

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

جامعة عمار تليجي بالاغواط

UNIVERSITE AMAR TELIDJI, LAGHOUAT



كلية العلوم

Faculté des Sciences

قسم: علوم المادة

Département : Science de la Matière

MEMOIRE DE MASTER

Domaine: Sciences de la Matière
Filière : *Physique*
Option : *Physique des Matériaux – couches minces*

Présenté par
Mlle. CHOUREB Nawel

THEME

**Étude ab initio des propriétés physiques de supraconducteur de la famille
BaAs₂M₂**

Soutenu Publiquement devant la commission d'examen composée de :

Mr. GUIBADJ Abdnacer	Professeur	Président
Mr. KHANCHOUL Salah	M.A.A	Examineur
Mr. LAGOUN Brahim	M.C.B	Encadreur

Promotion 2015/2016

REMERCIEMENTS

Je remercie Allah tout puissant, maître des cieux et de la terre, qui m'a permis de mener à bien ce travail.

Tout d'abord je tiens surtout à adresser mes plus vifs remerciements à mon encadreur Mr. LAGOUN Brahim qui m'a fait l'honneur de réaliser ce travail sous sa direction, pour sa grande patience, pour sa disponibilité et ses conseils judicieux,

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de recherches de l'université de Laghouat. A cet effet, j'aimerais témoigner ma gratitude sincère et mes remerciements au Directeur du laboratoire Mr LEFKAIR Ibn khalidoun.

Je remercie également Mr GHUIBADJ Abdenacer, d'avoir accepté de présider le jury.

Je remercie Mr KHANCHOUL Salah, d'avoir accepté de juger ce modeste travail et participer au jury.

J'adresse mes remerciements à Mr BENGHIA.A pour son aide précieuse, sans oublier les membres de laboratoire, ainsi mes collègues : BARKAT K, BESSAS A, DAOUDI Y, BOULEBDA H, RAZOUG W.

Je remercie également tous nos enseignants durant les années des études.

Enfin, mes remerciements iront à toutes les personnes qui ont participé de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

Merci infiniment

Dédicace

Je dédie ce modeste travail :

À mon très cher papa

À ma très chère maman

À mes chers frères et sœurs

À mes meilleures amies

YASMINE et LOUIZA.

À mes copines Somia, Fatima,

Hadjer, Chahra.

LISTE DES TABLEAUX

<i>Tableau</i>	<i>Titre</i>	<i>Page</i>
<i>I.1</i>	Catalogue de composés supraconducteurs à base de fer aux températures critiques les plus élevées à pression ambiante.	13
<i>I.2</i>	Coordonnées réduites des atomes en structure tétragonale à la température ambiante avec les paramètres de maille $a=b\neq c$.	16
<i>I.3</i>	Coordonnées réduites des atomes en structure orthorhombique ainsi que positions de Wickoff à 100K avec les paramètres de maille $a\neq b\neq c$.	17
<i>III.1</i>	L'étude de convergence de E_{tot} en fonction de E_{cut} ($nkpt=42$) dans la phase tétragonale.	35
<i>III.2</i>	L'étude de convergence de E_{tot} en fonction de E_{cut} ($nkpt=32$) dans la phase orthorhombique.	36
<i>III.3</i>	L'étude de convergence de E_{tot} en fonction de $nkpt$ ($E_{cut}=65$) dans la phase tétragonale.	37
<i>III.4</i>	L'étude de convergence de E_{tot} en fonction de $nkpt$ ($E_{cut}=55$) dans la phase orthorhombique.	37
<i>III.5</i>	L'étude de convergence de E_{tot} en fonction de n_{band} ($E_{cut}=65$ Ha, $nkpt=42$) dans la phase tétragonale.	38
<i>III.6</i>	L'étude de convergence de E_{tot} en fonction de n_{band} ($E_{cut}=55$ Ha, $nkpt=32$) dans la phase orthorhombique.	39
<i>III.7</i>	Les résultats d'optimisation structurale de composé $BaFe_2As_2$ (tétragonale) en Å.	40
<i>III.8</i>	Les résultats d'optimisation structurale de composé $BaFe_2As_2$ (orthorhombique) en Å.	41
<i>III.9</i>	Les constants élastiques calculés de composé $BaFe_2As_2$ à la phase tétragonale (GPa).	45
<i>III.10</i>	Les constants élastiques calculés de composé $BaFe_2As_2$ à la phase orthorhombique (GPa).	46
<i>III.11</i>	Le module de compressibilité B , le module de cisaillement G , le module de Young Y (GPa), le coefficient de Poisson σ et le rapport B/G (phase tétragonale).	47

<i>III.12</i>	Le module de compressibilité B , le module de cisaillement G , le module de Young Y (GPa), le coefficient de Poisson σ et le rapport B/G . (phase orthorhombique).	47
<i>III.13</i>	Décomposition des modes normaux par sites atomiques pour le BaFe_2As_2 (tétragonale).	52
<i>III.14</i>	Décomposition des modes normaux par sites atomiques pour le BaFe_2As_2 (orthorhombique).	52

TABLES DES FIGURES

<i>Figure</i>	<i>Titre</i>	<i>Page</i>
<i>I.1</i>	Caractéristique B(H) d'un supraconducteur de type I.	5
<i>I.2</i>	Caractéristique B(H) d'un supraconducteur de type II.	6
<i>I.3</i>	Evolution de la température critique des composés supraconducteurs découverts en fonction des années.	11
<i>I.5</i>	Structure des composés supraconducteurs à base de fer de quelques familles. soulignant le bloc commun fer-arsenic et la structure tétragonale.	12
<i>I.6</i>	Diagrammes de phases obtenus dans BaFe ₂ As ₂ par différents Moyens.	14
<i>I.7</i>	Structure cristalline de BaFe ₂ As ₂ dans la phase tétragonale.	16
<i>I.8</i>	Structure cristalline de BaFe ₂ As ₂ dans la phase orthorhombique.	17
<i>II.1</i>	Illustration du calcul de la dispersion des phonons par DFPT.	31
<i>III.1</i>	L'énergie totale en fonction d'énergie de coupure (E _{cut}) du composé BaFe ₂ As ₂ dans la phase tétragonale.	35
<i>III.2</i>	L'énergie totale en fonction d'énergie de coupure (E _{cut}) du composé BaFe ₂ As ₂ dans la phase orthorhombique.	36
<i>III.3</i>	L'énergie totale en fonction de nkpt du composé BaFe ₂ As ₂ dans le système tétragonale.	37
<i>III.4</i>	L'énergie totale en fonction de nkpt du composé BaFe ₂ As ₂ dans le système orthorhombique.	38
<i>III.5</i>	L'énergie totale en fonction de nkpt du composé BaFe ₂ As ₂ dans la phase tétragonale.	39
<i>III.6</i>	L'énergie totale en fonction de nband du composé BaFe ₂ As ₂ dans la phase orthorhombique.	49
<i>III.7</i>	Structure des bandes d'énergie de BaFe ₂ As ₂ dans la phase tétragonale calculée suivant les points de haute symétrie.	42

<i>III.8</i>	Structure des bandes d'énergie de BaFe ₂ As ₂ dans la phase orthorhombique calculée suivant les points de haute symétrie Γ .	42
<i>III.9</i>	Les densités des états : totale et partielles de BaFe ₂ As ₂ (phase tétragonale).	43
<i>III.10</i>	Les densités des états : totale et partielles de BaFe ₂ As ₂ (phase orthorhombique).	43
<i>III.11</i>	Représentation de module de cisaillement B à trois dimensions dans les deux structures.	49
<i>III.12</i>	Représentation de module de cisaillement B à deux dimensions dans les deux structures.	49
<i>III.13</i>	Représentation de module de Young Y à trois dimensions dans les deux structures.	50
<i>III.14</i>	Représentation de module de Young Y à deux dimensions dans les deux structures.	50
<i>III.15</i>	Dispersion des phonons du composé BaFe ₂ As ₂ dans la phase tétragonale suivant les points de haute symétrie.	51
<i>III.16</i>	Dispersion des phonons du composé BaFe ₂ As ₂ dans la phase orthorhombique suivant les points de haute symétrie.	52
<i>III.17</i>	Les densités des états de phonons : totale et partielles de BaFe ₂ As ₂ (phase tétragonale).	53
<i>III.18</i>	Les densités des états de phonons : totale et partielles de BaFe ₂ As ₂ (phase orthorhombique).	54

TABLE DES MATIERES

Introduction générale.	1	
Chapitre I : les matériaux supraconducteurs		
I.1	Introduction.	3
I.2	Bref historique.	3
I.3	Propriétés physique des supraconducteurs.	4
I.4	Les différents types des supraconducteurs.	4
I.4.1	Supraconducteurs de type I.	5
I.4.1	Supraconducteurs de type II.	5
I.5	La théorie BCS de la supraconductivité.	6
I.6	La théorie de fort couplage électron-phonon.	7
I.7	Les supraconducteurs à haute température.	10
I.8	Les pnictures de fer.	11
I.9	Le choix de composé BaFe_2As_2 .	14
I.10	La structure cristalline.	15
	Références.	18
Chapitre II : Théorie de la fonctionnelle de la densité		
II.1	Introduction.	21
II.2	Equation de Schrödinger des états stationnaires.	21
II.3	Approximation de Born-Oppenheime.	23
II.4	Approximation de Hartree.	23
II.5	Approximation de Hartree-Fock.	25
II.6	Théorie de la fonctionnelle de la densité.	26
II.7	Les théorèmes d'Hohenberg et de Kohn.	26
II.8	L'approche de Kohn-Sham.	26
II.9	Les différentes méthodes de résolution des équations de Kohn-Sham.	28
II.9.1	Approximation locale de la densité LDA.	28
II.9.2	Approximations de gradient généralisé (GGA).	29
II.10	Théorie des perturbations en DFT.	29
	Références.	32

Chapitre III : Résultats et Discussions

III.1	Introduction.	34
III.2	Etude de convergence.	34
III.2.1	Convergence de Ecut.	34
III.2.2	Convergence de nkpt.	36
III.2.3	Convergence de nband.	38
III.3	Les propriétés structurales du BaFe ₂ As ₂ .	40
III.4	Les propriétés électroniques.	41
III.5	Les propriétés élastiques.	44
III.6	Les propriétés vibrationnelles.	51
III.6.1	La dispersion phononiques.	51
III.6.3	La température critique.	54
	Références.	56
	Conclusion générale	57

INTRODUCTION GENERALE

Introduction générale

La supraconductivité est un phénomène spectaculaire qui fascine toujours la communauté scientifique un siècle après sa découverte en 1911 par Kammerlingh Onnes dans le mercure [1], Un matériau plongé dans l'état supraconducteur en-dessous de sa température de transition de phase supraconductrice, ou température critique, présente deux propriétés remarquables :il conduit le courant électrique sans aucune résistance, c'est-à-dire sans dissipation, et il expulse complètement le flux magnétique, phénomène appelé effet Meissner [2].

Ce n'est qu'en 1957 que Bardeen, Cooper et Schrieffer proposent une théorie -La théorie BCS- [3] permettant d'expliquer les caractéristiques microscopiques de ce nouvel état de la matière. Mais la découverte de nouvelles familles, comme les organiques et les fermions lourds [4], cuprates (présentant encore aujourd'hui les températures critiques les plus élevées) [5] et puis les pnictures de fer [6], a rendu cette théorie insuffisante, pour cette raison Eliashberg a développé une théorie plus généralisée pour décrire les propriétés physiques de nouveaux supraconducteurs [7]. Dans ce travail nous nous sommes concentrés uniquement sur le composé BaFe_2As_2 qui est l'un de la famille pnictures de fer.

L'objectif de ce mémoire est d'aboutir à une meilleure compréhension des propriétés structurales, électroniques, élastiques et vibrationnelle des différentes phases de BaFe_2As_2 en utilisant le calcul ab initio dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) par le logiciel ABINIT.

La thèse s'organise en trois chapitres, Dans le premier chapitre, le phénomène de la supraconductivité est d'abord introduit de façon générale. Les supraconducteurs à base de fer sont ensuite présentés et plus particulièrement le composé BaFe_2As_2 dans les deux phases tétragonale $4I/mmm$ et orthorhombique $Fmmm$. Le deuxième chapitre nous présentons les fondements théoriques de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) qui est l'une des méthodes ab-initio permettant de prédire les propriétés des matériaux à partir des premiers principes. Le troisième chapitre présente les résultats de nos calculs avec une discussion parallèle et une comparaison de ceux-ci avec les résultats d'autres travaux expérimentaux et théoriques.

Références

- [1] H. Kamerlingh Onnes. Commun. Phys. Lab. Univ. Leiden. Suppl., 1911.
- [2] W. Meissner and R. Ochsenfeld. Naturwiss, 21 : 787–788, 1933.
- [3] J. J. Bardeen, L. N. Cooper, and J. R. Schrieffer. Phys. Rev. 108 : 1175, 1957.
- [4] Steglich, F., Aarts, J., Bredl, C. D., Lieke, W., Meschede, D., Franz, W., & Schäfer, H. (1979). Superconductivity in the Presence of Strong Pauli Paramagnetism: Ce Cu₂ Si₂. *Physical Review Letters*, 43(25), 1892.
- [5] J. G. Bednorz, K. A. Mueller. Zeitschrift für Physik B 64 (2): 189–193, 1986.
- [6] Kamihara, Y., Watanabe, T., Hirano, M., & Hosono, H. (2008). 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*, 130(11), 3296-3297.
- [7] Shyamal K. Bose et Jens Kortus. Electron-phonon coupling in metallic solids from density functional theory. Brock University St. Catharines, Ontario, Canada, Institute for Theoretical Physics-Germany.

CHAPITRE I : LES MATERIAUX SUPRACONDUCTEURS

I-1. Introduction

Dans les années 1900, la course vers le zéro absolu a amené à de grandes découvertes scientifiques dans le domaine de la physique à basse température. L'une des plus importantes a été la découverte de la supraconductivité en 1911. Découvert tout d'abord dans les métaux simples, puis observé dans les alliages métalliques, ce phénomène a peu à peu révélé sa présence dans des matériaux ternaires et quaternaires complexes aux caractéristiques très variées (composés organiques, oxydes métalliques etc...), s'établissant ainsi parmi les phénomènes les plus généraux et fondamentaux de la physique des solides.

La description microscopique du phénomène de supraconduction par la théorie Bardeen-Cooper-Schrieffer (BCS) a établi des bases solides dans la compréhension de ces systèmes mais reste insuffisante dans la quête des hautes T_c , pour cette raison Eliashberg a développé une théorie plus généralisée pour décrire les propriétés physiques de ces nouveaux supraconducteurs.

Dans ce chapitre, nous allons décrire la supraconductivité d'un point de vue général. Ensuite nous allons concentrer uniquement sur le composé $BaFe_2As_2$, qui est un modèle de matériaux supraconducteurs pnictures de fer à haute température critique est noté "pnictures 122".

I-2. Bref historique

L'histoire débute à Leiden en Hollande dans la première décennie du XX^{ème} siècle. Le groupe de Heike Kamerlingh Onnes est à la fois le seul à posséder les installations quasi industrielles nécessaires à la liquéfaction de l'oxygène puis de l'hydrogène et à disposer d'une quantité suffisante d'hélium pour pouvoir le liquéfier. Il y parvient le 10 juillet 1908 et peut réaliser des expériences jusqu'à la température de 1 K. Il reçut le Prix Nobel en 1913 pour ses études des propriétés de la matière à basse température [1].

En avril 1911 Gilles Holst, élève de Kamerlingh Onnes travaillant sur l'étude de la résistivité du mercure à la température de liquéfaction de l'hélium, découvrit que celle-ci s'annulait en dessous de 4,15K. Kamerlingh Onnes écrit alors que 'le mercure est passé dans un nouvel état, qui du fait de ses propriétés électriques extraordinaires pourrait être appelé état supraconducteur' [2].

Plusieurs matériaux se sont ensuite révélés comme étant supraconducteurs lorsqu'on les refroidit suffisamment. Ces supraconducteurs conventionnels sont actuellement limités à des

températures de transition de l'ordre de 10 K. Le record étant de $T_c=39$ K [3], (La température de transition entre l'état normal et l'état supraconducteur est nommée température critique (T_c))[4].

