{11} + C_{12} + 2C_{33} - 4C_{13}} \\ B_R = \frac{1}{(2S_{11} + S_{33}) + 2(2S_{13} + S_{12})} \end{cases} \quad (\text{II-49})$$

Référence:

- [1] B. Akila, "Etude ab-initio des propriétés structurales, électroniques et thermiques des ternaires et quaternaires à base d'éléments II-VI," BADJI MOKHTAR, 2014.
- [2] K. DAOUD, "Propriétés électroniques et élastiques des semiconducteurs anorganiques," 2014.
- [3] D. Tahar, "Etude ab-initio des propriétés électroniques et optiques du Sélénium, du Tellure et des composés binaires (ZnTe, CdTe, HgTe) E= Se, Te) par la méthode des pseudo potentiels et les ASWM dans le cadre de la dft," Université Amar Telidji de Laghouat, 2009.
- [4] K. Fakhereddine. (2015/2016). *Simulation par les calculs de premiers principes " ab initio" des propriétés structurales, électroniques, optiques et élastiques des pérovskites ATiO3 (A=Ba, Sr, Pb). 103.*
- [5] M. Klein, A. Martinez, R. Seiler, and X. P. Wang, "On the Born-Oppenheimer expansion for polyatomic molecules," *Communications in mathematical physics*, vol. 143, pp. 607-639, 1992.
- [6] N. Bouchakri, "Etude de la structure électronique des composés Boranes Carboranes, Azaboranes et composés apparentés."
- [7] E. F. Hartree, "Determination of protein: a modification of the Lowry method that gives a linear photometric response," *Analytical biochemistry*, vol. 48, pp. 422-427, 1972.
- [8] P. Hohenberg and W. Kohn, "Inhomogeneous electron gas," *Physical Review*, vol. 136, p. B864, 1964.
- [9] W. Kohn and L. J. Sham, "Self-consistent equations including exchange and correlation effects," *Physical review*, vol. 140, p. A1133, 1965.
- [10] B. LAGOUN, "CALCUL ab-initioDES PROPRIÉTÉS PHYSIQUES DE QUELQUES NOUVEAUX MATERIAUX POTENTIELS POUR L'OPTIQUE NON LINEAIRE QUADRATIQUE," 2016.
- [11] J. A. Pople, P. M. Gill, and B. G. Johnson, "Kohn—Sham density-functional theory within a finite basis set," *Chemical physics letters*, vol. 199, pp. 557-560, 1992.
- [12] V. Sahni, "Physical Interpretation of Electron Correlation in the Local-Density Approximation," in *Density Functional Theory*, ed: Springer, 1995, pp. 217-233.
- [13] F. A. Tidjani. (2016). *Calcule ab initio des propriétés physique optique et élastique des AMoO₄. 72.*
- [14] J. White and D. Bird, "Implementation of gradient-corrected exchange-correlation potentials in Car-Parrinello total-energy calculations," *Physical Review B*, vol. 50, p. 4954, 1994.
- [15] G. FAYROUZ. (2014). *Étude ab initio des propriétés structurales, électroniques, élastiques et optiques des composés III- P.* Available: <http://dSPACE.univ-biskra.dz:8080/jspui/bitstream/123456789/4964/1/Etude%20ab%20initio%20des%20propri%C3%A9t%C3%A9s%20structurales%2C%20%C3%A9lectroniques%2C%20%C3%A9lastiques%20e%20t%20optiques%20des%20compos%C3%A9s%20III-%20P.pdf>.

Chapitre III

Résultats et Discussion

III.1. Introduction

Ce chapitre présente les résultats de calculs menés par la méthode dite *ab-initio* basé sur la DFT[1], ou on a utilisé la méthode des pseudo potentiels moyennant le code de calcul Castep [2]. Les propriétés visées sont : les propriétés structurales, électroniques et physiques (magnétiques, élastiques et anisotropiques) du composé ThFeAsN. Les calculs sont divisés en deux parties : la première pour les résultats des calculs sans l'effet de pression, la deuxième partie est réservée pour les calculs sous pression.

Dans la pratique, il faut toujours tester la convergence des résultats par rapport à l'énergie de coupure et par rapport à la grille des K-points, mais du fait que le code de calcul (Castep) utilise un algorithme BFGS (Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno) qui est une méthode permettant de résoudre un problème d'optimisation non linéaire sans contraintes [3].

III.2. Première Partie

Dans la plupart des cas, à basse température, un matériau est soit un aimant, soit un supraconducteur, dans certains cas très spécifiques, il peut être les deux à la fois.

Le problème de la coexistence de la supraconductivité et du ferromagnétisme a été étudié théoriquement par Ginzburg dès 1957[13]. Au cours des années 1970, on observe à la fois la supraconductivité et le ferromagnétisme dans les composés $ErRh_4B_4$ et $HoMo_6S_8$ [14].

III.2.1. Propriétés structurales du ThFeAsN

Il faut signaler que le code Castep recommande des valeurs pour certains paramètres d'entrée : paramètres de maille, positions atomiques et groupe d'espace, ainsi Il exige également le choix pour certains paramètres comme l'énergie de coupure et le nombre de K - points dans l'espace réciproque. Les critères de convergence prisent dans nos calculs sont : Energie ($\Delta E = 2.10^{-5} eV$), forces ($0.01 eV / \text{\AA}^\circ$), déplacement (0.02\AA°), stress ($0.01 GPa$) et nous avons opté pour l'échange et corrélation l'approximation GGA-PBE 96 (Perdew, Burke and Ernzerhof)[4]. Le nombre de K - point dans la 1^{ère} zone de Brillouin est pris pour 63 points (12x12x6) et l'énergie de coupure est de 400 eV. Le tableau III-1 regroupe quelques paramètres et grandeurs d'entrés pour le matériau ThFeAsN.

Tableau -III- 1: Paramètres d'entrées du composé ThFeAsN.

Structure	$a=b$ (Å)	c (Å)	Electrons de valence	$\alpha = \beta = \gamma$	(x, y, z)	système cristallin
ThFeAsN	4.0367	8.5262	Th : $6s^2 6p^6 6d^2 7s^2$	90°	(0.25 ; 0.25 ; 0.1380)	Tétragonal
			Fe : $3d^6 4s^2$		(0.75; 0.25 ; 0.5)	
			As : $4s^2 4p^3$		(0.25 ; 0.75 ; 0.6531)	
			N : $2s^2 2p^3$		(0.75 ; 0.25 ; 0)	

III.2.2. Méthode de calcul

Pour le code Castep et avant le lancement du calcul, on doit d'abord faire le choix du pseudopotentiel, dans notre cas on a choisie celui de Venderlbit (ultrasoft) [5] disponible sur le package. Il couvre tous les éléments du tableau périodique. Les électrons de valence sont fixés au préalable par le pseudopotentiel. Ils sont présentés dans le tableau III-1 pour les éléments constituant le matériau qui font objet de cette étude.

Le deuxième choix porte sur l'approximation d'échange corrélation. Pour notre matériau, on a choisi de travailler avec l'approximation GGA.

Il faut noter que d'autres données d'entrée sont indispensables pour le code de calcul, tel que :

- Les positions des atomes.
- Le système cristallin (réseau de Bravais, groupe d'espace)
- Les paramètres de la maille ($a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$)

REMARQUE :

Dans nos calculs on est toujours confronté à deux voies antagonistes, à savoir : réduire le volume et le temps de calcul ou améliorer la précision. Sachant que l'augmentation de la densité des K-points augmente le temps et le volume de calcul dans la recherche de l'auto cohérence ce qui nous à empêcher de prendre des grilles importantes dans la première zone de Brillouin pour le calcul (12x12x6) du fait que le calcul nécessite une capacité de mémoire RAM importante pour le traitement du matériau ThFeAsN.

Pour la détermination de l'énergie cinétique de coupure (E_{cut}) qui conduit à la convergence de

l'énergie totale, nous avons utilisés une valeur de 400 eV quand le trouve largement suffisante pour la convergence.

Les résultats des calculs sont présentés dans le Tableau -III- 2.

III.2.3. Détermination Des Paramètres De Maille

Il est clair que le choix des paramètres structuraux est double : ceux obtenus de l'expérience et ceux que l'on peut calculer par minimisation des forces et d'énergie totale du système, dites valeur théoriques.