Mais la question qui restait posée, d'où provenait ce phénomène qu'aucune théorie n'avait jusqu'à présent soupçonné ? En 1935 F. LONDON, puis V. GINZBURG et L. LANDAU en 1952, proposèrent des théories assez puissantes, mais incomplètes. Une partie de la réponse fut donnée par la théorie mise au point par BARDEEN, COOPER et SCHRIEFFER. Celle-ci, plus connue sous le nom de théorie BCS, fut publiée en 1957. Près de 45 ans après la découverte du phénomène, une théorie pouvait le décrire au niveau microscopique [5].

I-3. Propriétés physique des supraconducteurs

Les matériaux supraconducteurs de taille macroscopique ont les propriétés, en dessous d'une certaine température dans lequel apparaissent deux propriétés caractéristiques :

- *Une résistance nulle :*

C'est la première propriété et évidemment en courant continu. Cette propriété est à l'origine du mot «supraconducteur», elle est cependant insuffisante pour décrire ces matériaux. On remarque l'absence totale de la résistance électrique d'un supraconducteur lorsque l'on compare entre la résistance du conducteur normal et la résistance de supraconducteur [11].

- *Un diamagnétisme parfait : (Principe de l'effet Meissner)*

Les propriétés magnétiques des supraconducteurs sont également étonnantes. Certains matériaux, placés dans un champ magnétique s'aimantent, ils deviennent des aimants avec des pôles nord et des pôles sud. La plupart des métaux supraconducteurs au-dessus de T_c ne s'aimantent pas. En dessous de T_c , ils s'aimantent en sens inverse du champ extérieur et de façon à annuler complètement le champ magnétique [11].

I-4. Les différents types des supraconducteurs

Pour qu'un matériau soit supraconducteur il faut que les trois paramètres ; température T , densité de courant J et champ magnétique H soient inférieurs à ses paramètres critiques T_c , J_c et H_c . Cependant tous les supraconducteurs n'ont pas le même comportement en présence d'un champ magnétique, on distingue les supraconducteurs de type I et les supraconducteurs de type II.

I-4-1. Supraconducteurs de type I :

Ils ne possèdent qu'un seul champ critique H_c . Le champ magnétique pénètre sur une épaisseur appelée Longueur de pénétration de London dans laquelle se développent des supercourants. Le comportement de ce type de supraconducteurs est simple car il n'existe que deux états. L'état normal correspond à une valeur élevée de la résistance du matériau et l'état supraconducteur correspond à un diamagnétisme presque parfait. Dans la figure I.1, la caractéristique $B(H)$ d'un supraconducteur du type I est présentée. Les supraconducteurs de type I n'ont aucune application industrielle à l'heure actuelle [12].

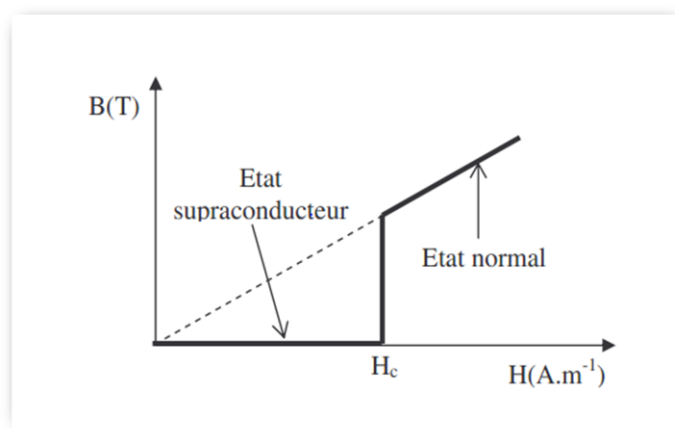


Figure I.1 : caractéristique $B(H)$ d'un supraconducteur de type I

I-4-2. Supraconducteurs de type II :

Ces supraconducteurs possèdent deux champs critiques, le deuxième nettement plus grand que le premier (il peut atteindre des dizaines de Teslas). En outre, ceux-ci présentent des valeurs plus élevées de champ, de température et de courant critiques par rapport aux supraconducteurs du type I, ce qui les rend très attractifs pour l'électrotechnique. Le comportement d'un supraconducteur du type II en présence d'un champ magnétique est décrit sur la figure I.2. On distingue trois zones différentes [12]:

- Zone 1 : Etat supraconducteur, diamagnétisme parfait, pour des valeurs du champ inférieur à H_{c1} (en général petit).
- Zone 2 : Etat mixte, diamagnétisme partiel, pour des valeurs du champ entre H_{c1} et H_{c2} ; bien que supraconducteur, le matériau est pénétré par le champ extérieur.

- Zone 3 : Etat normal avec une forte résistance électrique, pour des valeurs de champ supérieures à H_{c2} .

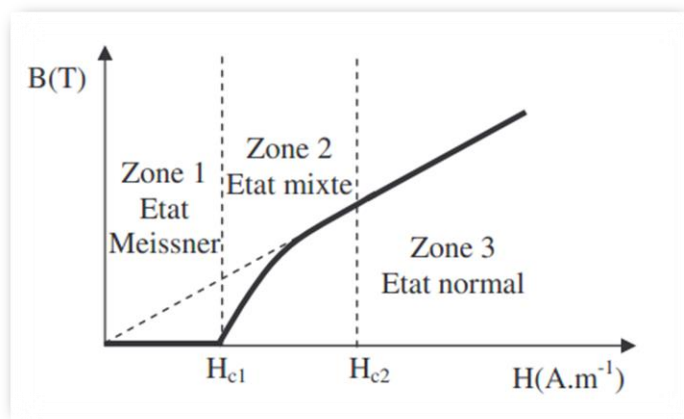


Figure I.2 : caractéristique $B(H)$ d'un supraconducteur de type II.

I-5. La théorie BCS de la supraconductivité

C'est en 1957 que Bardeen, Cooper et Shrieffer publient leur théorie de la supraconductivité, qui ont pris le prix Nobel de physique en 1972 [6] ; Cette théorie est basée sur le couplage des électrons d'un métal en paire : les paires de Cooper. Elles forment un état unique, cohérent d'énergie plus basse que celle du métal normal, avec des électrons non appariés. Le problème est d'expliquer cet appariement compte tenu de la répulsion coulombienne [5].

Dans un métal, les électrons interagissent avec le réseau cristallin formé d'ions positifs. Ceux-ci attirent les électrons et se déplacent légèrement (les ions positifs ont une grande inertie) [5]. Les physiciens ont donné le nom de phonons à ces vibrations atomiques naturelles. Cette interaction entre les électrons et les phonons est à l'origine de la résistivité et de la supraconductivité : attirés par le passage très rapide d'un électron (10⁶ m/s), les ions se déplacent et créent une zone locale électriquement positive. Compte tenu de l'inertie, cette zone persiste alors que l'électron est passé, et peut attirer un autre électron qui se trouve dans l'intermédiaire d'un phonon, apparié au précédent, et ce malgré la répulsion coulombienne. L'agitation thermique finit par détruire ce fragile équilibre d'où l'effet néfaste de la température [7].

Dans cette théorie, la température critique est donnée par [8]

$$T_c = 1.13\hbar\omega_D \exp - \frac{1}{N(E_F)V} \quad (I.1)$$

Où ω_D est la fréquence de Debye.

Ces auteurs ont supposé qu'il existait une interaction attractive constante V entre les électrons au voisinage du niveau de Fermi où la densité d'états est $N(E_F)$. Cette attraction n'existe que si les électrons qui forment la paire sont à une distance maximum en énergie du niveau de Fermi de $\hbar\omega_D$ [8].

Dans cette théorie $\hbar\omega_D \ll E_F$ représente une énergie de coupure qui est implicitement reliée à une fréquence caractéristique des phonons si l'attraction se fait par l'intermédiaire des vibrations de réseau. Cette fréquence caractéristique est habituellement prise comme étant la fréquence de Debye. Cette théorie ne calcule pas V qui est un paramètre. La fréquence de Debye ainsi que la densité d'états au niveau de Fermi sont des quantités mesurables directement [8].

Pour les supraconducteurs à haute température, les phonons qui interviennent ont des énergies beaucoup plus grandes qu'une fréquence de Debye typique pour un métal. D'autre part, les largeurs de bandes de ces matériaux étaient beaucoup plus faibles que celles d'un métal. L'inégalité $\hbar\omega_D \ll E_F$ est donc très mal vérifiée dans ces matériaux. Il faut donc utiliser des théories moins simplifiées que celle de BCS. On peut parfaitement refaire la théorie de BCS en partant d'un Hamiltonien qui explicite les phonons et le couplage électron-phonon. Cette théorie a été faite principalement par G. M. Eliashberg. Elle introduit une fonction dite fonction de Eliashberg [8].

I-6. La théorie de fort couplage électron-phonon

La théorie du fort couplage électron-phonon (EP), également connu en tant que la théorie Eliashberg, qui a été développée dans les années 60 et 70 pour décrire les propriétés physiques des métaux et les supraconducteurs à base d'alliage élémentaire, qui ne pouvaient être décrites par l'approche BCS de faible couplage électron-phonon [9].

Les équations de la théorie Eliashberg peuvent être formulées en termes de deux axes de fréquences réels et imaginaires. Dans la formulation de l'axe réel le gap du supraconducteur Δ est complexe et défini pour toutes les fréquences ω , tandis que sur l'axe imaginaire le gap est réel et défini que sur l'ensemble discret de fréquences imaginaires de Matsubara $\omega_n = \pi T(2n - 1)$, avec T être la température en unités d'énergie. Deux équations centrales dans la formule de fréquence imaginaire sont couplées non linéaires pour les gaps de Matsubara $\Delta(i\omega_n)$ et le facteur de renormalisation $Z(i\omega_n)$. Pour un système isotrope ces deux équations prennent la forme (I.2)

$$Z(i\omega_n) = 1 + \frac{\pi T}{\omega_n} \sum_m \lambda(n-m) \frac{\omega_m}{\sqrt{\omega_m^2 + \Delta^2(i\omega_m)}} \quad (I.2)$$

$$Z(i\omega_n)\Delta(i\omega_n) = \pi T \sum_m^{|\omega_n| \ll \omega_c} [\lambda(n-m) - \mu^*(\omega_c)] \frac{\Delta(i\omega_m)}{\sqrt{\omega_m^2 + \Delta^2(i\omega_m)}}$$

Où μ^* est le pseudopotentiel de Coulomb et ω_c est une fréquence de coupure, généralement choisi dix fois de la fréquence des phonons maximale $\omega_c \approx 10\omega_{ph}^{max}$. La coupure est très importante ici, car autrement les sommes ne seront pas converger.

La fonction spectrale d'Eliashberg est $\alpha^2(\omega)F(\omega)$ Cette clé de la théorie d'Eliashberg est définie comme

$$\alpha^2 F(\omega) = \frac{1}{N(0)} \sum_{k,k',ij,v} |g_{k,k'}^{ij,v}|^2 \delta(\varepsilon_k^i) \delta(\varepsilon_{k'}^i) \delta(\omega - \omega_{k-k'}^v) \quad (I.3)$$

Dans l'équation (I.3), $g_{k,k'}^{ij,v}$ est l'élément de matrice EP, avec v est l'indice de polarisation de phonon et k, k' représentent les vecteurs d'onde avec les indices i et j respectivement.

La contribution du EP est contenue dans

$$\lambda(n-m) = \int_0^\infty \frac{d\omega^2 \alpha^2(\omega)F(\omega)}{(\omega_n - \omega_m)^2 + \omega^2} \quad (I.4)$$

Si la fonction d'Eliashberg est connue, donc une intégration simple donne le constant de couplage EP

$$\lambda = 2 \int_0^\infty \frac{d\omega}{\omega} \alpha^2(\omega)F(\omega) \quad (I.5)$$

La répulsion coulombienne projeté entre les deux électrons attirés les uns aux autres par l'intermédiaire d'émission et d'absorption de phonons virtuels est représentée par une grandeur sans dimension $\mu = \langle N(0) V_c^{kk'} \rangle_{SF}$ où $V_c^{kk'}$ est l'interaction de Coulomb qui est projetée entre les électrons dans les états (i, k) et (j, k') et l'indice FS désigne la surface moyenne de Fermi. En raison de retard (le second électron est attiré à l'endroit où le premier électron habitude d'être, à peu près un quart de vibrations de réseau plus tôt) et d'autres effets, l'interaction de Coulomb efficace est sensiblement affaibli et μ est renormalisé à une valeur beaucoup plus faible μ^* . Dans certaines approximations,

$$\mu^*(\omega_c) = \frac{\mu}{1 + \mu \ln\left(\frac{E}{\omega_c}\right)} \quad (\text{I.6})$$

Où E est l'énergie d'électrons caractéristique, typiquement est de l'ordre de la fréquence de plasma ω_{pl} ,

En principe, μ peut également être calculé. Cependant, la tâche de calcul numérique est très exigeante. Pour cette raison μ est souvent utilisé comme un paramètre libre pour adapter la valeur expérimentale de T_c . Récemment, il y a des progrès réalisés pour développer un traitement de la supraconductivité basés uniquement sur la théorie fonctionnelle de la densité, qui ne nécessitent pas des entrées empiriques pour calculer T_c . Cette théorie traite des électrons et des noyaux sur le même pied et comprend l'effet de retard directement dans les calculs.

Ainsi que la négligence des fonctions de gap dans le dénominateur, conduit à (I.7) et (I.8)

$$T_c = 1.13\hbar\omega_c \exp\left[-\frac{1+\lambda}{\lambda-\mu^*}\right] \quad (\text{I.7})$$

Cette équation se réduit à l'équation de BCS pour T_c

$$T_c = 1.13\hbar\omega_c \exp\left[-\frac{1}{N(0)V}\right] \quad (\text{I.8})$$

Dans le cas où $\lambda \ll 1$ et est approximée par $\lambda = N(0)V$, avec V est l'appariement de la force d'interaction dans le modèle de BCS.

McMillan a montré que les solutions approximatives pour la température critique peuvent être écrites sous la forme

$$T_c = \omega_0 \exp\left\{-\frac{(1+\lambda)}{\lambda-\mu^*(1+\langle\omega\rangle/\omega_0)\lambda}\right\} \quad (\text{I.9})$$

Avec $\langle\omega\rangle$ étant la fréquence moyenne des phonons, définie comme

$$\langle\omega\rangle = \int_0^{\omega_0} \alpha^2(\omega')F(\omega')d\omega' / \int_0^{\omega_0} \frac{d\omega'}{\omega'} \alpha^2(\omega')F(\omega') \quad (\text{I.10})$$

Par des solutions numériques étendues des équations d'intégrales, McMillan a montré aussi que dans la plupart des cas, T_c pourrait être reproduit par l'expression (I.11)

$$T_c = \frac{\Theta_D}{1.45} \exp\left\{-\frac{1.04(1+\lambda)}{\lambda-\mu^*(1+0.62\lambda)}\right\} \quad (\text{I.11})$$

Où Θ_D est la température de Debye. Le pseudopotential de Coulomb μ^* utilisé dans l'équation de McMillan est différent de celui qui applique à l'équation d'Eliashberg. McMillan a

également montré que le constant du couplage λ , donnée par l'équation (I.5), peut être écrite sous la forme

$$\lambda = \frac{N(0)\langle I^2 \rangle}{M\langle \omega^2 \rangle} \quad (\text{I.12})$$

où $\langle I^2 \rangle$ c'est le moyen de l'élément de la matrice de EP au carré, et $\langle \omega^2 \rangle$ est la moyenne de la surface au carré, $M\langle \omega^2 \rangle$ agissant comme une constante de rappel efficace, La formule McMillan (I.11) a été largement utilisée pour estimer T_c de valeurs calculées de λ , avec μ^* Considéré comme un paramètre d'ajustement qui se trouve généralement dans la gamme 0,1 à 0,2 [10].

I-7. Les supraconducteurs à haute température

Il sera plus pratique pour les utilisations supraconductivité s'il n'y avait pas le coût très élevé de l'hélium liquide de refroidissement. Tous les gaz liquéfier à des températures suffisamment basses ; par exemple, l'oxygène liquide à 90 K et de l'azote à 77 K. Il est beaucoup moins coûteux à liquéfier ces gaz par rapport la liquéfaction de l'hélium. Si L'azote liquide remplace l'hélium liquide, le coût de la réfrigération sera d'environ 1000 fois moins [8]. Ces exigences ont poussé les chercheurs à s'orienter vers des nouveaux composés qui ça sera des supraconducteurs à hautes températures.

A la fin des années 1970, la supraconductivité est observée dans des matériaux plus originaux comme les fermions lourds [14] et les composés organiques [15] . Une supraconductivité dite « à haute température critique » est découverte en 1986 par Bednorz et Müller dans des oxydes métalliques à base de Cu appelés « cuprates supraconducteurs » [16]. Ils détiennent aujourd'hui le record d'une température critique de 164K sous pression [17].