Nous avons choisi, dans le cadre de ce mémoire, de considérer cette dernière valeur, ce qui permet une cohérence interne des calculs. De plus, cette valeur théorique est nécessaire pour mieux expliquer et comparer nos résultats avec ceux rapportés dans d'autres travaux théoriques et expérimentaux. Pour mener nos calculs, l'optimisation des paramètres de maille (a, b, c) et les paramètres internes (x, y, z) se fait par:

Le code de calcul Castep (pseudo potentiel) qu'utilise l'algorithme de Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno (BFGS) [7] dans l'optimisation de la structure, Il suffit de bien préparer le fichier d'entrée (.in)(input) pour bien optimiser.

Le ThFeAsN est un composé qui se cristallise dans le groupe d'espace P4/nmm (N°129) avec 24 atomes par maille conventionnelle.

Tableau -III- 2: Les paramètres de maille, les coordonnées des atomes pour la structure ThFeAsN

	Expérimentale	Nos Calculs	atome	position
Paramètres de maille (Å)	(4.04, 4.04, 8.53)	(6.58, 6.58, 14.84)	Th	(0.25 ; 0.25 ; 0.1380)
(a, b et c)	[a]	643.64	Fe	(0.75;0.25 ; 0.5)
volume(Å ³)	138.937		As	(0.25 ; 0.75 ; 0.6531)
Energie (eV)	E= -13053.7651	E= -13832.25938	N	(0.75 ; 0.25 ; 0)

Réf[a] [6]

La stabilité de notre composé peut être évaluée en calculant les deux paramètres d'énergie : Energie de cohésion (E_{coh}) et Energie de formation (E_f) définie comme suit[8] :

$$E_{coh}(ThFeAsN) = \frac{E_{total}(ThFeAsN, Cell) - nE_{iso}(Th) - nE_{iso}(Fe) - nE_{iso}(As) - nE_{iso}(N)}{n} \quad (III- 1)$$

$$E_f(ThFeAsN) = E_{coh}(ThFeAsN) - E_{coh}(Th) - E_{coh}(Fe) - E_{coh}(As) - E_{coh}(N) \quad (III- 2)$$

Les résultats sont présentés dans le Tableau -III- 3

Tableau -III- 3 : Energie de cohésion et de formation de ThFeAsN

Energie/Composé	ThFeAsN	Th	Fe	As	N
Atome isolé		-983,734	-855,913	-335,639	-525,619
total	-13832,25	-990,532	-865,133	-344,604	-530,718
Cohésion	-757,15	-6,798	-9,21945	-8,964	-5,0988
Formation	-733,87				

Les valeurs calculées de l'énergie de cohésion et de formation de ThFeAsN sont, respectivement de -757,15 eV et -733,87eV, indiquant que notre composé est stable thermodynamiquement du fait que leurs énergies sont négative.

III.2.4. Bandes d'énergies, Densités d'états (DOS)

La méthode des pseudopotentiels et utilisé pour calculer les bandes d'énergies, les densités d'états de notre composée ThFeAsN.

III.2.4.1. Bande d'énergie du ThFeAsN.

Les bandes d'énergie du ThFeAsN ont étaient calculées suivant le parcours des points de haute symétrie dans la première zone de Brillouin présenté dans la *Figure -III- 1* . La structure de bande de

ThFeAsN calculée par le code, est présentée dans la *Figure -III- 2*.

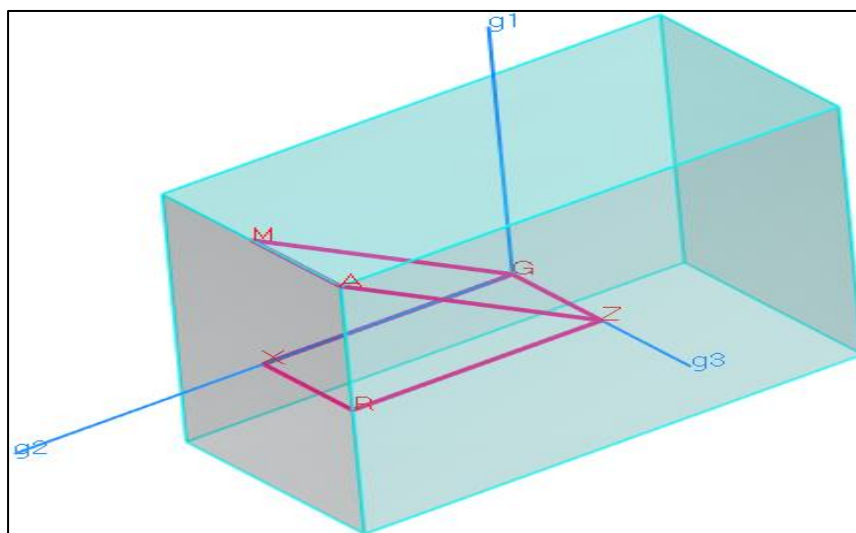


Figure -III- 1 : Première zone de Brillouin(ZB) dans le réseau réciproque du ThFeAsN

Tableau -III- 4 : Points de hautes symétries dans la ZB de la structure ThFeAsN

DE	A
Z : 0 0 0,5	A : 0,5 0,5 0,5
A : 0,5 0,5 0,5	M : 0,5 0,5 0
M : 0,5 0,5 0	G : 0 0 0,5
G : 0 0 0,5	Z : 0 0 0,5
Z : 0 0 0,5	R : 0 0 0,5
R : 0 0 0,5	X : 0 0,5 0
X : 0 0,5 0	G : 0 0 0,5

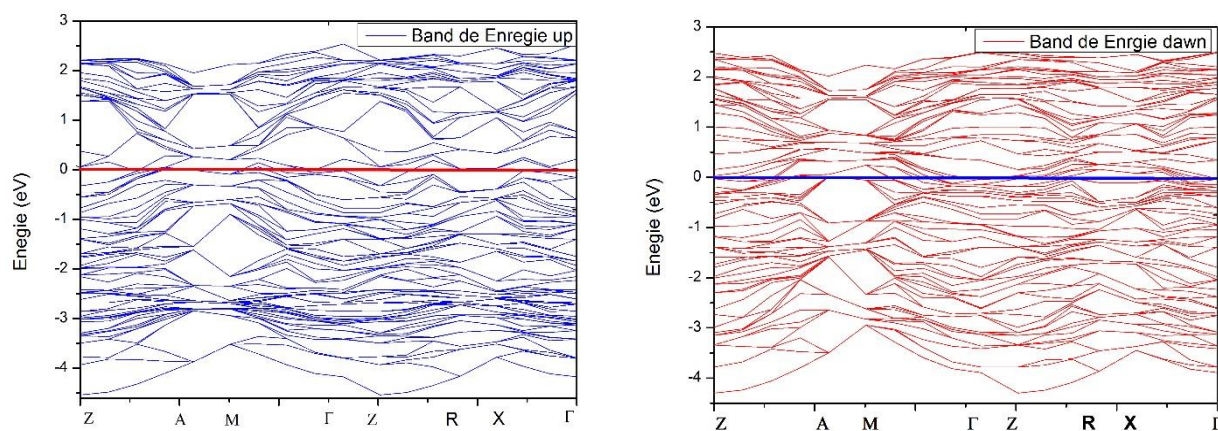


Figure -III- 2: Structure de bande de la structure ThFeAsN calculée entre quelques points de haute symétrie dans la ZB avec spin up (Bleu) et down (Rouge).

L'examen de la structure des bandes présentée dans la Figure ci-dessus montre bien le caractère métallique du matériau vu le recouvrement des bandes de valences et les bandes de conduction. La bande de valence se situe dans le domaine énergétique $[-40\text{eV } 0\text{eV}]$. Toutefois, la structure calculée par la méthode des pseudopotentiels est plus consistante et le nombre des bandes de valences obtenues sont 94 bandes, ce qui correspond au 188 électrons par maille du matériau considéré.

III.2.4.2. Densité des états du ThFeAsN

Les bandes d'énergie du ThFeAsN ont été calculées suivant le parcours des points de haute symétrie dans la première zone de Brillouin présentée dans la figure III-1. La structure de bande de ThFeAsN calculée par le code, est présentée dans la figure -III-2.