Autre type des nouveaux supraconducteurs, celui des oxypnictides ; le $\text{LaFePO}_{1-x}\text{F}_x$ comme exemple, sont souvent dénommé "les pnictures 1111" ont été caractérisés comme supraconducteurs à la température 4 K et breveté depuis 2006 [11].

Puis en février 2008, la propriété de supraconduction est observée par Hideo Hosono et ses collaborateurs lorsqu'on remplace le P par As ; Ce matériau possède une température critique de 26 K lorsqu'il est dopé à une concentration de $x=0.11$ [18].

À ce jour, le $\text{SmO}_{1-x}\text{F}_x\text{FeAs}$ est la pnicture de fer possédant la plus grande température critique, avec une T_c de 55 K [19].

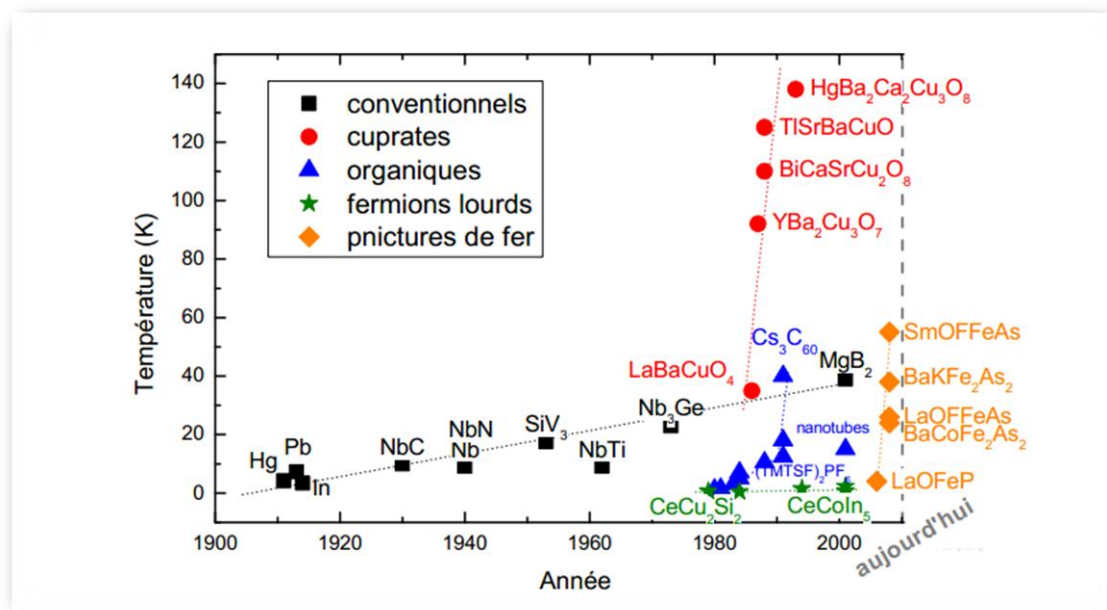


Figure I.3 : Evolution de la température critique des composés supraconducteurs découverts en fonction des années [14].

I-8. Les pnictures de fer

Depuis début 2008, une foule de nouveaux composés supraconducteurs ont été synthétisés. 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 comme le phosphore et l'arsenic [14].

A ce jour, il existe 5 grands types de structures cristallines considérées comme faisant partie de la classe de matériaux dits « supraconducteurs à base de Fe » (Figure I.3). Elles possèdent toutes en commun la présence de « plans » atomiques régulièrement espacés selon l'axe c et consistant en l'arrangement périodique selon les axes a et b d'une structure où un atome M (M= Métal (Fe quand la structure n'est pas dopée)) est en coordination tétraédrique avec 4 atomes X (X=Pnictogène (P, As, Sb) ou Chalcogène (S, Se, Te)) [21].

Les structures cristallines variables qui séparent ces plans atomiques « MX » sont à l'origine de la classification des différentes familles de supraconducteurs à base de Fe dont le nom provient de manière corrélée des formules chimiques des composés et des stœchiométries respectives des différents éléments constitutifs : on parlera alors de la famille 11 (ex :

CHAPITRE I : LES MATERIAUX SUPRACONDUCTEURS

FeSe , FeTe), de la famille 111 (ex : LiFeAs , NaFeAs), de la famille 122 (ex : Ba Fe₂As₂, Sr Fe₂As₂), de la famille 1111 (Ex :

LaO FeAs, SrFFeAs), et de la famille à « larges plans séparateurs » (celle-ci regroupe des composés dont la stœchiométrie des éléments constitutifs est variable mais qui se caractérisent par une épaisseur prononcée des structures séparatrices des plans MX suivant l'axe c; ex : Sr₃Sc₂O₅Fe₂As₂, Sr₂ScO₃FeAs , Sr₂VO₃FeAs) [21]

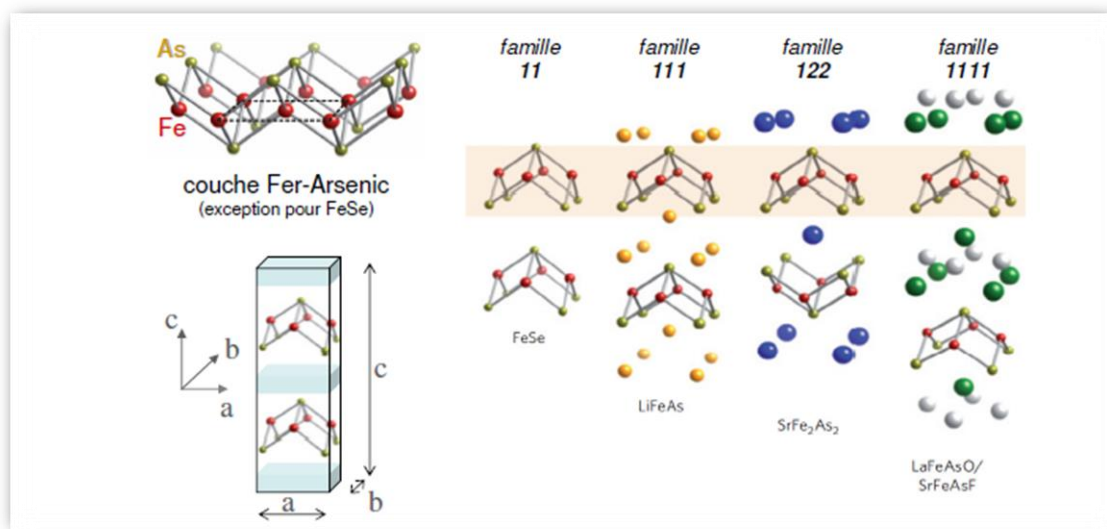


Figure I.5 : Structure des composés supraconducteurs à base de fer de quelques familles soulignant le bloc commun fer-arsenic et la structure tétragonale.

Tableau I.1 : Catalogue de composés supraconducteurs à base de fer aux températures critiques les plus élevées à pression ambiante [20].

famille 1111	T_c^{max} (K)	famille 122	T_c^{max} (K)	autres familles	T_c^{max}
LaO _{1-x} F _x FeAs	26	Ba _{1-x} K _x Fe ₂ As ₂	38	LiFeP	6
NdO _{1-x} F _x FeAs	52	Ba _{1-x} Rb _x Fe ₂ As ₂	23	LiFeAs	18
PrO _{1-x} F _x FeAs	52	Sr _{1-x} K _x Fe ₂ As ₂	36	Na _{1-x} FeAs	25
SmO _{1-x} F _x FeAs	55	Sr _{1-x} Cs _x Fe ₂ As ₂	37	FeSe _{1-x}	8
CeO _{1-x} F _x FeAs	41	Ca _{1-x} Na _x Fe ₂ As ₂	20	FeSe _{1-x} Te _x	15
GdO _{1-x} F _x FeAs	50	Eu _{1-x} K _x Fe ₂ As ₂	32	K _x Fe ₂ Se ₂	33
TbO _{1-x} F _x FeAs	46	Eu _{1-x} Na _x Fe ₂ As ₂	35	Ca _{1-x} Pr _x FFeAs	52
DyO _{1-x} F _x FeAs	45	Ba(Fe _{1-x} Co _x) ₂ As ₂	24	Ca _{1-x} Nd _x FFeAs	56
Gd _{1-x} Th _x OFeAs	56	Ba(Fe _{1-x} Ni _x) ₂ As ₂	20	Sr _{1-x} Sm _x FFeAs	56
LaFeAsO _{1-δ}	28	Sr(Fe _{1-x} Ni _x) ₂ As ₂	10	Sr _{1-x} La _x FFeAs	29
NdFeAsO _{1-δ}	53	Ca(Fe _{1-x} Co _x) ₂ As ₂	17	CaFe _{1-x} Co _x As	22
PrFeAsO _{1-δ}	48	Ba(Fe _{1-x} Rh _x) ₂ As ₂	24	Sr ₄ Sc ₂ O ₆ Fe ₂ P ₂	17
SmFeAsO _{1-δ}	55	Ba(Fe _{1-x} Pd _x) ₂ As ₂	19	Sr ₄ V ₂ O ₆ Fe ₂ As ₂	37
GdFeAsO _{1-δ}	53	Sr(Fe _{1-x} Rh _x) ₂ As ₂	22	Ca ₄ Al ₂ O _{6-y} Fe ₂ P ₂	17
TbFeAsO _{1-δ}	52	Sr(Fe _{1-x} Ir _x) ₂ As ₂	22	Ca ₄ Al ₂ O _{6-y} Fe ₂ As ₂	28
DyFeAsO _{1-δ}	52	Sr(Fe _{1-x} Pd _x) ₂ As ₂	9	Ca ₄ (MgTi) ₃ O _y Fe ₂ As ₂	43
LaOFe _{1-x} Co _x As	14	Ba(Fe _{1-x} Ru _x) ₂ As ₂	21	Ca ₁₀ (Pt _n As ₈)(Fe _{2-x} Pt _x As ₂) ₅	38
SmOFe _{1-x} Ni _x As	10	Sr(Fe _{1-x} Ru _x) ₂ As ₂	13		
SmOFe _{1-x} Co _x As	15				
LaOFe _{1-x} Ir _x As	12				
La _{1-x} Sr _x OFeAs	25				
Pr _{1-x} Sr _x OFeAs	16				

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' (Fig.05). Elles sont toutes tétraogonales à température ambiante, de symétrie du réseau 4/mmm, c'est-à-dire que la maille est un parallépipède rectangle à base carrée. Soit a, b et les paramètres de maille dans les trois directions de l'espace, repérées par un repère orthonormé (a, b, c), alors a=b ≠c. Souvent, une distorsion orthorhombique du réseau apparaît lorsque le système est refroidi (a≠b≠c) [20].

I-9. Le choix de composé BaFe_2As_2

Ce composé est un semi-métal compensé et l'un des nouveaux type de supraconducteurs dites pnictures de fer ou les composés 122 ; Il est au centre de nombreuses recherches dont le thème central est l'étude des propriétés structurales, électroniques et magnétiques. Le composé parent de stœchiométrie entière n'est pas un supraconducteur. C'est un métal avec une faible concentration de porteurs de charge. Lorsque le composé BaFe_2As_2 est dopé ou soumis à une pression hydrostatique, la transition magnéto-structurale disparaît au profit de l'ordre supraconducteur. La Figure I.6a présente ces différents moyens dans BaFe_2As_2 : le dopage peut se faire par substitution de K en site Ba [22] qui libère des trous supplémentaires, mais aussi par substitution de Co [23] ou de Ni [24] en site Fe qui libère des électrons supplémentaires. Le dopage en électrons par substitution de Cu en site Fe ne mène qu'à une très petite zone de supraconductivité [24]. Par ailleurs, la substitution de P [25] en site As ou de Ru [26] en site Fe induit aussi un diagramme de phase similaire alors que le dopage est dans les deux cas isovalent. Dans ce dernier cas, il a été montré que la supraconductivité apparait de façon très inhomogène et dans les zones les plus dopées [27] Enfin, des diagrammes de phases qualitativement similaires sont aussi obtenus par application de pression plus ou moins hydrostatique pour différentes techniques d'application de la pression (Figure I.6b).

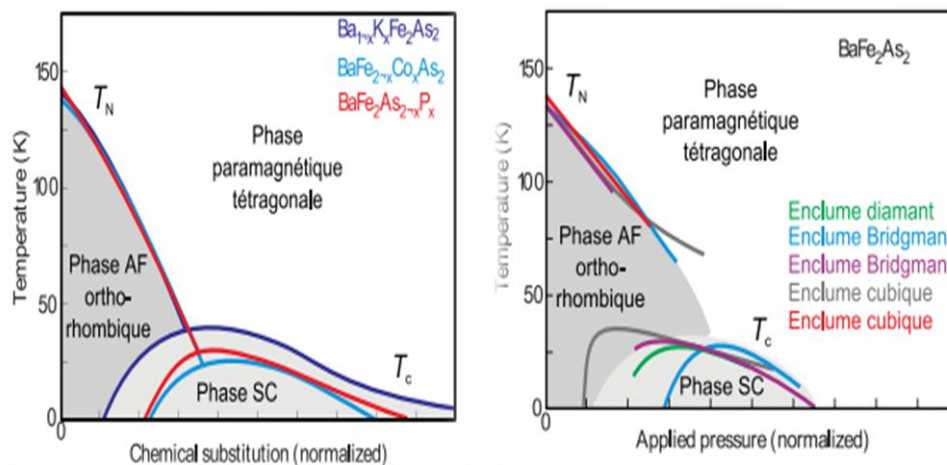


Figure I.6 : Diagrammes de phases obtenus dans BaFe_2As_2 par différents moyens : dopage hétérovalent/isovalent en site hors/intra plan (figure gauche) et application de pression (figure droite). Les axes des abscisses ont été normalisés afin que la courbe des transitions AF (T_N) se superposent [28].

La représentation schématique de ce composé se fonde plutôt sur des couches conductrices de fer et l'arsenic, ces couches jouent un rôle important pour la plupart des propriétés physiques dans ce composé [11].

I-10. La structure cristalline

À la température ambiante, le BaFe_2As_2 est dans la structure tétragonale avec le groupe de symétrie $I4/mmm$ (groupe de symétrie $n^\circ 139$) avec des paramètres de maille de $a=b=3.961\text{Å}$ et $c=13.02\text{Å}$. Les positions en coordonnées réduites des 5 atomes de base sont données dans le tableau II. De plus, une image de la structure est représentée à la figure I.7 [29].

Il y a une transition de phase de la structure tétragonale à la structure orthorhombique ayant les symétries $Fmmm$ (groupe de symétrie $n^\circ 69$), lorsque la température descend en dessous de 138 K, puisque la phase d'onde de densité de spin (SDW) devient ainsi favorisée et brise la symétrie entre l'axe a et b. Les données concernant les positions réduites des atomes de cette structure se trouvent au tableau III. Nous avons alors des paramètres de maille $a=5.6139\text{Å}$, $b=5.5746\text{Å}$ et $c=12.9594\text{Å}$. La transition structurale se traduit physiquement par la contraction des liaisons Fe-Fe suivant une direction (direction suivant l'axe Fe-Fe) et l'expansion des liaisons Fe-Fe suivant la direction orthogonale. Du point de vue de la maille élémentaire, on passe d'une maille tétragonale à haute température (paramètres de maille tels que $a_T=b_T$) à une maille orthorhombique à basse température (paramètres de maille tels que $a_o > b_o = a_T\sqrt{2}$ et maille tournée de 45° par rapport à la maille tétragonale). Cette distorsion structurale est cependant de faible amplitude : $\delta = |b_o - a_o| / |b_o + a_o| < 1\%$ [31].

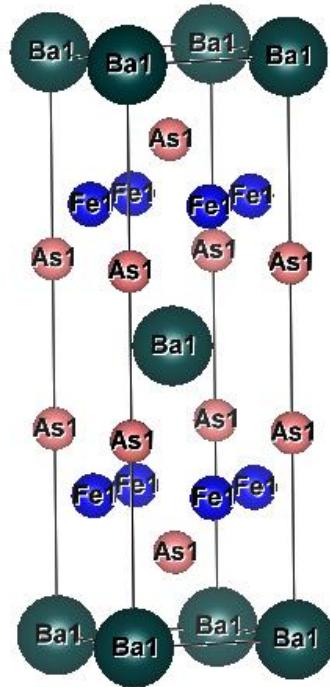


Figure I.7 : structure cristalline de BaFe₂As₂ dans la phase tétragonale.