A partir de la Figure -III- 3, nous pouvons distinguer, trois régions de valence importantes appelées (BV_1 et BV_2 et BV_3) et une région de conduction (BC_1) :

- ✓ La première bande de valence (BV_1) est située entre -20 et -15 eV cette bande est due à la contribution des orbitales Th-p, Fe-p, N-s et N-p (up et down) avec une faible contribution des états N-s et N-p (up et down) et forte prépondérance des états Th-p et Fe-p (up et down)

- ✓ La deuxième bande de valence (BV_2) est située entre -12 et -5 eV : N-s, As-s et Th-p (up et down) avec une faible contribution des états Th-p (up et down) et forte prépondérance des états N-s et As-s (up et down)
- ✓ La troisième bande de valence (BV_3) est située entre -5 eV et à énergie de fermi (0 eV): Th-f, Th-d, Fe-p, Fe-d, As-p et N-p (up et down) avec une faible contribution des états Th-f, Th-d, Fe-p, Fe-d, As-p et N-p (up et down) et forte prépondérance des états Fe-p et Fe-d (up et down). L'aimantation du fer est la caractéristique prédominante du composé $ThFeAsN$

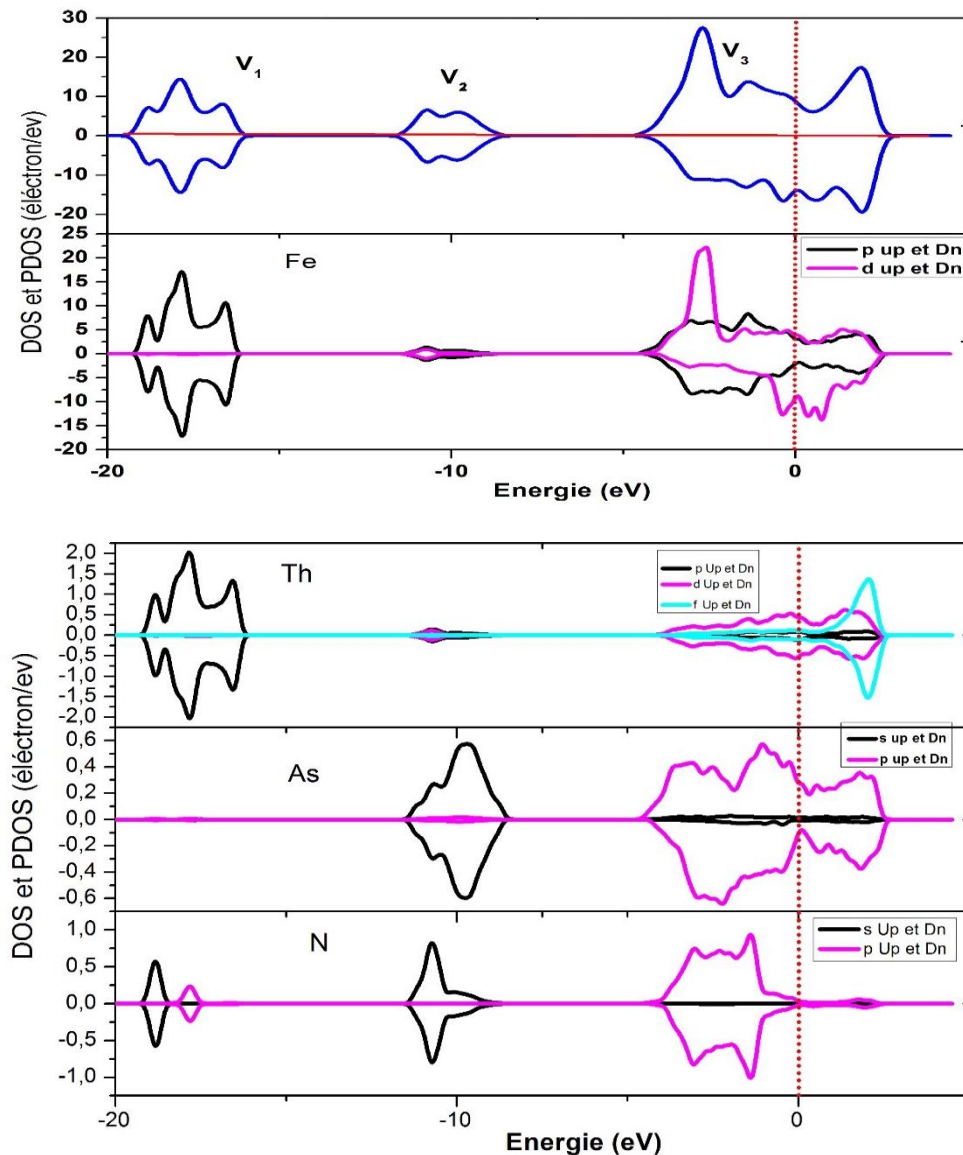


Figure -III- 3: Densité d'états (DOS) totale et partielle (PDOS) de $ThFeAsN$ à pression nulle .

III.2.5. Populations de Mulliken

L'analyse de population de Mulliken (APM)[15] est une méthode de calcul de charges atomiques partielles basée sur la population de bases d'orbitales atomiques combinées linéaires (LCAO). Ceci est implémenté dans CASTEP par Segall et al. [2] basé sur la méthode de Sanchez-Portal [16] qui fournit le lien entre les méthodes utilisant LCAO et celles utilisant des ondes planes. La méthode APM nous a permis de calculer les longueurs moyennes entre les atomes (moins de 3 Å).

Le Tableau -III- 5 présente les interactions entre les populations électroniques des liaisons atomiques dans le composé ThFeAsN.

En comparaison avec le ThFeAsN, les populations électroniques de la liaison N - Th et Fe - As sont plus importantes dans le cas du ThFeAsN. Selon la Figure III.4, la population de la liaison N - Th et Fe - As indiquent le caractère covalent fort liaison dans le ThFeAsN. Alors que les autres liaisons ioniques sont faibles dans ThFeAsN.

Tableau -III- 5: Distance interatomique et Spin pour ThFeAsN issues de l'analyse de population de Mulliken

Bond	Population	Distance interatomique
N - Th	0.84	2.05403
Fe - As	0.74	2.26672

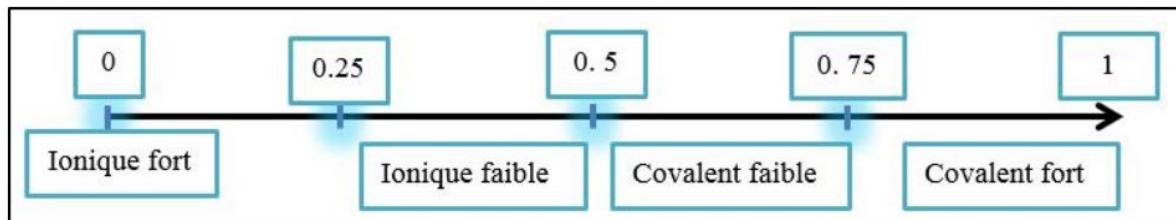


Figure -III- 4 : Classification des liaisons selon leur population électronique

III.2.6. Propriétés élastiques

III.2.6.1. Calculs Des Constantes Elastiques

Le calcul des constantes élastiques C_{ij} , nous a permis de déduire les modules élastiques (compression, Young et cisaillements) ainsi que le coefficient de poisson moyennant l'approche contrainte (tension)/déformation basé sur la loi du Hooke [9] pour des petites déformations ϵ . (Voir chapitre II équation (II-46)).

Le calcul de ces constantes a été conduit dans le cadre de la théorie de Strain/Stress(Contrainte/Déformation) de la théorie de la fonctionnelle de densités (DFT) par la méthode des ondes planes et pseudopotentielles moyennant le code Castep.

Signalons d'une part, que les données expérimentales des C_{ij} pour le ThFeAsN sont inexistantes tandis que les valeurs calculées ça existe mais très peu et d'autre part qu'aucun calcul théorique n'a été entrepris pour les constantes élastiques de ThFeAsN.

Le *Tableau -III- 6* illustre les résultats de calcul des constantes élastiques du ThFeAsN. Le tenseur d'élasticité de la structure tétragonale comporte 6 composantes de constantes élastiques: C_{11} , C_{33} , C_{44} , C_{66} , C_{12} et C_{13} . Les résultats de calcul des C_{ij} du composé *ThFeAsN* sont énumérés dans le *Tableau -III- 5*.

Tableau -III- 6: Modules d'élasticité du composé ThFeAsN

	C_{ij} (GPa)						Modules d'élasticité (GPa)			ν
	C_{11}	C_{33}	C_{44}	C_{66}	C_{12}	C_{13}	B	G	Y	
Cal	87.03	373.07	20.72	17.66	15.33	4.4	46	35.71	85,107	0,19

Les constantes élastiques C_{11} et C_{33} déterminent la résistance à la compression linéaire dans les directions x , y et z axes, respectivement. La valeur de la constante C_{11} est inférieure à C_{33} ce qui explique que la structure dans la direction de l'axe z est incompressible que dans la direction des axes x et y . La constante C_{44} représente la résistance à la contrainte de cisaillement appliquée sur le plan $\{100\}$ suivant la direction $[010]$ et C_{66} représente la résistance à la contrainte de cisaillement appliquée sur le plan $\{010\}$ suivant la direction $[100]$. Les valeurs relativement élevées de C_{11} (104.4 GPa) et C_{33} (315 GPa) expliquent la résistivité de ce matériau à la compression (attraction) axiale. En regardant au *Tableau III.4* on peut remarquer que les valeurs de C_{44} (16.6 GPa) et C_{66} (7 GPa) sont très faibles par rapport à celle de C_{11} et C_{33} . Ces valeurs basses signifient que le ThFeAsN représente une faible résistance au cisaillement.

En examinant les valeurs du tableau (*Tableau -III-6*) on peut dire que nos résultats sont incohérents avec les autres calculs est cela est due selon notre opinion aux différences des paramètres de mailles optimisée par notre code de calcul est d'autre mentionnée dans la littérature, sachant que les constantes élastiques sont liées directement aux paramètres de mailles. De plus la structure est stable mécaniquement du fait qu'elle obéit aux conditions suivantes[11] :

$$\begin{aligned} C_{ii} > 0 (i = 1; 3; 4; 5; 6) ; C_{11} - C_{12} > 0 ; C_{11} + C_{33} - 2C_{13} > 0 \\ 2(C_{11} + C_{12}) + C_{33} + 4C_{13} > 0 \end{aligned} \quad (III- 3)$$

III.2.6.2. Calculs Des Modules Poly Cristallins

Les valeurs expérimentales des constants élastiques monocristallines ne sont pas disponible pour ThFeAsN car il est très difficile d'obtenir un échantillon monocristallin pour ces phases.

En traitant les matériaux poly cristallins comme agrégats des monocristaux avec des orientations aléatoires, Les modules d'élasticité tels que le module de compression, Young cisaillement, et le coefficient de Poisson sont calculés à partir des constants élastiques moyennant les formules présentées au chapitre II (équation (II-52) et (II-53)). Les modules élastiques polycristallins isotropes peuvent être calculés comme des moyennes des constants élastiques monocristallins anisotropes. Les limites inférieures et supérieures théoriques au véritable module de compression poly cristallin B et au module G de cisaillement sont données par Reuss et Voigt [Chapitre II, équation II-52] .

Hill [12] a prouvé que les valeurs de Voigt et de Reuss sont les limites supérieure et inférieure, des modules élastiques efficaces (B, G) des matériaux poly cristallins statistiquement isotropes :

- Pour la symétrie Tétragonal (ThFeAsN) on a les formules qui nous permettent de calculer le module de cisaillement ainsi que le module de rigidité (compression) données par les relations:

$$\begin{cases} G_R = \frac{15}{4(2 \times S_{11} + S_{33} - 2 \times S_{12} - S_{13}) + 3(2 \times S_{44} + S_{66})} \\ G_v = \frac{(2C_{11} + C_{33}) - (2C_{13} + C_{12})}{15} + \frac{(2C_{44} + C_{66})}{5} \end{cases} \quad (III- 4)$$

$$\begin{cases} B_v = \frac{(C_{11} + C_{12})C_{33} - 2C_{13}^2}{C_{11} + C_{12} + 2C_{33} - 4C_{13}} \\ B_R = \frac{1}{(2S_{11} + S_{33}) + 2(2S_{13} + S_{12})} \end{cases} \quad (III- 5)$$

Ainsi le module de rigidité (compression) est :

$$G = \frac{G_v + G_R}{2} \quad (III- 6)$$

$$B = \frac{B_v + B_R}{2} \quad (\text{III- 7})$$

Le module de Young, le coefficient de Poisson ainsi que le module de cisaillement Peuvent alors être calculés comme :

$$Y = \frac{9BG}{(3B + G)} \quad (\text{III- 8})$$

$$\nu = \frac{3B/2 - G}{3B + G} \quad (\text{III- 9})$$

Tableau -III- 7:Modules élastiques poly cristallins calculés de ThFeAsN

Structure	B _v	B _R	B	G _v	G _R	G	Y	ν
ThFeAsN	53.88	53,9	53.89	55,626	16,66	36.14	71,45	0,28

Nous Remarquerons tout d'abord qu'il y a un accord global entre ces valeurs car elles sont toujours du même ordre de grandeur. Toutefois en retient les remarques suivantes :

1. Le module de compression, cisaillement, Young et coefficient de poisson ont étaient calculés à partir des constants élastiques monocristallins obtenues strictement dans le régime linéaire d'élasticité (c.-à-d., de petites contraintes autour de l'état d'équilibre).

III.2.7. Anisotropie élastique

L'anisotropie (contraire d'isotropie) est la propriété d'être dépendant de la direction. Quelque chose d'anisotrope pourra présenter différentes caractéristiques selon son orientation, exemple, l'os est un matériau anisotrope. L'os adulte n'a pas les mêmes propriétés mécaniques selon la direction des contraintes. Il est 1,5 à 2 fois plus résistant aux contraintes en compression qu'en tension. Ceci explique la fréquence des fractures par torsion.

Le moyen le plus simple d'illustrer l'anisotropie des modules mécaniques est de les tracer dans l'espace tridimensionnel en fonction de la direction. Pour la classe des cristaux tétraonaux, la dépendance directionnelle du module d'Young (Y) et du module d'élasticité (B) peut s'écrire en [17, 18] :

$$\frac{1}{E} = S_{11}(l_1^4 + l_2^4) + (2S_{13} + S_{44})(l_1^2 l_3^2 + l_2^2 l_3^2) + S_{33}l_3^4 + (2S_{12} + S_{66})l_1^2 l_2^2 \quad (\text{III- 10})$$

$$\frac{1}{B} = (S_{11} + S_{12} + S_{13})(l_1^2 + l_2^2) - (2S_{13} + S_{33})l_3^2 \quad (\text{III- 11})$$

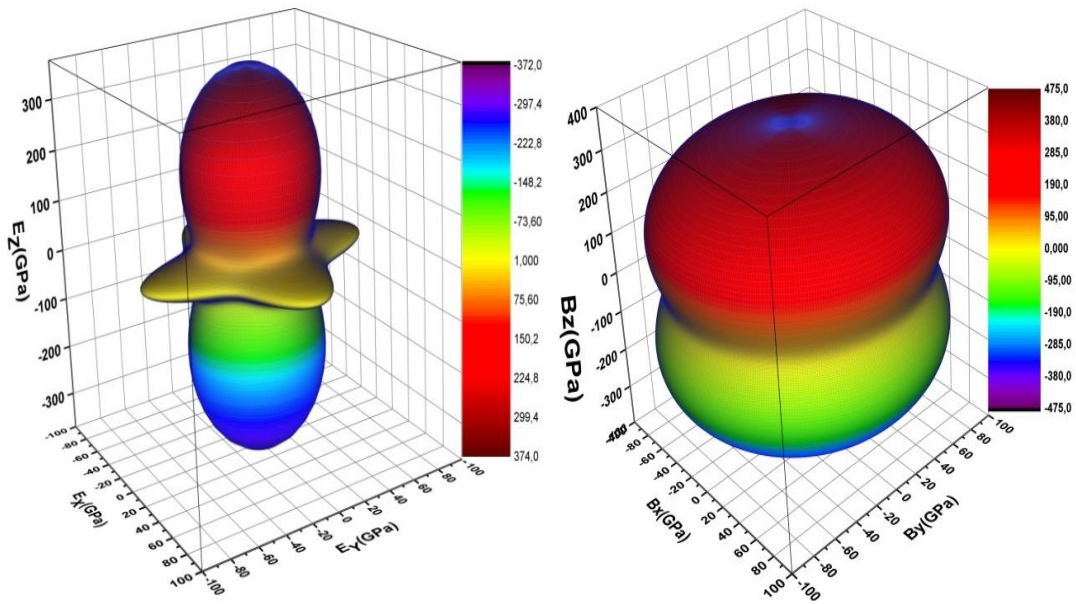


Figure -III- 6-a: Illustration des modules d'élasticité directionnelle dépendant du composé ThFeAsN à pression nulle (présentation 3D).
gauche : Module de Young, droite : Module de compression.