Tableau I.2 : Coordonnées réduites des atomes en structure tétragonale à la température ambiante avec les paramètres de maille $a=b \neq c$.

Atome	Wickoff	Coordonnées réduites
Ba	$2a$	(0, 0, 0).
Fe	$4d$	(0.75, 0.25, 0.5) ; (0.25, 0.75, 0.5).
As	$4e$	(0.6458, 0.6458, 0.7084) ; (0.3542, 0.3542, 0.2916)

Références

- [1] MANGIN P, KAHN R. (2013). “Supraconductivité : Introduction”. Les Ulis Cedex A - France, EDP sciences. Page 2.
- [2] VAN DEFT D, KES P. (2010). The discovery of superconductivity. Feature article.
- [3] DELAVAL-LEBEL M. (2013). Thèse du grade de maître M.Sc. Étude DFT+U des phases structurales du La_2CuO_4 , Université de Montréal.
- [4] CARREÑO-MORELLI E.(1999). Supraconductivité HTc et Flux magnétiques , École polytechnique fédérale de LAUSANNE.
- [5] CESAR NUNES L. (2008). “L’aimant”. Page 59.
- [6] AMIR M. thèse de magister. Analyse d’une antenne microruban à patch supraconducteur, Université de Batna.
- [7] KLEIN T, BLASE X, MARCENAT C, CHAPELIER C, BUSTARRET É. Les semi-conducteurs supraconducteurs du groupe IV. Reflets du Physique n° 33.
- [8] BERNIER P, LEFRANT S. (1997). “Le carbone dans tous ses états”. Nantes-France. Gordon and Breach science publishers. Page 466.
- [9] Boeri, L., Dolgov, O. V., & Golubov, A. A. (2009). Electron–phonon properties of pnictide superconductors. *Physica C: Superconductivity*, 469(9), 628-634.
- [10] Shyamal K. Bose et Jens Kortus. Electron-phonon coupling in metallic solids from density functional theory. Brock University St. Catharines, Ontario, Canada, Institute for Theoretical Physics-Germany.
- [11] HASSAINE I. (2012). Thèse de magister. Calculs ab-initio des structures atomiques et électroniques des supraconducteurs nouveaux type. Université d’Ouargla.
- [12] AILAM E. (2006). Thèse de doctorat. Machine synchrone à plots supraconducteurs : Etude et réalisation. L’Université Henri Poincaré, Nancy-I.
- [13] Thomas P. Sheahen, Western. (2002). “Introduction to high- temperature superconductivity”. KLUWER ACADEMIC PUBLISHER. Maryland, USA.

- [14] Steglich, F., Aarts, J., Bredl, C. D., Lieke, W., Meschede, D., Franz, W., & Schäfer, H. (1979). Superconductivity in the Presence of Strong Pauli Paramagnetism: Ce Cu₂ Si₂. *Physical Review Letters*, 43(25), 1892.
- [15] Jerome, D., Mazaud, A., Ribault, M., & Bechgaard, K. (1980). Superconductivity in a synthetic organic conductor (TMTSF)₂PF₆. *Journal de Physique Lettres*, 41(4), 95-98.
- [16] Bednorz, J. G., & Müller, K. A. (1986). Possible high T_c superconductivity in the Ba—La—Cu—O system. In *Ten Years of Superconductivity: 1980–1990*(pp. 267-271). Springer Netherlands.
- [17] Gao, L., Xue, Y. Y., Chen, F., Xiong, Q., Meng, R. L., Ramirez, D., ... & Mao, H. K. (1994). Superconductivity up to 164 K in HgBa₂Ca_{m-1}Cu_mO_{2m+2+δ} (m= 1, 2, and 3) under quasihydrostatic pressures. *Physical Review B*, 50(6), 4260.
- [18] Kamihara, Y., Watanabe, T., Hirano, M., & Hosono, H. (2008). 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*, 130(11), 3296-3297.
- [19] Zhi-An, R., Wei, L., Jie, Y., Wei, Y., Xiao-Li, S., Guang-Can, C., ... & Zhong-Xian, Z. (2008). Superconductivity at 55 K in iron-based F-doped layered quaternary compound Sm [O_{1-x}F_x] FeAs. *Chinese Physics Letters*, 25(6), 2215.
- [20] Ludivine Chauviere. (2011). Thèse de doctorat. Magnétisme et supraconductivité dans les pnictures de fer étudiés par diffusion Raman. Université Paris-Diderot - Paris VII.
- [21] Yannis Laplace. (2011). Thèse de doctorat. Étude par RMN du magnétisme et de la supraconductivité dans les pnictures de Fer. L'UNIVERSITÉ PARIS XI ORSAY.
- [22] Rotter, M., Pangerl, M., Tegel, M., & Johrendt, D. (2008). Superconductivity and crystal structures of (Ba_{1-x}K_x) Fe₂As₂ (x= 0–1). *Angewandte Chemie International Edition*, 47(41), 7949-7952.
- [23] Ning, F., Ahilan, K., Imai, T., S. Sefat, A., Jin, R., A. McGuire, M., ... & Mandrus, D. (2008). ⁵⁹Co and ⁷⁵As NMR Investigation of Electron-Doped High T_c Superconductor BaFe_{1.8}Co_{0.2}As₂ (T_c= 22 K). *Journal of the Physical Society of Japan*, 77(10), 103705.
- [24] Ni, N., Thaler, A., Yan, J. Q., Kracher, A., Colombier, E., Bud'Ko, S. L., ... & Hannahs, S. T. (2010). Temperature versus doping phase diagrams for Ba (Fe_{1-x}TM_x)₂As₂ (TM= Ni, Cu, Cu/Co) single crystals. *Physical Review B*, 82(2), 024519.

- [25] Jiang, S., Xing, H., Xuan, G., Wang, C., Ren, Z., Feng, C., ... & Cao, G. (2009). Superconductivity up to 30 K in the vicinity of the quantum critical point in BaFe₂(As_{1-x}P_x)₂. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 21(38), 382203.
- [26] Sharma, S., Bharathi, A., Chandra, S., Reddy, V. R., Paulraj, S., Satya, A. T., ... & Sundar, C. S. (2010). Superconductivity in Ru-substituted polycrystalline BaFe_{2-x}Ru_xAs₂. *Physical Review B*, 81(17), 174512.
- [27] Laplace, Y., Bobroff, J., Brouet, V., Collin, G., Rullier-Albenque, F., Colson, D., & Forget, A. (2012). Nanoscale-textured superconductivity in Ru-substituted BaFe₂As₂: A challenge to a universal phase diagram for the pnictides. *Physical Review B*, 86(2), 020510.
- [28] Paglione, J., & Greene, R. L. (2010). High-temperature superconductivity in iron-based materials. *Nature Physics*, 6(9), 645-658.
- [29] Sandoghchi, M., Khosroabadi, H., Almasi, H., & Akhavan, M. (2013). Electronic and Phonon Structures of BaFe₂As₂ Superconductor by Ab-initio Density Functional Theory. *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, 26(1), 93-100.
- [30] Bénédict Plante. (2011). Thèse du grade de maître M.Sc. Etude ab initio du pnicture de fer supraconducteur LaOFeAs. Université de Montréal-Canada.
- [31] Marianne Martin geb. Rotter. (2010). High - Temperature Superconductivity in Doped BaFe₂As₂.

CHAPITRE II : THÉORIE DE LA FONCTIONNELLE DE LA DENSITÉ

II-1. Introduction

La physique de l'état solide est une discipline qui s'intéresse à la détermination des propriétés physico-chimiques de la matière, en utilisant des approches provenant de la mécanique quantique et de la physique statistique. A présent, plusieurs méthodes sont disponibles, et qui peuvent être regroupées en deux grandes familles :

- Méthodes empiriques : le potentiel d'interaction entre atomes est obtenu par ajustement sur des données expérimentales ou théoriques (Ab initio).
- Méthodes Ab initio : appelées aussi les calculs du premier principe, car elles débutent des équations de mouvement de base (équation de Schrödinger ou de Dirac) sans utiliser aucun paramètre empirique, ces méthodes cherchent à obtenir une résolution approchée de cette équation pour l'obtention d'une fonction d'onde d'un système à N corps.

Un grand nombre de propriétés physiques sont reliées à des énergies totales ou a des différences entre ces dernières. Par exemple, la constante de maille à l'équilibre dans un cristal est celle qui minimise l'énergie totale. Les surfaces et les défauts dans un solide adoptent des structures minimisant l'énergie totale.

Si ces énergies peuvent être déterminées, toutes ces propriétés physiques qui y sont reliées pourront être obtenues par routines informatiques exécutées sur ordinateur. Les méthodes de calcul de l'énergie totale sont actuellement utilisées avec succès pour prédire les constantes de maille à l'équilibre, la résistance à la compression uniforme (bulk modulus), les phonons, les constantes de piézoélectricité, les températures et pressions de transitions de phases.

II-2. Equation de Schrödinger des états stationnaires

Tout corps cristallin peut être considéré comme un système unique composé de particules légères (électrons) et lourds (noyaux). L'état stationnaire des particules est décrit par l'équation de Schrödinger [1] :

$$H\Psi = E\Psi \quad (I.1)$$

Où Ψ est la fonction d'onde du système, fonction des coordonnées des noyaux et des électrons et contient toute les informations du système, E est l'énergie totale et H est L'hamiltonien total correspondant du système et décrivant l'ensemble des interactions s'y produisant est exprimé sous sa forme exacte suivante :

$$\hat{H}\Psi(\{r_i\}, \{R_N\}) = E\Psi(\{r_i\}, \{R_N\}) \quad (I.2)$$

Avec \hat{H} est l'opérateur hamiltonien, $\hat{H}\Psi(\{r_i\}, \{R_N\})$ est une fonction d'onde multi-particules décrivant l'état du système (r_i le vecteur position de l'électron N_e , R_N celui du noyau N_n) et E son énergie totale. Généralement, l'opérateur hamiltonien s'écrit :

$$\hat{H} = \hat{T}_{él} + \hat{T}_{noy} + \hat{V}_{noy-él} + \hat{V}_{él-él} + \hat{V}_{noy-noy} \quad (I.3)$$

avec $\hat{T}_{él}$ et \hat{T}_{noy} sont les opérateurs d'énergies cinétiques des électrons et des noyaux, $\hat{V}_{noy-él}$ l'opérateur d'énergie potentielle d'interaction entre noyaux et électrons qui est stabilisante, $\hat{V}_{él-él}$ l'opérateur d'énergie potentielle d'interaction entre électrons et $\hat{V}_{noy-noy}$ l'opérateur d'énergie potentielle d'interaction entre noyaux qui sont répulsives, et donc déstabilisantes [2]. Ces quantités peuvent s'écrire :

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_{r_i}^2 - \frac{\hbar^2}{2M_N} \sum_N \nabla_{R_N}^2 - \sum_{i,N} \frac{Z_N e^2}{|r_i - R_N|} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq k} \frac{e^2}{|r_i - r_k|} + \frac{1}{2} \sum_{N \neq j} \frac{Z_N Z_j e^2}{|R_N - R_j|} \quad (I.4)$$

Avec $\hbar^2 = h/2\pi$ et h la constante de Planck, m_e la masse de l'électron, M_N la masse du noyau N et Z_N sa charge.

Notons que par la suite, nous exprimerons les équations en unités atomiques (Hartree) pour plus de clarté :

$$m_e = 1, \quad \frac{\hbar^2}{M_N} = 1 \quad \text{et} \quad \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} = 1$$

peut s'exprimer d'une façon simple :

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_i \Delta_i - \frac{1}{2} \sum_N \Delta_N + \frac{1}{2} \sum_{i \neq k} \frac{1}{|r_i - r_k|} - \sum_i \sum_N \frac{Z_N}{|r_i - R_N|} + \frac{1}{2} \sum_{N \neq j} \frac{Z_N Z_j}{|R_N - R_j|} \quad (I.5)$$

Pour un système possédant N atomes et M électrons, le problème à traiter est un problème à $(N + M)$ particules en interaction électromagnétique, la complexité de ce problème serait très importante pour qu'il puisse être résolu sans aucune simplification supplémentaire. Les trois principaux niveaux de simplification généralement utilisés sont :

- Approximation de Born-Oppenheimer.
- Approximation d'Hartree Fock ou le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité.
- Approximations inhérentes à la résolution des équations.

II-3. Approximation de Born-Oppenheimer

Cette approximation offre la possibilité de traiter séparément les électrons et les noyaux d'un système réel. Elle s'appuie sur l'importante différence de masse entre les deux familles de particules. Le rapport entre leurs masses m_e/M_n est en effet toujours inférieur à $5 \cdot 10^{-4}$. Cette observation implique que les noyaux sont caractérisés par des mouvements beaucoup plus lents que les déplacements concernant les électrons du système. En ce sens, suivant Born et Oppenheimer, on commence par négliger le mouvement des noyaux par rapport à celui des électrons et l'on ne prend en compte que celui des électrons, on néglige ainsi l'énergie cinétique T_{noy} des noyaux (2^{ème} terme de l'équation II.3) et l'énergie potentiel noyau-noyau devient une constante. Par conséquent, l'hamiltonien se réduit aux termes de l'énergie cinétique des électrons (éq II.6) [3], le potentiel dû à l'interaction électron-électron et l'énergie potentielle des électrons dans le potentiel extérieur engendré par les noyaux gelés.

$$\hat{H} = \hat{T}_{\text{él}} + \hat{V}_{\text{noy-él}} + \hat{V}_{\text{él-él}} \quad (\text{I.6})$$

Cette approximation réduit de manière significative le nombre de variables nécessaires pour décrire la fonction Ψ . En outre, tous les termes de l'hamiltonien impliquant les noyaux sont éliminés. Cette approximation ne suffit cependant pas à elle seule à résoudre l'équation de Schrödinger, à cause de la complexité des interactions électron-électron. C'est pourquoi elle est très souvent couplée à l'approximation de Hartree [4].

II-4. Approximation de Hartree

La résolution de l'équation (I.1) est impossible du fait d'un grand nombre de particules mis en jeu. Le traitement consiste à réduire le problème de N_e corps à celui d'une seule particule, ce qui permet de considérer la fonction d'onde du système électronique $\phi(\{r_i\})$ (nous avons omis volontairement la dépendance paramétrique R_N sur les coordonnées nucléaires) comme le produit direct des fonctions d'onde à une particule $\phi_i(r_i)$

$$\phi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_{N_e}) = \varphi_1(\vec{r}_1)\varphi_2(\vec{r}_2) \dots \varphi_{N_e}(\vec{r}_{N_e}) \quad (\text{I.7})$$

Dans cette approximation, on considère les électrons comme indépendants, chacun d'eux se mouvant dans le champ moyen créé par les autres électrons et par les noyaux. L'équation de Schrödinger à une particule, appelée équation de Hartree [5], s'écrit sous la forme

$$h_i\varphi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i\varphi_i(\vec{r}) \quad (\text{I.8})$$

où l'hamiltonien h_i à un électron s'écrit

$$h_i = -\frac{1}{2} \Delta_i + V_{ext}(\vec{r}) + V_i(\vec{r}) \quad (\text{I.9})$$

où :

$V_{ext}(r)$ représente à la fois le potentiel dû aux interactions noyaux-noyaux et celles des autres électrons-noyaux dans le système, et

$$V_i(\vec{r}) = \int d^3 \vec{r}' \frac{n_i(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} \quad (\text{I.10})$$

est le potentiel de Hartree pour le $i^{\text{ème}}$ électron qui remplace l'interaction électrostatique électrons-électrons avec tous les autres électrons.

La densité d'électrons $n_i(r)$ dans l'équation (I.10) est donnée par

$$n_i(\vec{r}) = \sum_{\substack{j=1 \\ (j \neq i)}}^{N_e} |\varphi_j(\vec{r})|^2 \quad (\text{I.11})$$

Où la somme est faite sur les N_e états monoélectroniques occupés.

En substituant les équations (I.9), (I.10) et (I.11) dans (I.8), on trouve les équations de Hartree pour un système monoélectronique :

$$\left(-\frac{1}{2} \Delta_i + V_{ext}(\vec{r}) \right) \varphi_i(\vec{r}) + \sum_{\substack{j=1 \\ (j \neq i)}}^{N_e} \int d^3 \vec{r}' \frac{|\varphi_j(\vec{r}')|^2}{|\vec{r}-\vec{r}'|} \varphi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \varphi_i(\vec{r}) \quad (\text{I.12})$$

Le potentiel de Hartree $V_i(r)$, donné par l'équation (I.10), qui détermine les fonctions d'ondes monoélectroniques $\varphi_i(r)$ est exprimé en terme de ces mêmes fonctions d'ondes selon l'équation de (I.11). C'est la raison pour laquelle cette approche est *appelée approximation du champ autocohérent*.