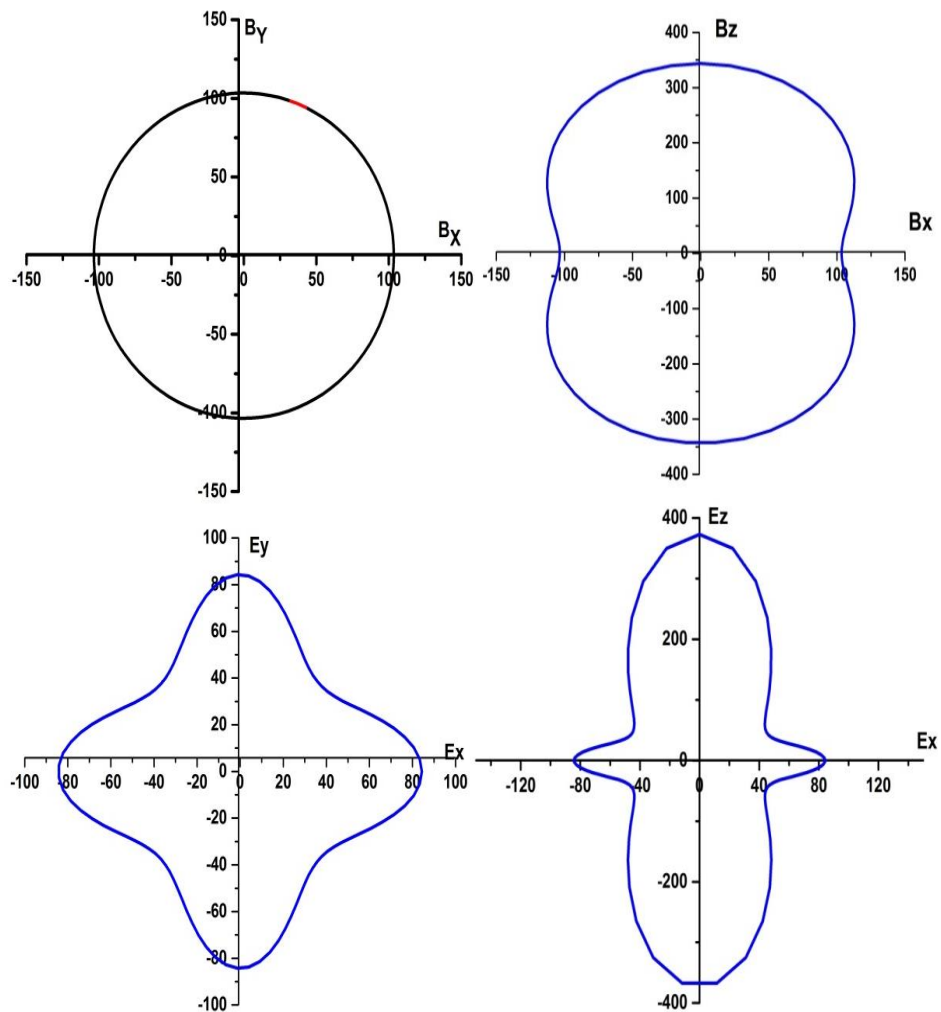


Figure -III- 6-b: Illustration des modules d'élasticité directionnelle dépendant du composé ThFeAsN à pression nulle (projection 2D).
Haut : Module de compression, Bas: Module de Young

D'après la figure ci-dessus, il est clair que notre matériau ThFeAsN présente un degré d'anisotropie pour le module de compression que pour le module de Young (Figure -III- 9-a-) et il est apparente en 2D (Figure -III- 9-b-) pour tous les plans de projection pour le module de Young que pour le module de compression sauf sur le plan X,Y du module de compression.

III.3. Deuxième Partie ThFeAsN sous pression

Dans cette Partie, nous avons calculés les paramètres de maille, le rapport c/a , moment magnétique, les constantes élastiques, l'énergie total et la densité d'état sous pression (2, 5, 7 et 9 GPa).

III.3.1. Paramètres de maille de la structure sous pression

Le Tableau -III-8 illustre les variations des paramètres de maille de la structure sous pression, il est évident que la pression change l'interaction intra-atomique ce qui influence directement sur la géométrie de la maille élémentaire sous les pressions appliquées: 2, 5, 7 et 9 GPa. Où, à chaque pression, une optimisation complète des paramètres du réseau est effectuée. Les résultats de calcul de l'effet de la pression sur la variation des paramètres de maille a et c sont illustrés dans la figure III.7 de plus le moment magnétique M sont donnés dans la figure III.8.

Tableau -III- 8: Variations des paramètres structuraux et le moment magnétique en fonction de la pression

Pression (GPa)	$a = b (A^\circ)$	$c (A^\circ)$	$V (A^\circ{}^3)$	c/a	$E (eV)$	$M (\mu_B)$
0	6.76	14.80	676.48	2.189	-13835.568	11.92
2	6.70	14.71	660.74	2.19	-13835.59	11.50
5	6.44	14.49	602.95	2.25	-13833.80	3.96
7	6.36	14.41	583.10	2.26	-13807.07	3.7682
9	6.134	14.28	537.42	2.32	-13798.607	0.001381

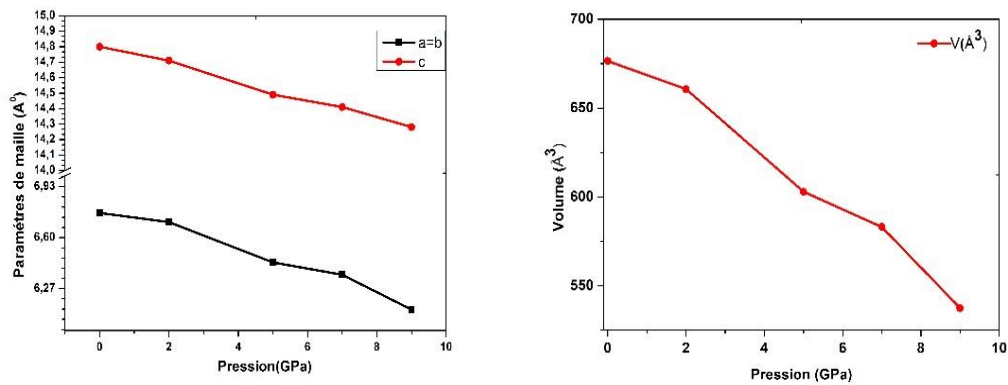


Figure -III- 7: Effet de la pression sur les paramètres structuraux du ThFeAsN.

Il est clair que l'augmentation de la pression appliquée provoque une décroissance du volume comme une conséquence de la décroissance des paramètres de maille a et c. L'allure des courbes des paramètres (a(p), c(p) et V(p)) présente une dépendance linéaire en fonction de la pression (Voir figure III-7).

La figure III-8 présente l'effet de pression sur le moment magnétique ou la structure était ferromagnétique à l'ambiante (pression nulle) et en augmentant la pression on remarque bien qu'il y'a une décroissance linéaire du moment magnétique jusqu'au point où il y'a une extinction de ce moment (phase paramagnétique).

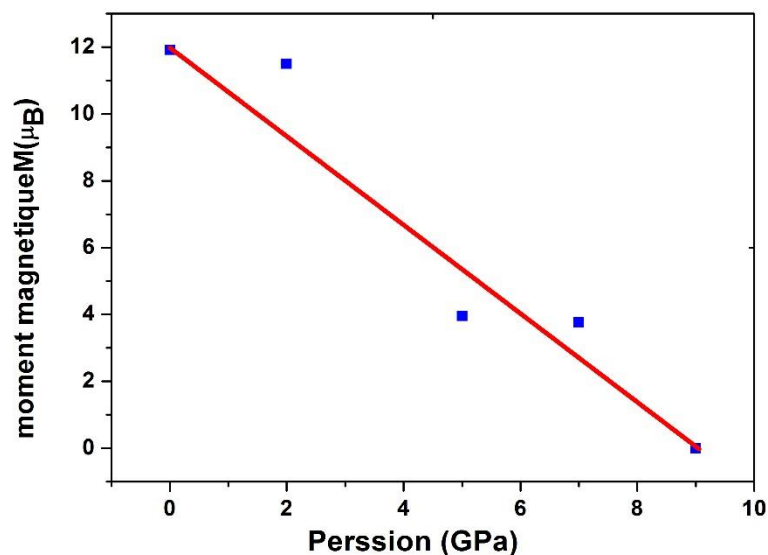


Figure -III- 8: Moment magnétique vs la pression.

III.3.2. Propriétés électroniques de la structure ThFeAsN sous l'effet de pression

La Figure -III-9 résume l'évolution de la densité d'état total de notre composée ThFeAsN en fonction de la pression appliquée ou on a présenté uniquement trois pression 0, 5 et 9 GPa. La pression 0 GPa concerne l'état fondamentale (ground state) ou le ThFeAsN a un moment magnétique totale élevée ($M= 11.92\mu_B$) sachant que la définition du moment magnétique et la différence entre la densité d'état du spin Up moins la densité d'état du spin down (D_n), la deuxième pression qui est 5 GPa présente un état intermédiaire entre l'état fondamentale et l'état d'extinction du moment magnétique ($M= 3.96\mu_B$), et la dernière pression (9 GPa) ou notre composée ce comporte comme un matériau paramagnétique du fait de l'extinction de son magnétisme, on remarque bien que la densité d'état du spin Up et D_n présente une miroir entre eux ($M= 0 \mu_B$).

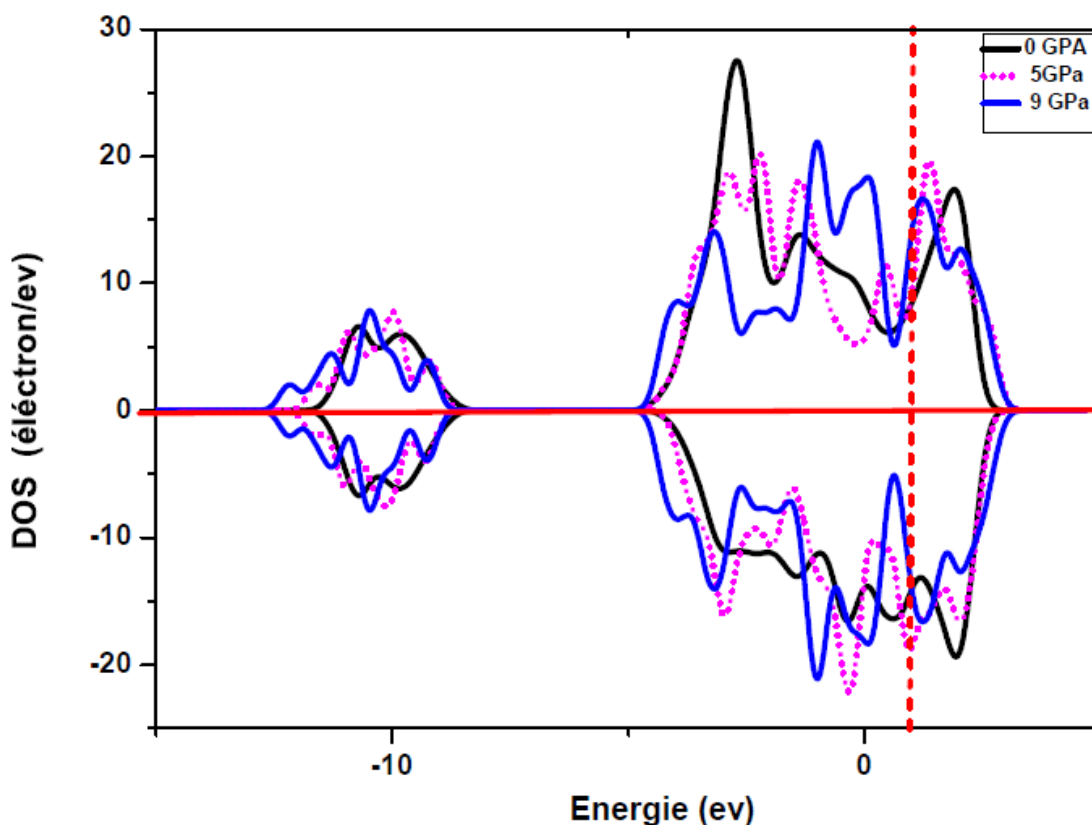


Figure -III- 9: Pression appliquée ou on a présenté uniquement trois pression 0, 5 et 9 GPa

III.3.3. L'effet de pression sur les propriétés élastiques du ThFeAsN

Les expériences sous pression fournissent un outil unique pour caractériser les matériaux; la pression a l'avantage que la liaison chimique peut être modifiée sans changer la

composition. Spécifiquement, la substitution chimique introduit un désordre et une déformation locale dans le réseau atomique, tandis que la pression externe préserve l'homogénéité du réseau.

On calcule les constantes élastiques sous pression on a pas pris les mêmes critères de convergences que dans l'état fondamentale (pression nulle)

Les coefficients linéaires des $C_{ij}(p)$ en fonction de la pression sont calculés et reportés dans le (Tableau -III-9)

Tableau -III- 9: Effet de la pression sur les modules d'élasticité du composé ThFeAsN.

P (GPa)	C_{ij} (GPa)						Modules d'élasticité (GPa)			Poisson
	C_{11}	C_{33}	C_{44}	C_{66}	C_{12}	C_{13}	B	G	Y	ν
0	87.03	373.1	20.72	17.66	15.33	4.4	46	35.71	85,11	0,19
2	41.04	204	21.89	1.7	6.68	11.19	23.08	54.8	91,73	0,16
5	122.7	402.1	28.54	5.03	28.23	13	73.71	33	86,12	0,30
7	172.5	812	31.40	29,69	59	25	103.2	62.6	156,2	0,24
9	196.9	377.5	40.36	27.66	90	30	115.5	50.4	131,9	0,30

D'après ces résultats, on remarque que cette structure est stable mécaniquement vue les six conditions de stabilité mécanique pour un système tétragonale qui doivent être vérifiés[11]

$$\begin{aligned}
 C_{11} - P > 0 \quad C_{11} - P - |C_{12} + P| > 0 \\
 (C_{33} - P) + (C_{11} + C_{12}) - 2(C_{13} + P)^2 > 0 \\
 C_{44} - P > 0 ; C_{66} - P > 0 \\
 (C_{66} - P)(C_{11} - C_{12} - 2P)2(C_{16})^2 > 0
 \end{aligned} \tag{ III- 12}$$

III.3.4. Anisotropie élastique :

Afin de prédire la pression de transition critique entre les états ferromagnétique (FM) et non magnétique (NM). En outre, les anisotropies mécaniques dans les deux cas sont discutées et d'après le traçage des surfaces tridimensionnelles (3D) et les contours planaires des modules de Young et de compression du composé ThFeAsN le long des plans cristallographiques (100) et (001) afin de révéler leur anisotropie élastique. J'ai démontré que toutes les propriétés précédentes changent fortement avec la pression croissante.

Dans les équations III-10 et III-11, S_{ij} représente la matrice de conformité et l_1, l_2 et l_3 sont les cosinus de direction, qui sont donnés comme $l_1 = \sin(\theta)\cos(\varphi)$, $l_2 = \sin(\theta)\sin(\varphi)$ et $l_3 = \cos(\theta)$ dans les coordonnées sphériques. Dans une représentation 3D, la distance entre l'origine du système de coordonnées à cette surface est égale à la valeur du module représenté dans une direction donnée. Dans une représentation 3D, un matériau isotrope est présenté par une forme sphérique, et l'écart par rapport à la forme sphérique indique le degré d'anisotropie. Les résultats de calcul de la surface 3D du module de Young appliquée par l'équation (III-10) dans le cas de la structure ThFeAsN sont illustrés dans la Figure -III- 10 Il est clair que les formes des surfaces du module de Young diffèrent considérablement de la sphère, ce qui indique que ce composé est caractérisé par une forte anisotropie élastique.