Mais, trouver une solution autocohérente avec la formulation de Hartree est une tâche très ardue, surtout si le nombre d'électrons N_e mis en jeu est très grand. Très souvent on suppose que la densité monoélectronique $n_i(r)$ est égale à la densité électronique totale $n(r)$, i.e.

$$n_i(\vec{r}) = n(\vec{r}) = \sum_{j=1}^{N_e} |\varphi_j(\vec{r})|^2 \quad (\text{I.13})$$

Ainsi, le potentiel subi par chaque électron est le même, mais on introduit une interaction de chaque électron avec lui-même, ce qui est incorrect surtout pour des systèmes localisés tels que les atomes [6].

II-5. Approximation de Hartree-Fock

En 1930 Fock a montré que les solutions de l'hamiltonien (I.9) violent le principe d'exclusion de Pauli car elles ne sont pas antisymétriques par rapport à l'échange de deux électrons quelconques [7]. L'antisymétrisation de la fonction d'onde électronique s'écrit, en permutant deux électrons par exemple :

$$\phi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_i, \dots, \vec{r}_j, \dots, \vec{r}_{N_e}) = -\phi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_j, \dots, \vec{r}_i, \dots, \vec{r}_{N_e}) \quad (\text{I.14})$$

Une telle description obéit donc au principe d'exclusion de Pauli qui impose à deux électrons de mêmes nombres quantiques de ne pouvoir occuper simultanément le même état quantique, ainsi qu'à l'indiscernabilité des électrons. Or, dans la formulation de Hartree de la fonction d'onde, cela n'est pas le cas, car l'électron i occupe précisément l'état i .

Hartree et Fock ont généralisé ce concept en montrant que le Principe de Pauli est respecté si l'on écrit la fonction d'onde sous la forme d'un « *déterminant de Slater* »

$$\phi(\vec{r}_1 \vec{\sigma}_1, \vec{r}_2 \vec{\sigma}_2, \dots, \vec{r}_{N_e} \vec{\sigma}_{N_e}) = \frac{1}{\sqrt{N_e!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(\vec{r}_1 \vec{\sigma}_1) & \varphi_1(\vec{r}_2 \vec{\sigma}_2) & \dots & \varphi_1(\vec{r}_{N_e} \vec{\sigma}_{N_e}) \\ \varphi_2(\vec{r}_1 \vec{\sigma}_1) & \varphi_2(\vec{r}_2 \vec{\sigma}_2) & \dots & \varphi_2(\vec{r}_{N_e} \vec{\sigma}_{N_e}) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \varphi_{N_e}(\vec{r}_1 \vec{\sigma}_1) & \varphi_{N_e}(\vec{r}_2 \vec{\sigma}_2) & \dots & \varphi_{N_e}(\vec{r}_{N_e} \vec{\sigma}_{N_e}) \end{vmatrix} \quad (\text{I.15})$$

Où $\vec{\sigma}_1$ représente le spin

La fonction ϕ donnée par l'équation (I.15) conduit aux équations de Hartree-Fock pour un système à une particule :

$$\left(-\frac{1}{2} \Delta_i + V_{ext}(\vec{r}) + \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^{N_e} \int d^3 \vec{r}' \frac{|\varphi_j(\vec{r}')|^2}{|\vec{r}-\vec{r}'|} \right) \varphi_i(\vec{r}) - \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^{N_e} \delta_{\sigma_i \sigma_j} \int d^3 \vec{r}' \frac{\varphi_j^*(\vec{r}') \cdot \varphi_i(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} \varphi_j(\vec{r}) = \varepsilon_i \varphi_i(\vec{r}) \quad (\text{I.16})$$

Ces équations de Hartree-Fock sont difficiles à résoudre quand le système étudié comporte un grand nombre d'électrons.

Les interactions électrons-électrons produisent des termes d'énergie supplémentaires en plus de ceux de l'*approximation de Hartree-Fock (AHF)*, qui sont appelés termes d'*énergie de corrélation* selon Wigner.

Toute une catégorie de méthodes, dites d'*interaction de configurations (CI, Configuration Interaction)* s'est construite sur cette base. Leur objectif est d'aboutir à une solution exacte de l'équation de Schrödinger. Malheureusement le nombre de configurations croît rapidement

avec le nombre d'électrons mis en jeu, ce qui limite la portée des calculs à de tous petits systèmes.

En principe l'*AHF* pose un problème du fait du caractère non local du potentiel *d'échange*. De plus, cette méthode ne tient pas compte des effets de corrélation entre électrons de spins antiparallèles [8].

II-6. Théorie de la fonctionnelle de la densité

La théorie de la fonctionnelle de la densité, DFT pour 'Density Functional Theory', est l'une des méthodes les plus largement utilisées dans les calculs *ab initio* de la structure d'atomes, de molécules, de cristaux et de surfaces. Une première approche a été proposée par Thomas et Fermi dans les années 1920. Un pas important a été franchi dans l'étude de la structure électronique avec la formulation de cette théorie par Hohenberg et Kohn.

II-7. Les théorèmes d'Hohenberg et de Kohn

La théorie de la fonctionnelle de la densité, introduite en 1964 par Hohenberg et Kohn, établit deux théorèmes importants [9] :

- Deux potentiels différents ne peuvent donner lieu à la même densité électronique. Autrement dit, la densité électronique détermine le potentiel externe à un constant près. Si on accepte cette remarque, il en découle aussi que la densité électronique détermine de façon unique l'hamiltonien (ainsi que l'énergie de l'état fondamental E_0). On peut donc écrire :

$$E[n] = F[n] + \int V_{\text{ion}}(\mathbf{r})n(\mathbf{r}) = F[n] + V_{\text{ion}}[n] \quad (\text{I.17})$$

- Le second théorème établit un principe variationnel. Pour n'importe quelle densité de test n_t , telle que $\int n_t(r)dr = N$, on a

$$E[n_t] \geq E_0$$

Ce théorème restreint l'utilisation de la DFT à l'étude de l'état fondamental (ground state, en anglais)[10].

II-8. L'approche de Kohn-Sham

L'approche proposée par Kohn et Sham en 1965 suite aux travaux de Hohenberg et Kohn peut être résumée par l'idée suivante [11] :

Le gaz électronique peut être décrit par des particules fictives sans interactions, représentées par des fonctions d'onde monoélectroniques $\phi_j(r)$, tel que le gaz de particules fictives présente

à l'état fondamental la même densité électronique, donc la même énergie $E[\rho]$ que le gaz électronique réel.

La théorie de Kohn-Sham est basée alors sur l'hypothèse qu'il est possible de reproduire la densité de l'état fondamental d'un système de N particules en interaction par un système auxiliaire constitué de particules indépendantes. Cette idée constitue la base des calculs ab initio par la théorie de la fonctionnelle de la densité.

Dans ce contexte, en considérant un gaz à N électrons, représenté par N particules fictives, les fonctions d'ondes $\phi_j(r)$ sont solutions des équations de Kohn-Sham

$$\forall j \in \{1; N\} [T_e(r) + V_{eff}(r)]\phi_j(r) = \varepsilon_j\phi_j(r) \quad (I.18)$$

La forme de Kohn Sham pour les équations de Schrödinger :

$$(\hat{H}_{KS} - \varepsilon_i)\phi_i(r) = 0 \quad (I.19)$$

Avec $T_e(r)$ l'opérateur énergie cinétique des particules fictives sans interaction et ε_j l'énergie de l'état $\phi_j(r)$. Les particules fictives subissent un potentiel effectif $V_{KS}(r)$, somme de trois potentiels :

$$V_{KS}(r) = V_{ext}(r) + V_{Hartree}(r) + V_{XC}(r) \quad (I.20)$$

Avec $V_{Hartree}(r)$ potentiel de Hartree, ou potentiel coulombien d'interaction classique entre les particules de gaz électronique et $V_{XC}(r)$ le potentiel d'échange-corrélation.

Ces deux termes s'expriment très simplement en fonction de la densité électronique

$$V_{Hartree}(r) = e^2 \int \frac{n(r')}{|r-r'|} d^3r' \quad (I.21)$$

$$V_{XC}(r) = \frac{\delta E_{XC}[n]}{\delta n(r)} \quad (I.22)$$

Les équations (I.20)-(I.22) sont connues sous le nom des équations de Kohn et Sham, avec la densité $n(r)$ et l'énergie totale E_{KS} résultantes. Ces équations sont indépendantes de toute approximation sur la fonctionnelle $E_{xc}[n]$, leur résolution permet d'obtenir les valeurs exactes de la densité et l'énergie de l'état fondamental du système interagissant, à condition que $E_{xc}[n]$ exacte soit connue [12].

II-9. Les différentes approximations de résolution des équations de Kohn-Sham

Le problème principal avec DFT est que les fonctionnels exacts pour l'échange et corrélation ne sont pas connus sauf pour le gaz d'électron libre. Cependant, les approximations existent et permettent le calcul de certaines quantités physiques.

II-9-1. Approximation locale de la densité LDA

L'approximation locale de la densité (Local Density Approximation, LDA) fut proposée par Kohn et Sham parallèlement à l'établissement de leur équation. Là encore, leur idée est d'exploiter un système de référence pour lequel des données exactes sont connues. A l'époque, de nombreux travaux s'étaient intéressés à l'étude du gaz homogène d'électron et avaient déterminé ses propriétés sur une large gamme de densités, dont notamment les énergies d'échange et de corrélation. C'est donc naturellement sur ce modèle que la LDA s'appuie. L'idée de base est qu'il est possible d'estimer l'énergie d'échange-corrélation d'un système inhomogène en utilisant, sur des portions infinitésimale, les résultats d'un gaz homogène d'électrons de densité égale à la densité locale du système réel. Le principe de la LDA : en chaque point du système, l'énergie d'échange-corrélation par particule pour le gaz homogène d'électrons, est pondérée par la probabilité que l'électron se trouve effectivement en r . La somme de toutes les contributions ponctuelles permet d'obtenir l'énergie d'échange-corrélation selon l'équation :

$$E_{xc} = \int \varepsilon_{xc} n(r) (n(r)) dr \quad (I.23)$$

Où $\varepsilon_{xc} n(r)$ est l'énergie d'échange-corrélation par électron dans un gaz d'électron homogène de densité $n(r)$. La dérivation de cette fonctionnelle fournit le potentiel d'échange-corrélation utilisé dans l'équation (I.22)

$$V_{xc}(r) = \frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta n(r)} = \varepsilon_{xc}(n(r)) + n(r) \left. \frac{d\varepsilon_{xc}(n)}{dn} \right|_{n=n(r)} \quad (I.24)$$

Cette énergie d'échange-corrélation pour des gaz d'électrons homogènes a pu être calculée à l'aide de techniques Monte Carlo, techniques fournissant des résultats quasiment exacts. Grâce à ces informations, des modèles de paramétrisation de la fonctionnelle LDA [13].

II-9-2. Approximations de gradient généralisé (GGA)

Un autre type de fonctionnelle permet de mieux tenir compte de la variation spatiale de la densité électronique : l'approximation du gradient généralisé (GGA). Ces fonctionnelles sont une extension de la LDA, où l'on ajoute une dépendance au gradient de la densité au terme d'échange-corrélation :

$$E_{xc}^{GGA}[n] = \int d^3r \varepsilon_{xc}(n(\vec{r}), \vec{\nabla}n(\vec{r})) \quad (I.25)$$

Ceci permet de tenir compte de la variation de la densité et n'est donc plus une approximation purement locale. Une de ces fonctionnelles est la PBE (Perdew, Burke et Ernzerhof). Cette fonctionnelle est conçue pour ressembler le plus possible à la LDA lorsque la densité varie lentement et y être identique pour une densité dont le gradient est nul. Elle est également conçue pour davantage tenir compte de la non-localité de la densité dont le gradient est plus élevé [14].

II-10. Théorie des perturbations en DFT

Toutes les propriétés physiques d'un système (un cristal dans notre cas) représentent la réponse du système à une perturbation externe (déplacement atomique, champ électrique, déformation,..), alors ces propriétés ne sont que le changement que subit l'énergie total du système perturbé. Elles sont directement liées aux dérivées de l'énergie totale par rapport à une (ou plusieurs) perturbation(s) [15].

Le point de départ est le calcul DFT de l'état d'équilibre avec la maille élémentaire, appelé E_{eq} . Les modifications de la densité électronique et du potentiel suite à un déplacement arbitraire infiniment petit des atomes sont obtenues grâce à la théorie des perturbations appliquée à partir de cet état fondamental.

L'application de la théorie des perturbations sur l'équation de Schrödinger nous donne le 1^{er} ordre suivant :

$$(H_{KS} - \varepsilon_i)|\Delta\psi_i\rangle = -(\Delta V_{KS} - \Delta\varepsilon_i)|\psi_i\rangle \quad (I.26)$$

Les quantités précédées d'un Δ sont ce qu'on appelle les réponses linéaires du système à la perturbation phononique. La réponse s'exprime par :

$$\Delta n(r) = \Re(\sum_i \psi_i^*(r)\Delta\psi_i(r)) \quad (I.27)$$

Et enfin celle du potentiel avec :

$$\Delta V_{KS}(r) = \Delta V(r) + e^2 \int \frac{\Delta n(r')}{|r-r'|} dr' + \left. \frac{dV_{xc}(n)}{dn} \right|_{n=n(r)} \cdot \Delta n(r) \quad (I.28)$$

Lors du déplacement d'un atome dans une direction, on peut s'imaginer aisément que le potentiel externe du système, V_{ion} , sera modifié (cette modification tient compte du vecteur q de la perturbation), de même que la densité électronique qui constituait le cortège de cet ion. Ces modifications sont elles-mêmes à prendre en compte pour calculer la densité électronique "finale". On constate que cela forme une boucle auto-cohérente, comme pour la résolution des équations de Kohn-Sham ou d'Hartree. L'ensemble d'équations ci-dessus (I.26), (I.27), (I.28) doit donc être résolu de la même manière, c'est à dire par itération jusqu'à convergence.

Dans le cas de ces calculs DFPT, le paramètre de convergence testé est en général la deuxième dérivée de l'énergie totale (2DTE), c'est à dire, grosso modo, les coefficients qui constituent la matrice dynamique. Mais comment obtenir la 2DTE ? Revenons-en aux ensembles d'équations autocohérentes (I.26), (I.27), (I.28). Après un cycle d'itération, il est possible de calculer cette 2DTE à partir de la réponse linéaire de la densité. Cette opération se fait grâce au théorème d'Hellman-Feynman qui peut se dériver de la façon suivante

$$\frac{\partial^2 E}{\partial \lambda_i \partial \lambda_j} = \int \frac{\partial^2 V_\lambda(r)}{\partial \lambda_i \partial \lambda_j} n_\lambda(r) dr + \int \frac{\partial n_\lambda(r)}{\partial \lambda_i} \frac{\partial V_\lambda(r)}{\partial \lambda_j} dr \quad (I.29)$$

Avec λ_i symbolisant la position d'un atome de la maille dans une direction i .

$V(r)$ est le potentiel de l'interaction électrons-noyaux.

Toutes les composantes de l'équation (I.29) pour calculer la 2DTE sont donc connues. Les itérations prennent fin lorsque la valeur de la 2DTE obtenue est quasiment identique à celle du cycle précédent.

La DFPT est notamment implémentée dans le code ABINIT. Les quantités de base que ce code calcule sont les réponses linéaires de la fonction d'onde et de la densité, autrement dit les dérivées de 1er ordre des grandeurs ($=\Delta\psi, \Delta n$) suite au déplacement d'un atome dans une direction. Grâce à l'équation (I.29), la 2DTE peut être calculée.

Ces opérations sont répétées pour tout un ensemble de déplacements unitaires $\{\Delta\lambda_i\}$ (le *set* de ces déplacements est réduit de façon "optimale" grâce aux symétries du système ; dans l'absolu, il y a $3n$ déplacements unitaires possibles). Grâce à toutes les 2DTE, le code calcule ensuite la matrice dynamique au point q . En diagonalisant cette matrice, il peut en déduire les différents modes de phonons et leurs fréquences en q .

Cette séquence est à son tour répétée le long d'une grille de points \mathbf{q} . Une fois cette grille remplie, il est possible d'estimer les matrices dynamiques pour des points \mathbf{q} arbitraires sur toute la zone de Brillouin grâce à une interpolation de Fourier. On peut alors calculer la dispersion de phonons. Le processus complet de calcul des phonons par ABINIT est illustré dans la figure II.1 [10]:

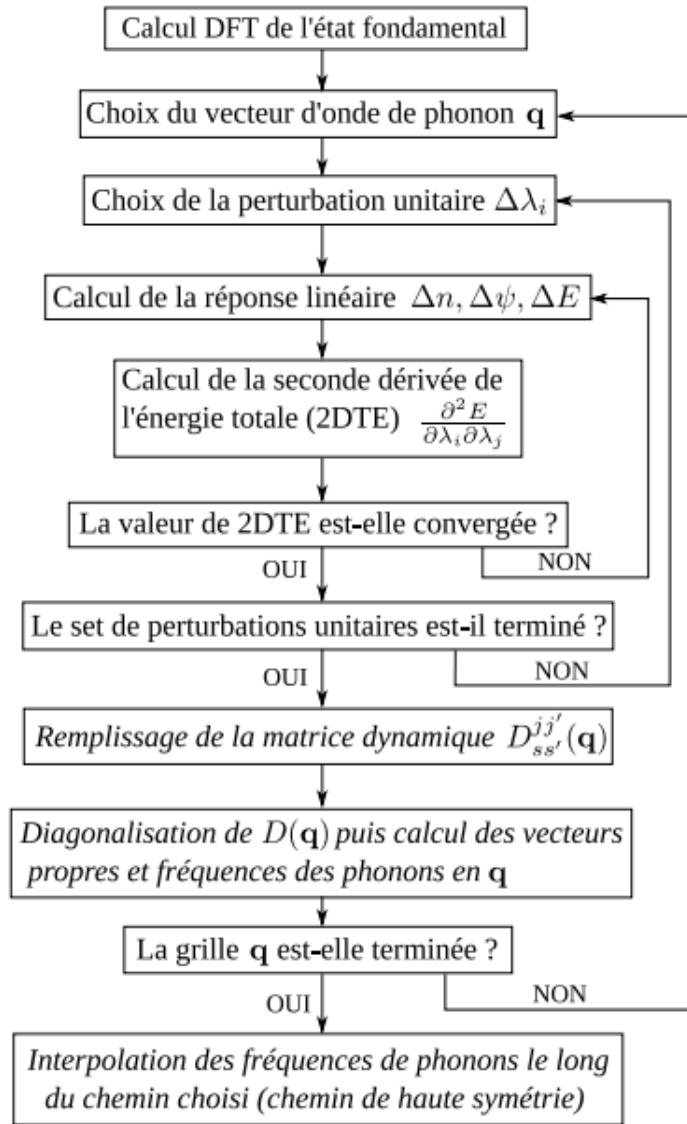


Figure II.1 : Illustration du calcul de la dispersion des phonons par DFPT

Références

- [1] Schrödinger, Erwin. "An undulatory theory of the mechanics of atoms and molecules." *Physical Review* 28.6 (1926): 1049.
- [2] LEBGA.N.(2011). Thèse de Doctorat. Propriétés structurales, élastiques et optiques de semi-conducteurs à grand gap : Les composés B-V, les alliages $Zn_xCd_{1-x}Se$ et $ZnSe_{1-x}Tex$, le β -SiC. Université de Sétif.
- [3] Handy, Nicholas C., and Aaron M. Lee. "The adiabatic approximation." *Chemical physics letters* 252.5 (1996): 425-430.
- [4] NOUIS. (2012). Thèse de Magister. ETUDE AB-INITIO DES PROPRIETES STRUCTURALES ET ELECTRONIQUES DES COMPOSES $NaZnX$ (X=P, As et Sb). Université de Batna
- [5] Hartree, Douglas R. "The wave mechanics of an atom with a non-Coulomb central field. Part II. Some results and discussion." *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*. Vol. 24. No. 01. Cambridge University Press, 1928.
- [6] Hartree, Douglas R. "The wave mechanics of an atom with a non-Coulomb central field. Part II. Some results and discussion." *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*. Vol. 24. No. 01. Cambridge University Press, 1928.
- [7] Fock, V. "Näherungsmethode zur Lösung des quantenmechanischen Mehrkörperproblems." *Zeitschrift für Physik* 61.1-2 (1930): 126-148.
- [8] I. MEDJAOUI. (2010). Thèse de Magister. Etude du premier principe de la phase de Laves de l'alliage $CaLi_{2-x}Mgx$. Université de Tlemcen.
- [9] Hohenberg, Pierre, and Walter Kohn. "Inhomogeneous electron gas." *Physical review* 136.3B (1964): B864.
- [10] Adrien Allard. (2011). Thèse de Doctorat. Étude ab-initio des phonons du graphène sur substrats Métalliques. UNIVERSITÉ DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES DE LILLE
- [11] W. Kohn, L. J. Sham. *Phys. Rev* 140, (4A) (1965) 1133.
- [12] S.MEZIANE. (2014). Thèse de Doctorat. Etude ab-initio des chalcogénures de métaux de transition $IVBX_2$ ou VBX_2 (X = S, Se ou Te). Université de Tlemcen.

[13] Marco Gffinet. (2006). ETUDE AB-INITIO D'OXYDES MULTIFERROÏQUES : APPLICATION AU BiFeO₃

[14] Merlin Delaval-Lebel. (2013). Étude DFT+U des phases structurales du La₂CUO₄. Université de Montréal.

[15] B .LAGOUN. Thèse de Doctorat. CALCUL ab-initio DES PROPRIÉTÉS P HYSIQUES DE QUELQUES NOUVEAUX MATERIAUX POTENTIELS POUR L'OPTIQUE NON LINEAIRE QUADRATIQUE.

CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSIONS

III-1. Introduction

Dans le but d'explorer les propriétés structurales, électroniques, élastiques et vibrationnelles du composé supraconducteur BaFe_2As_2 , on a utilisé une méthode de calculs ab-initio, Tous ces calculs ont été réalisés avec le logiciel source libre ABINIT [1], développé à l'Université Catholique de Louvain-la-Neuve, qui est un code DFT utilisant le formalisme des pseudopotentiels pour la description des électrons de cœur. Tous ces calculs utilisent le potentiel d'échange-corrélation GGA paramétrées par Perdew, Burke et Enzerhof (PBE) [2]. Le code emploie une approche variationnelle pour trouver le minimum d'énergie, comme nous l'avons mentionné précédemment (chap II) : il converge vers la solution ayant un minimum d'énergie. Avoir une précision infinie sur l'état fondamental demanderait une infinité d'énergie de coupure ainsi qu'une grille de points-K non-discrète.

Comme nous ne pouvons pas remplir ces conditions, il importe d'avoir une idée de notre niveau de convergence par rapport à l'énergie véritable de l'état fondamental. Ceci nous permet d'avoir une idée de la précision de nos résultats.

III.2 Étude de convergence

Puisque l'on étudie ici des différences d'énergie assez petites, il devient important de faire les calculs avec une base suffisamment grande afin que l'erreur numérique due au choix de la base soit plus petite que la différence d'énergie calculée (les variations numériques). Les trois paramètres à ajuster pour améliorer la convergence sont l'énergie de coupure et la largeur de la grille des points-k et le nombre de niveaux d'énergies inoccupés (bande de conduction) en considérant le temps de calcul et la capacité de l'outil informatique. Une énergie de coupure plus élevée permet de prendre en compte un plus grand nombre d'ondes planes dans la base et ainsi mieux décrire les fonctions d'onde. Puisqu'une grille des points-k plus fine décrit un plus grand nombre d'états dans la première zone de Brillouin, elle permet un meilleur échantillonnage de la dispersion des bandes. Et enfin lorsque notre matériau est un composé qui a caractère métallique (conducteur), un nombre de niveaux d'énergie élevé (bandes de conduction) permet de considérer les niveaux d'énergies inoccupés et une meilleure description du niveau de fermi.

III.2.1 Convergence de l'énergie de coupure (E_{cut})

Pour obtenir la bonne valeur de l'énergie de coupure E_{cut} assurant la convergence de l'énergie totale du système avec plus de précision, on varie l'énergie (E_{cut}) allant de 30 à 70

Ha, pour les deux structures et pour chacune de ces valeurs, on a calculé les énergies totale et ses variations, les résultats sont présentés dans les tableaux III.1et III.2, et sont illustrés dans les courbes de variation de l'énergie totale en fonction l'énergie Ecut

Tableau III.1 : L'étude de convergence de Etot en fonction de Ecut (nkpt=42) dans la phase tétragonale.

Ecut (Ha)	Etot (Ha)	$\Delta E_{tot}/E_{tot}$
30	-296,2352772	4,75E-03
40	-297,3807182	8,99E-04
50	-297,6201742	9,44984E-05
55	-297,641477	2,29277E-05
60	-297,6470447	4,22216E-06
65	-297,6481576	4,83154E-07
70	-297,6483014	0

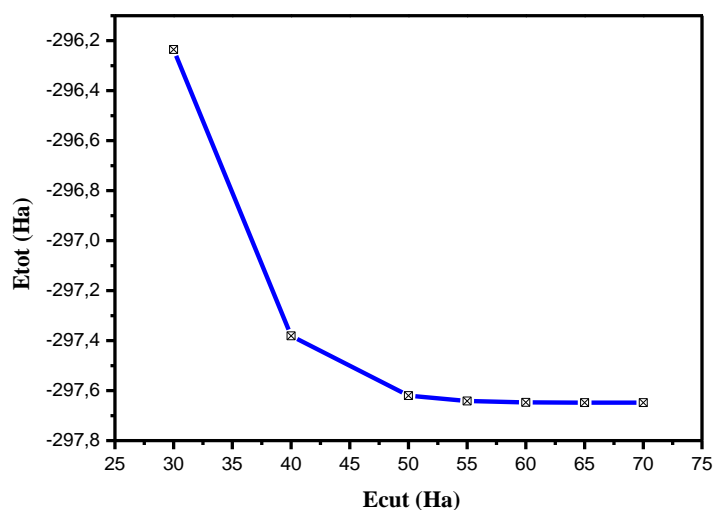


Figure III.1 : l'énergie totale en fonction d'énergie de coupure (Ecut) du composé BaFe₂As₂ dans la phase tétragonale.

Tableau III.2 : L'étude de convergence de E_{tot} en fonction de E_{cut} ($nkpt=32$) dans la phase orthorhombique.

E_{cut} (Ha)	E_{tot} (Ha)	$\Delta E_{tot}/E_{tot}$
30	-296,2368935	0,004746443
40	-297,3820007	0,000899279
50	-297,6215473	9,4485E-05
55	-297,642845	2,29321E-05
60	-297,6484139	4,22262E-06
65	-297,6495234	4,94877E-07
70	-297,6496707	0

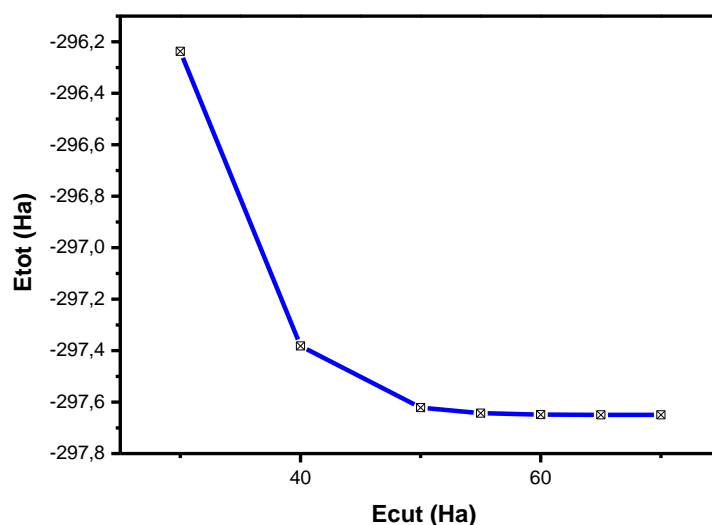


Figure III.2 : l'énergie totale en fonction d'énergie de coupure (E_{cut}) du composé $BaFe_2As_2$ dans la phase orthorhombique.

D'après les variations d'énergies indiquées dans les tableaux III.1 et III.2, on peut choisir l'énergie de coupure $E_{cut}=65$ Ha (tétragonale) et $E_{cut}=55$ Ha (orthorhombique) car les variations de ses énergies sont de l'ordre 10^{-7} et 10^{-5} respectivement.

III.2.2 Etude de convergence de nombre des points k ($nkpt$)

Après avoir fixé la valeur de E_{cut} , Nous procédons à l'échantillonnage de la zone de Brillouin IBZ. Nous suivons la même procédure de convergence que celle précédente pour déterminer le nombre de points k dans la première zone de Brillouin :

Les valeurs du nombre de points k ($nkpt$) sont variées de (4 4 4) à (10 10 10) pour les deux structures. Pour chacune de ces valeurs, nous calculons, ainsi l'énergie totale et nous traçons la

CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSIONS

courbe de variation de l'énergie totale en fonction des valeurs du nombre des points K. Les tableaux III.3 et III.4 présentent les résultats et ils sont illustrées dans les figures III.3 et III.4

Tableau III.3 :L'étude de convergence de Etot en fonction de nkpt (Ecut=65) dans la phase tétragonale.

grille	Nkpt	Etot	$\Delta E_{tot}/E_{tot}$
4 4 4	15	-297,6483818	8,79754E-07
5 5 5	27	-297,6481558	1,63885E-06
6 6 6	42	-297,6485117	4,43174E-07
8 8 8	90	-297,6485478	3,22125E-07
10 10 10	165	-297,6486436	0

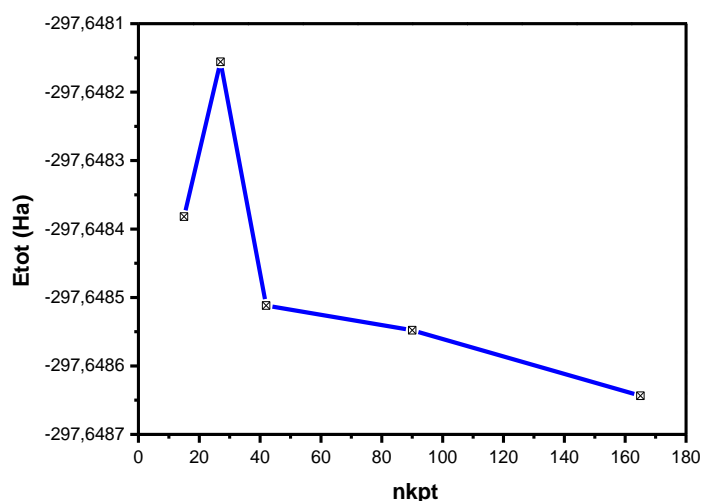


Figure III.3 : L'énergie totale en fonction de nkpt du composé BaFe₂As₂ dans le système tétragonale.

Tableau III.4 :L'étude de convergence de Etot en fonction de nkpt (Ecut=55) dans la phase orthorhombique.

Grille	nkpt	Etot	$\Delta E_{tot}/E_{tot}$
4 4 4	32	-297,642845	-9,7365E-08
5 5 5	63	-297,6429236	-3,6144E-07
6 6 6	108	-297,6429235	-3,61272E-07
8 8 8	256	-297,642866	-1,68054E-07
10 10 10	500	-297,642816	0

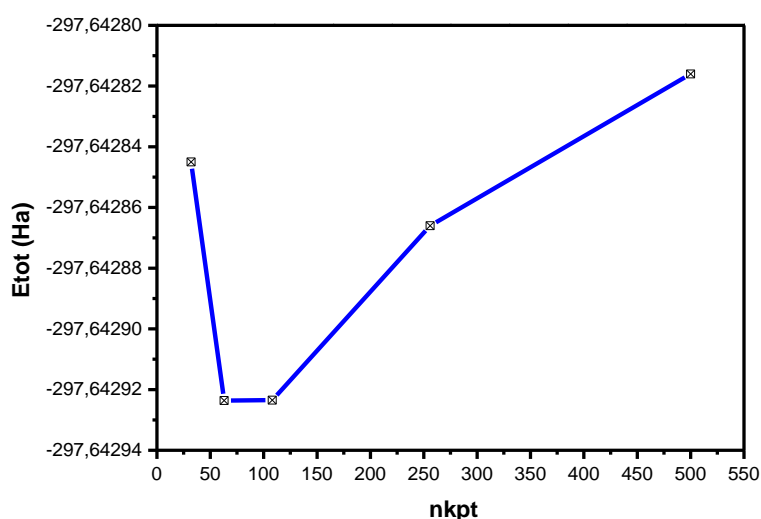


Figure III.4 : L'énergie totale en fonction de nkpt du composé BaFe₂As₂ dans le système orthorhombique.