Les sections transversales des surfaces 3D du module linéaire de Young selon le plan (XY), (YZ) et (XZ) représentées sur la figure III.11 montrent clairement l'anisotropie élastique prononcée de matériau étudié dans ces trois directions

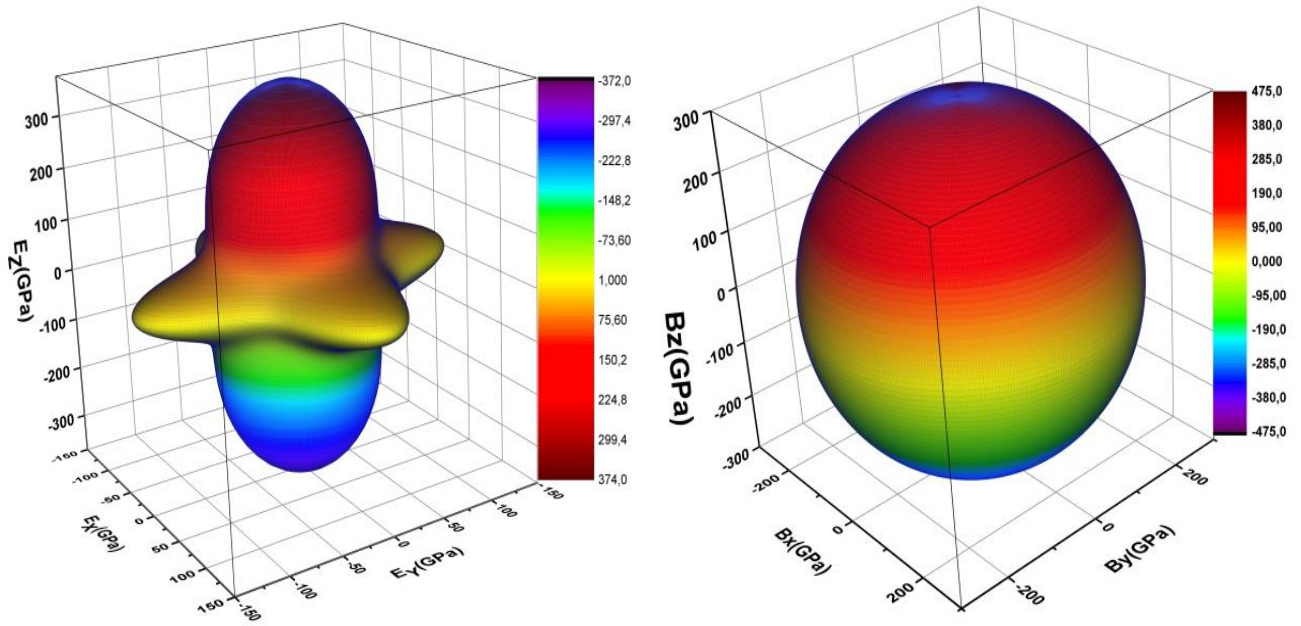


Figure -III- 10: Illustration des modules d'élasticité directionnelle dépendant du composé ThFeAsN à pression critique (9 GPa).
gauche : Module de Young, droite : Module de compression.

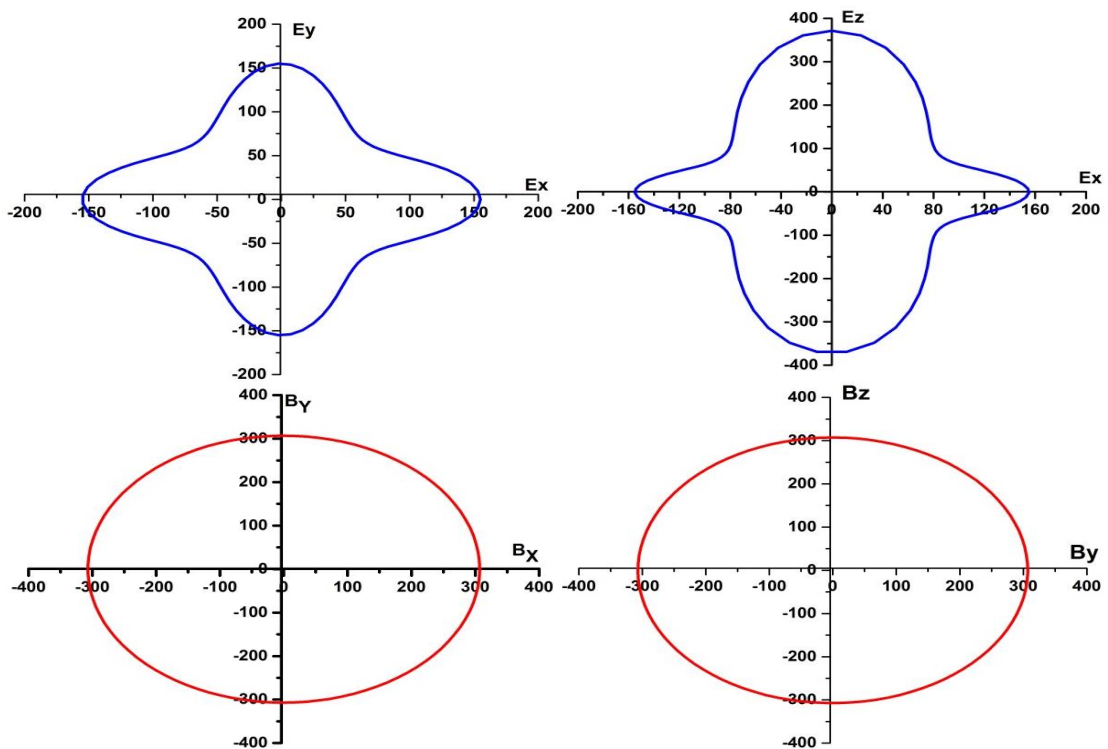


Figure -III- 11: Illustration des contours planaires des modules de Young et de compression du composé ThFeAsN à pression critique (9 GPa).
Haut : Module de Young, Bas: Module de compression.

III.4. Conclusion

Dans ce chapitre on a étudié le composé ThFeAsN en deux catégories : la première est l'étude sans l'effet de pression, la deuxième est sous pression, toutes ses études sont menues par les calculs de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) dans l'approximation de densité de spin gradient généralisée.

Motivé par le manque de données expérimentales appropriés, nous avons réalisé une étude théorique des propriétés structurales, électroniques et élastiques du ThFeAsN, en utilisant des calculs de premier principes (*ab-initio*). Les paramètres calculés de maille à l'équilibre et les coordonnées atomiques internes et l'ensemble complet des constants élastiques monocristallin du ThFeAsN calculées nous paraissent consistant.

Le composé ThFeAsN présente un degré d'anisotropie au niveau du module de Young et le module de compression.