D'après les variations d'énergies indiquées dans les tableaux III.1 et III.2, on peut choisir la grille 6 6 6 (tétraгонаle) et la grille 4 4 4 (orthorhombique) car les variations de ses énergies sont de l'ordre 10^{-7} et 10^{-8} respectivement.

III.2.3 Convergence de nband

Pour effectuer cette étude, on varie le nombre de niveaux d'énergies nband allant de 30 à 45 pour les deux structures et pour chacune de ces valeurs, on a calculé les énergies totale et ses variations, les résultats sont présentés dans les tableaux III.5 et III.6, et sont illustrés dans les courbes de variation de l'énergie totale en fonction de nband.

Tableau III.5 : L'étude de convergence de Etot en fonction de nband (Ecut=65 Ha, nkpt=42) dans la phase tétraгонаle.

Nband	Etot	$\Delta E_{tot}/E_{tot}$
30	-297,7080521	3,96026E-08
35	-297,7080638	1,3436E-10
40	-297,7080639	0
45	-297,7080639	0

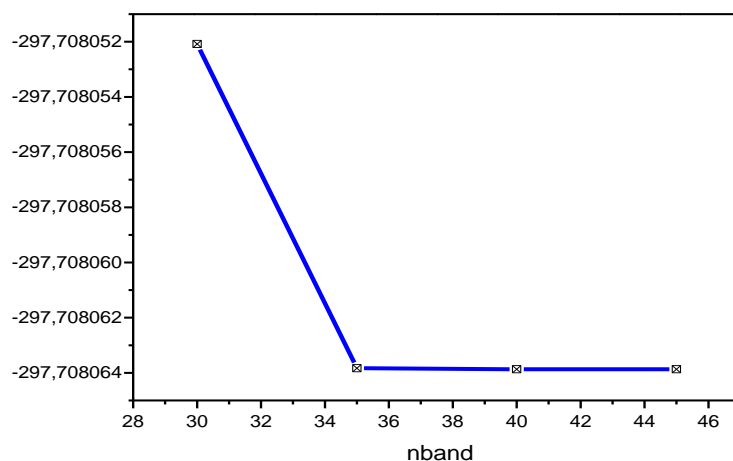


Figure III.5 : L'énergie totale en fonction de nkpt du composé BaFe₂As₂ dans la phase tétragonale.

Tableau III.6 : L'étude de convergence de Etot en fonction de nband (Ecut=55 Ha, nkpt=32) dans la phase orthorhombique.

Nband	Etot	$\Delta E_{tot}/E_{tot}$
30	-297,7013402	2,76982E-08
35	-297,7013484	5,03703E-13
40	-297,7013484	3,35865E-13
45	-297,7013484	0

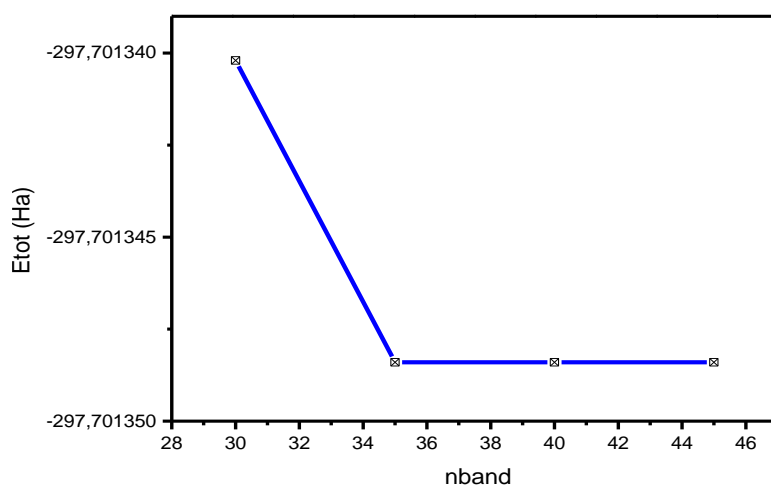


Figure III.6 : L'énergie totale en fonction de nband du composé BaFe₂As₂ dans la phase orthorhombique.

D'après ces résultats, on remarque que le nombre de nband dans les deux structures qui correspondent à l'énergie de convergence est égal à 40 puisque la variation de l'énergie est nulle pour le système tétragonale et est de l'ordre de 10^{-13} pour le système orthorhombique.

III-3. Les propriétés structurales du BaFe_2As_2

Pour calculer les paramètres de mailles à l'équilibre thermodynamique, nous avons utilisé la méthode d'optimisation structurale basée sur la technique de minimisation de Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno (BFGS) [3], avec comme point de départ les structures expérimentales, de manière à pouvoir comparer avec la littérature et pour mieux comprendre cette structure. Puis nous avons fait relaxer notre matériau (changements des grandeurs des paramètres de maille en respectant le principe de minimisation des forces d'Hellmann Feynman qui utilise l'algorithme du gradient conjugué et déplacements des positions atomiques). A partir de la structure optimisée on peut calculer les différentes propriétés (électronique, élastique et vibrationnelle).

Les paramètres de maille obtenues pour les deux structures tétragonale et orthorhombique sont reportées dans les tableaux III.7 et III.8 respectivement avec les valeurs expérimentales et calculés dans d'autres travaux.

Tableau III.7 : Les résultats d'optimisation structurale de composé BaFe_2As_2 (tétragonale) en Å.

	<i>a</i>	<i>c</i>	<i>V</i>	$\Delta V/V$
Exp ^a	3.961	13.02	204.27	0%
Nos calculs	3.928	12.914	199.25	2.45%
Cal ^b	3.944	12.47	193.97	5.04%
Cal ^c	3.9553	12.6849	198.44	2.85%

^a référence [4].

^b référence [5].

^c référence [6].

Tableau III.8 : Les résultats d'optimisation structurale de composé BaFe₂As₂ (orthorhombique) en Å.

	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>V</i>	$\Delta V/V$
Exp ^a	5.613	5.574	12.959	405.44	0%
Nos calculs	5.578	5.539	12.878	397.88	1.86%
Cal ^b	5.602	5.599	12.630	396.14	2.3%

^a référence [4].

^b référence [6].

D'après les tableaux III.7 et III.8, Les valeurs de paramètres de maille sont en très bon accord avec les valeurs expérimentales car on a un écart relatif de volume par rapport le volume expérimentale d'environ 2.45% et 1.86% pour les phases tétragonale et orthorhombique respectivement. On remarque que nos résultats sont mieux comparant ceux calculés par E. Akturk et al. [5] et H. Schober et al. [6] qui ont utilisé la méthode des pseudopotentiels et la méthode PAW respectivement avec la fonctionnelle d'échange et corrélation : GGA (PBE).

III-4. Les propriétés électroniques

Le but principal est de connaître la nature des liaisons entre les atomes et la compréhension de la structure électronique d'un matériau par l'étude de la structure de bande électronique et la densité d'état partielle PDOS et totale TDOS qui fournissent des informations importantes pour la caractérisation électroniques d'un matériau.

Par les structures de bandes illustrées aux figures III.7 et III.8, nous nous rendons compte que le BaFe₂As₂ dans les deux phases est un métal grâce aux croisements des bandes avec le niveau de Fermi.

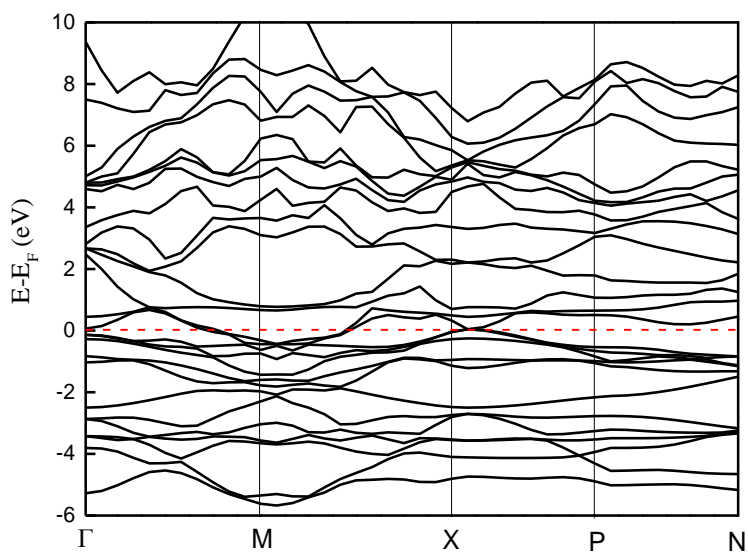


Figure III.7 : Structure des bandes d'énergie de BaFe_2As_2 dans la phase tétragonale calculée suivant les points de haute symétrie Γ (0, 0, 0), M (0.5, 0.5, -0.5), X (0, 0, 0.5), P (0.25, 0.25, 0.25), N (0, 0.5, 0).

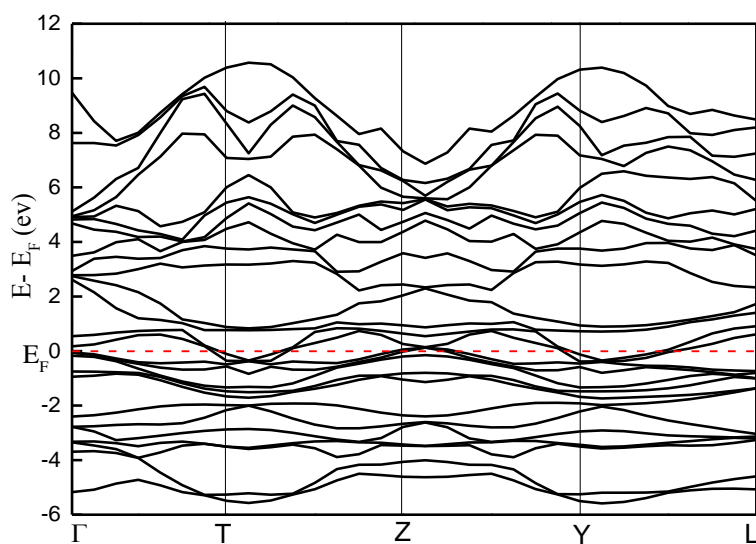


Figure III.8 : Structure des bandes d'énergie de BaFe_2As_2 dans la phase orthorhombique calculée suivant les points de haute symétrie Γ (0, 0, 0), T (0, 0.5, 0.5), Z (0.5, 0.5, 0), Y (0.5, 0, 0.5), L (0.5, 0.5, 0.5).

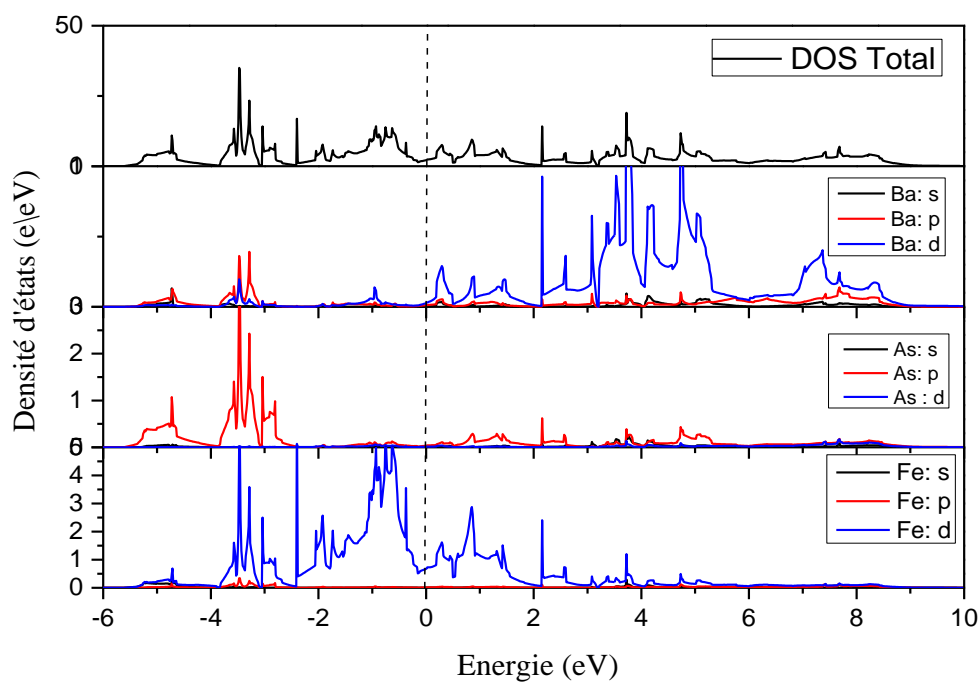


Figure III.9 : Les densités des états : totale et partielles de BaFe₂As₂ (phase tétragonale).

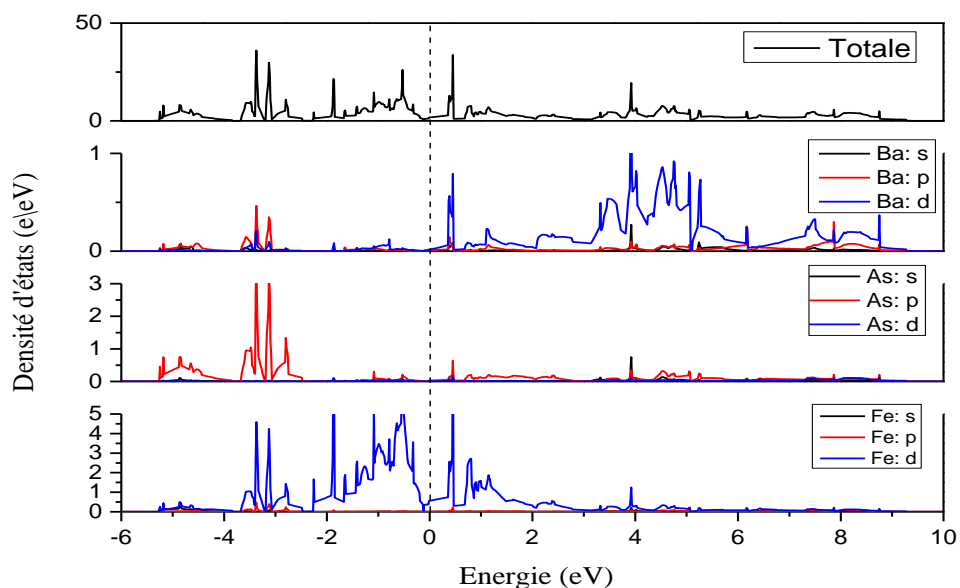


Figure III.10 : Les densités des états : totale et partielles de BaFe₂As₂ (phase orthorhombique).

En analysant la structure de bandes et la densité d'états pour les deux phases tétragonale et orthorhombique, on peut remarquer que les états de valences sont divisés en trois régions et les états de conduction sont divisés aussi en trois régions.

- *Les états de valences :*

- La 1^{ère} région qui se situe dans l'intervalle [-6, -4] eV : qui sont due aux états suivants 4p de l'As, 6p du Ba et 3d du Fe (la distribution des états de 3d-Fe est faible dans la phase tétragonale), tous ces états sont responsables de la forte liaison.
- La 2^{ème} région de l'intervalle [-4, -2.5] eV : est composés par les états 6p et 5d de Ba, 4p de As et 3d de Fe avec une faible contribution des états de 3p de Fe), cette région est responsable de l'interaction faible ou la langue liaison.
- La 3^{ème} région de l'intervalle [-2.5, 0] eV au voisinage de niveau de fermi : cette partie est dominée principalement par les états 3d de Fe et partiellement par les états 5d de Ba, qui sont responsable à la liaison covalente.

- *Les états de conduction :*

- La 1^{ère} région de l'intervalle [0, 2] eV au-dessus de niveau de Fermi se constitue essentiellement des états 5d de Ba et 3d du Fe et partiellement des états 4p de As, qui sont responsable à la liaison métallique
- La 2^{ème} région de l'intervalle [2, 4] eV est formée essentiellement des états 5d de Ba et partiellement des états 3d de Fe.
- La 3^{ème} région de l'intervalle [4, 9] eV est caractérisée par les états 5d de Ba.

Les résultats obtenus pour les densités d'états et la structure de bande sont en accord avec les résultats obtenus dans les travaux théoriques précédents [7, 5].