Références

- [1] C. F. Guerra, J. Snijders, G. t. te Velde, and E. Baerends, "Towards an order-N DFT method," *Theoretical Chemistry Accounts*, vol. 99, pp. 391-403, 1998.
- [2] M. Segall, P. J. Lindan, M. a. Probert, C. J. Pickard, P. J. Hasnip, S. Clark, and M. Payne, "First-principles simulation: ideas, illustrations and the CASTEP code," *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 14, p. 2717, 2002.
- [3] Y.-x. Yuan, "A modified BFGS algorithm for unconstrained optimization," *IMA Journal of Numerical Analysis*, vol. 11, pp. 325-332, 1991.
- [4] F. Tran, R. Laskowski, P. Blaha, and K. Schwarz, "Performance on molecules, surfaces, and solids of the Wu-Cohen GGA exchange-correlation energy functional," *Physical Review B*, vol. 75, p. 115131, 2007.
- [5] G. Kresse and D. Joubert, "From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method," *Physical Review B*, vol. 59, p. 1758, 1999.
- [6] C. Wang, Z.-C. Wang, Y.-X. Mei, Y.-K. Li, L. Li, Z.-T. Tang, Y. Liu, P. Zhang, H.-F. Zhai, and Z.-A. Xu, "A new ZrCuSiAs-type superconductor: ThFeAsN," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 138, pp. 2170-2173, 2016.
- [7] O. Trott and A. J. Olson, "AutoDock Vina: improving the speed and accuracy of docking with a new scoring function, efficient optimization, and multithreading," *Journal of computational chemistry*, vol. 31, pp. 455-461, 2010.
- [8] G. Ahmed, "Ab-initio calculation of the physical properties of some transition metal borides.," *Magnetism and Magnetic Materials* 406(2016)192–199, vol. 121, 2017.
- [9] K. Terzaghi, "Evaluation of cone coefficients of subgrade reaction," *Geotechnique*, vol. 5, pp. 297-326, 1955.
- [10] M. A. Albedah, F. Nejadattari, Z. M. Stadnik, Z.-C. Wang, C. Wang, and G.-H. Cao, "Absence of the stripe antiferromagnetic order in the new 30 K superconductor ThFeAsN," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 695, pp. 1128-1136, 2017.
- [11] T. Ibtissam. (2016). *Etude de l'effet de pression sur propriétés structurales, électroniques et élastiques du composé BaWO4 on phase scheelite*. 82.
- [12] V. Tvergaard and J. W. Hutchinson, "The relation between crack growth resistance and fracture process parameters in elastic-plastic solids," *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, vol. 40, pp. 1377-1397, 1992.
- [13] V. Ginzburg, "Ferromagnetic superconductors," *Soviet Physics JETP-USSR*, vol. 4, pp. 153-160, 1957.
- [14] F. Lévy-Bertrand and K. van der Beek, "Les supraconducteurs ferromagnétiques," *Reflets de la Physique*, pp. 4-7, 2013.

- [15] R. S. Mulliken, "Electronic population analysis on LCAO–MO molecular wave functions. I," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 23, pp. 1833-1840, 1955.
- [16] D. Sanchez-Portal, E. Artacho, and J. M. Soler, "Projection of plane-wave calculations into atomic orbitals," *Solid State Communications*, vol. 95, pp. 685-690, 1995.
- [17] F. Gao, J. He, E. Wu, S. Liu, D. Yu, D. Li, S. Zhang, and Y. Tian, "Hardness of covalent crystals," *Physical review letters*, vol. 91, p. 015502, 2003.
- [18] H. Ozisik, K. Colakoglu, and E. Deligoz, "First-principles study of structural and mechanical properties of AgB₂ and AuB₂ compounds under pressure," *Computational Materials Science*, vol. 51, pp. 83-90, 2012.

Conclusion générale

Dans ce mémoire on a étudié le supraconducteur ThFeAsN récemment découvert (2016) qui se cristallise dans le groupe d'espace tétragonal $P4/nmm$. Toutes ses études sont menées par les calculs de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) dans l'approximation de densité de spin gradient généralisée.

Motivé par le manque de données expérimentales appropriées, nous avons réalisé une étude théorique des propriétés structurales, électroniques et élastiques du ThFeAsN,

Ce qui est inhabituel avec ce composé, c'est qu'il est supraconducteur et ferromagnétique avec un moment magnétique totale $11.92\mu_B$. Cette coexistence du magnétisme et de la supraconductivité risque de détruire les paires de Cooper et par conséquent la supraconductivité. Les calculs des deux paramètres d'énergie : Energie de cohésion (E_{coh}) et Energie de formation (E_f) confirme sa stabilité thermodynamique. L'analyse de la densité d'états (DOS) totale et partielle (PDOS) montre bien l'aimantation prédominante du fer. Les valeurs des constantes élastiques (C_{ij}), obéit aux conditions de la stabilité mécanique. Sa Résistance à la compression et au cisaillement sont quantifiées par 46 GPa et 35 GPa, respectivement. Le composé ThFeAsN présente un degré d'anisotropie au niveau du module de Young (E) et le module de compression (B). Des basses pressions sont appliquées à ce matériau pour prédire l'extinction de son moment magnétique provoque une décroissance du volume comme une conséquence de la décroissance des paramètres de maille a et c . La densité d'état des composés ferromagnétiques est significativement modifiée sous l'effet de la pression ou on remarque bien une décroissance linéaire du moment magnétique jusqu'à la pression de 9 GPa, où il y'a une extinction de ce moment, qui cause un miroir entre la densité d'état du spin Up et la densité d'état du spin down (D_n),

En outre, en traitant les matériaux poly cristallins comme agrégats des monocristaux avec des orientations aléatoires, les modules d'élasticité tels que le module de compression, Young, cisaillement, et le coefficient de Poisson sont calculés à partir des constantes élastiques et leurs anisotropies mécaniques dans les deux cas sans et /sous pression sont discutées. La représentation des surfaces tridimensionnelles (3D) et 2D des modules de compression et Young démontrent le degré d'anisotropie

المخلص

هدف المذكورة هذه هو الحساب الأساسي للخصائص: الهيكلية، الإلكترونية، المغناطيسية، ومرونة التباين للمركب ThFeAsN. أُجري الحساب في إطار نظرية الكثافة الدالية بإستعمال طريقة أشباه الكمونات (PP) مع تقريب التدرج المعمم (GGA)، المثبت في البرنامج CASTEP. الدراسة تحت الضغط لهذا المركب والتي تحتوي على المعدن المغناطيسي Fe بيّنت عند قيم ضغط معينة اختفاء للعزم المغناطيسي. النتائج المتحصل عليها تظهر مصداقيتها للحصول على وصف جيد للسلوك الميكانيكي للمركب ThFeAsN دون /تحت تأثير الضغط، فقد قمنا بحساب الثوابت المرنة C_{ij} و من خلالها دراسة خواص تباين المرونة (Anisotropie) للمركب المدروس، تُبين استقراره الميكانيكي، واستنادا إلى تقريب فويه-روس وهيل، اكتشفنا الخصائص المرورية للمركب المدروس لمتعدد البلورات (معامل الضغط B، معامل القص G، معامل يونغ Y و بواسون ν) حيث تم رسم مخططات السطوح (3D) ومخطط المستوى (2D) لمعامل الضغط و معامل يونغ، للكشف عن تباين الخصائص المرورية.

الكلمات المفاتيح: نظرية الكثافة الدالية، أشباه الكمونات، العزم المغناطيسي، الضغط، الخصائص المرورية

Résumé:

Le but de ce mémoire est le calcul ab initio des propriétés : structurales, électroniques, magnétiques et élastique de ThFeAsN. Le calcul a été mené dans le cadre général de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) moyennant la méthode pseudo potentiels (PP) avec l'approximation GGA implanter dans le code CASTEP. L'étude, sous pression du composé qui contient le métal de transition ferromagnétique Fe montre à une certaine pression l'extinction du moment magnétique. Les résultats obtenus sont consistantes. Pour une bonne description du comportement mécanique du matériau considéré sans/sous l'effet de la pression, nous avons calculé d'abord leurs constantes élastiques en état monocristallins. Les valeurs numériques obtenues pour les C_{ij} ont été ensuite employées pour quantifier l'anisotropie élastique du matériau étudié. Les modules d'élasticité isotropes (module de compression B , module de cisaillement G , module de Young Y et rapport de poisson ν), sont présentés en 3D et 2D, pour révéler leur anisotropie élastique.

Mots clés: DFT, Pseudo potentiels, Pression, moment magnétique, propriétés élastiques et anisotropiques.

Abstract:

The aim of this work is the ab initio calculation of the properties: structural, electronic, magnetic, and elastic anisotropy of ThFeAsN. The calculation is conducted in the framework of DFT through the pseudo potential method (PP) with GGA, which is implanted in the CASTEP code. The study, due to the pressure of this structure containing ferromagnetic transition metal Fe show at a certain pressure an extinction of magnetic moment. The results are credible. the mechanical behavior of the considered, I first calculate their elastic constants of single crystal without / with the effect of pressure. The values obtained for the C_{ij} are used to quantify elastic anisotropy of the structure studied. I plot the three dimensional (3D) surfaces and planar contours (2D) of bulk and Young moduli of ThFeAsN.

Keys words: DFT, Pseudo-potential, Pressure, Magnetic moment, Elastic properties.