III-5. Les propriétés élastiques

Le calcul des constantes élastiques C_{ij} , nous permet de déduire les modules élastiques (compression, module de Young, cisaillements,) ainsi le coefficient de poisson et l'anisotropie.

Dans un premier temps, il faut déterminer les constants élastiques indépendants en utilisant la DFPT implémentée dans ABINIT, pour les deux systèmes ces constants sont répartis dans les tenseurs suivants [8] :

$$C_{(\alpha\beta)} = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ C_{13} & C_{13} & C_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{66} \end{pmatrix} \quad (\text{III.1})$$

Tétragonale (Contient 6 constantes indépendantes).

$$C_{(\alpha\beta)} = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ C_{21} & C_{22} & C_{23} & 0 & 0 & 0 \\ C_{31} & C_{32} & C_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{55} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{66} \end{pmatrix} \quad (\text{III.2})$$

Orthorhombique (Contient 9 constantes indépendantes).

Les conditions de stabilités mécaniques suivantes de notre composé sont [8]

- Tétragonale

$$C_{11} > 0, C_{33} > 0, C_{44} > 0, C_{66} > 0, (C_{11} - C_{12}) > 0, (C_{11} + C_{33} - 2C_{13}) > 0, \quad (\text{III.3})$$

$$[2(C_{11} + C_{12}) + C_{33} + 4 C_{13}] > 0$$

- Orthorhombique

$$C_{11} + C_{12} > 2C_{11}, C_{22} + C_{33} > 2C_{23}, C_{11} + C_{33} > 2C_{13}, C_{ii} > 0 (i= 1 \text{ à } 6), \quad (\text{III.4})$$

$$C_{11} + C_{22} + C_{33} + 2C_{12} + 2C_{23} + 2C_{13} > 0$$

Les résultats de calcul obtenus sont rapportés aux tableaux III.9 et III.10 :

Tableau III.9 : Les constants élastiques calculés de composé BaFe2As2 à la phase tétragonale (GPa).

C ₁₁	C ₁₂	C ₁₃	C ₃₃	C ₄₄	C ₆₆
181.07129	49.05503	74.97044	149.33328	61.83805	59.36371

CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSIONS

Tableau III.10 : Les constants élastiques calculés de composé BaFe2As2 à la phase orthorhombique (GPa).

C_{11}	C_{12}	C_{13}	C_{21}	C_{22}	C_{23}	C_{31}	C_{32}	C_{33}	C_{44}	C_{55}	C_{66}
172,4	55,68	75,54	55,68	176,8	76,68	75,54	75,54	149,2	63,34	61,41	65,69

On remarque que les conditions de stabilité mécanique sont vérifiées pour les deux systèmes. Maintenant on peut calculer les différentes propriétés mécaniques.

Le C_{11} est plus important que le C_{33} , ce qui indique que la compressibilité le long des axes a et b est plus dur que la compressibilité le long l'axe c donc on conclut que les liaisons selon les axes a et b sont très forte, et d'autre part on a les C_{44} , C_{55} (de l'orthorhombique) et C_{66} sont presque égaux, donc le cisaillement selon les trois axes est similaire.

Pour calculer les modules de rigidité B et de cisaillement G on va utiliser les deux approximations de Voigt et Reuss puis on prend la moyenne entre ces deux approximations (approximation de Hill).

-Pour la symétrie Tétraogonale on a les formules qui nous permettent de calculer le module de cisaillement ainsi que le module de rigidité données par les relations suivantes [8] :

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

Ainsi le module de rigidité est :

$$\begin{cases} B_V = \frac{(C_{11} + C_{12})C_{33} - 2C_{13}^2}{C_{11} + C_{12} + 2C_{33} - 4C_{13}} \\ B_R = \frac{1}{(2S_{11} + S_{33}) + 2(2S_{13} + S_{12})} \end{cases} \quad \text{(III.6)}$$

- Pour la symétrie orthorhombique les formules qui nous permettent de calculer le module de cisaillement et de rigidité sont données par les relations suivantes :

$$\begin{cases} G_R = \frac{15}{4(S_{11}+S_{22}+S_{33}-S_{12}-S_{23}-S_{13})+3(S_{44}+S_{55}+S_{66})} \\ G_V = \frac{C_{11}+C_{22}+C_{33}-C_{12}-C_{23}-C_{13} + C_{44}+C_{55}+C_{66}}{15} \end{cases} \quad (III.7)$$

$$\begin{cases} B_R = \frac{1}{(S_{11}+S_{22}+S_{33})+2(S_{12}+S_{23}+S_{13})} \\ B_V = \frac{C_{11}+C_{22}+C_{33}+2(C_{12}+C_{23}+C_{13})}{9} \end{cases} \quad (III.8)$$

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

$$\begin{cases} Y = \frac{9BG}{(3B+G)} \\ \sigma = \frac{3B/2-G}{3B+G} \end{cases} \quad (III.9)$$

Les résultats obtenus pour ces propriétés sont groupées sur les tableaux III.11 et III.2 :

Tableau III.11 : Le module de compression B , le module de cisaillement G , le module de Young Y (GPa), le coefficient de Poisson σ et le rapport B/G (phase tétragonale).

	B	G	Y	σ	B/G
Voigt	101,01	57,44	144,86	0,26	1,76
Reuss	101,01	57,48	144,95	0,26	1,76
Hill	101,01	57,46	144,91	0,26	1,76

Tableau III.12 : Le module de compression B , le module de cisaillement G , le module de Young Y (GPa), le coefficient de Poisson σ et le rapport B/G . (phase orthorhombique).

	B	G	Y	σ	B/G
Voigt	101,60	57,47	145,07	0,26	1,76
Reuss	101,57	55,04	139,86	0,27	1,84
Hill	101,59	56,25	142,46	0,26	1,80

On remarque que les résultats pour les deux phases sont approximés parce que les distances interatomiques entre les deux plus proches voisins sont égales dans les deux phases :

$$d_{As-Fe} = 2.40\text{\AA}.$$

Il est généralement noté que les matériaux covalents ont des valeurs du coefficient de poisson σ plus petite que 0.1 et pour les matériaux ioniques σ est de l'ordre de 0.25, tandis que pour les matériaux métalliques σ typiquement proches de 0,33 [9]. Dans notre cas pour le composé BaFe₂As₂ dans ses deux phases le coefficient de poisson est égale 0.26, suggère un caractère ionique.

Pour classifier les composés comme des matériaux fragiles où ductiles, on a calculé le rapport B/G, avec la valeur critique qui sépare les comportements ductile/ fragile égale à 1.75 (fragile <1.75<ductile) Donc on remarque que la valeur de B/G est de 1.76 et 1.80 [10], alors le composé BaFe₂As₂ est ductile dans les deux phases.

Nos résultats sont globalement très proches de ceux obtenus par Ivanovskii et al [10] pour le composé pnicture de fer LaOFeAs.

- ***L'anisotropie élastique***

L'anisotropie élastique présente la dépendance des propriétés mécaniques d'un matériau avec les différentes directions cristallographiques des matériaux.

Les formules nécessaires pour calculer l'anisotropie élastique sont [12] :

- Structure tétragonale :

$$\frac{1}{B} = \beta = (S_{11} + S_{12} + S_{13}) - (S_{11} + S_{12} - S_{13} - S_{33})l_3^2 \quad (\text{III.10})$$

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

- Structure orthorhombique :

$$\frac{1}{B} = \beta = (S_{11} + S_{12} + S_{13})l_1^2 + (S_{12} + S_{22} + S_{33})l_2^2 + (S_{13} + S_{23} + S_{33})l_3^2 \quad (\text{III.12})$$

$$\frac{1}{Y} = l_1^4 S_{11} + 2l_1^2 l_2^2 S_{12} + 2l_1^2 l_3^2 S_{13} + l_2^4 S_{22} + 2l_2^2 l_3^2 S_{23} + l_3^4 S_{33} + l_2^2 l_3^2 S_{44} + l_1^2 l_3^2 S_{55} + l_1^2 l_2^2 S_{66} \quad (\text{III.13})$$

Les cosinus directions sont :

$$l_1 = \sin \theta \cos \varphi$$

$$l_2 = \sin \theta \sin \varphi \quad (\text{III.14})$$

$$l_3 = \cos \theta$$

Les modules de compression B et le module d'Young en fonction de cosinus directions sont

$$\begin{cases} B_x = B \cdot l_1 \\ B_y = B \cdot l_2 \\ B_z = B \cdot l_3 \end{cases} \quad \begin{cases} E_x = E \cdot l_1 \\ E_y = E \cdot l_2 \\ E_z = E \cdot l_3 \end{cases} \quad 15$$

Dans une représentation 3D, un matériau isotrope est présenté par une forme sphérique, et l'écart par rapport la sphère indique le degré d'anisotropie.

Dans notre cas, les résultats de calcul de module d'Young et le module de compression à partir des équations (III.10, 11, 12, 13,14, 15) sont présentés dans les figures (III.11, 12, 13, 14)

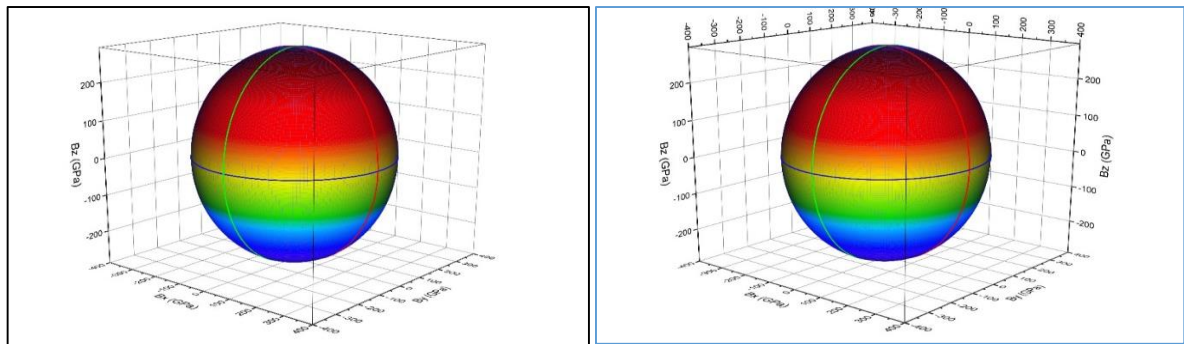


Figure III.11 : Représentation de module de compression B à trois dimensions dans les deux structures (tétragonale à gauche, orthorhombique à droite).

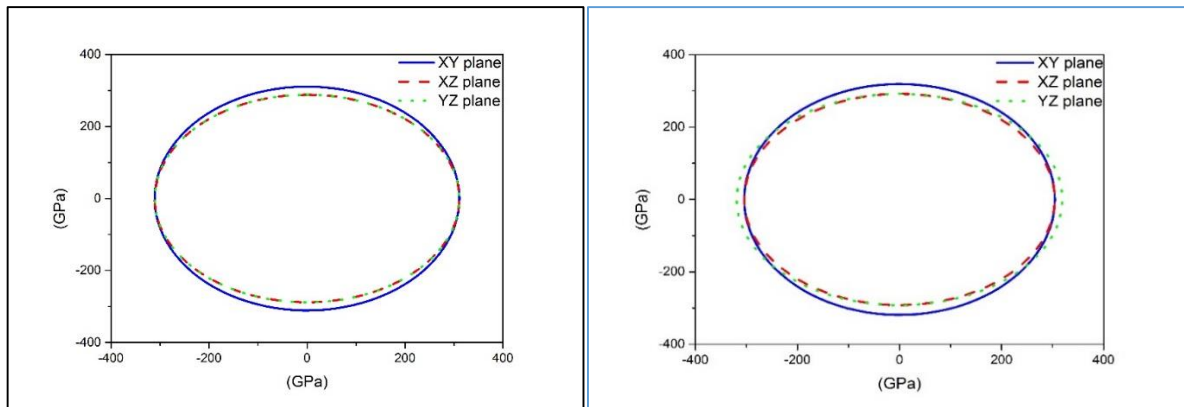


Figure III.12 : Représentation de module de compression B à deux dimensions dans les deux structures (tétragonale à gauche, orthorhombique à droite).

D'après les figures d'illustrations en dessus, On remarque que le composé BaFe_2As_2 dans la phase orthorhombique présente une anisotropie selon les trois axes x, y, z plus grande à celle qui est présenté par la phase tétragonale.

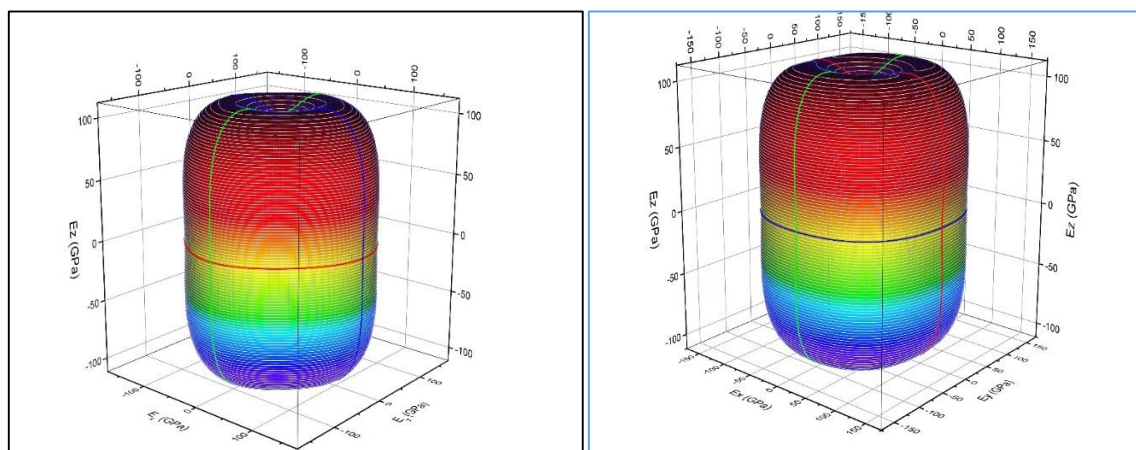


Figure III.13 : Représentation de module de Young Y à trois dimensions dans les deux structures (tétragonale à gauche, orthorhombique à droite).

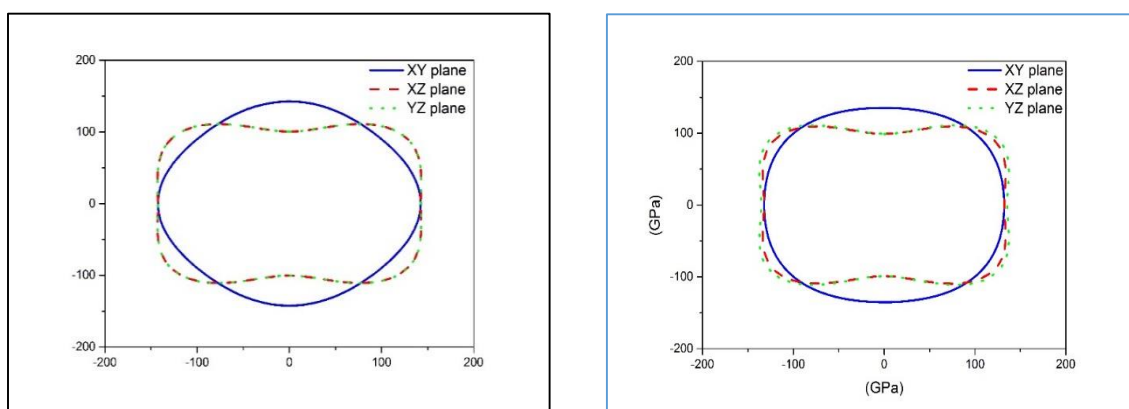


Figure III.14 : Représentation de module de Young Y à deux dimensions dans les deux structures (tétragonale à gauche, orthorhombique à droite).

D'après les figures d'illustrations III.13 et III.14, il est clair que les formes de surface de module de Young diffèrent considérablement de la sphère, ce qui indique que ce matériau est caractérisé par une anisotropie élastique dans ses deux phases.

III-6. Les propriétés vibrationnelles

Le but de cette étude, est principalement d'étudier le couplage électrons-phonons dans le BaFe_2As_2 par la DFPT, pour évaluer l'importance que celui-ci peut avoir dans la détermination de la température critique [11].

III-6-1. La dispersion phononiques

Pour les deux phases de composé BaFe_2As_2 , la maille primitive contient 5 atomes c.-à-d. on a 15 modes de vibrations, trois acoustique et 12 optiques. Les dispersions de phonons obtenues sont présentées dans les figures III.15 et III.16 :

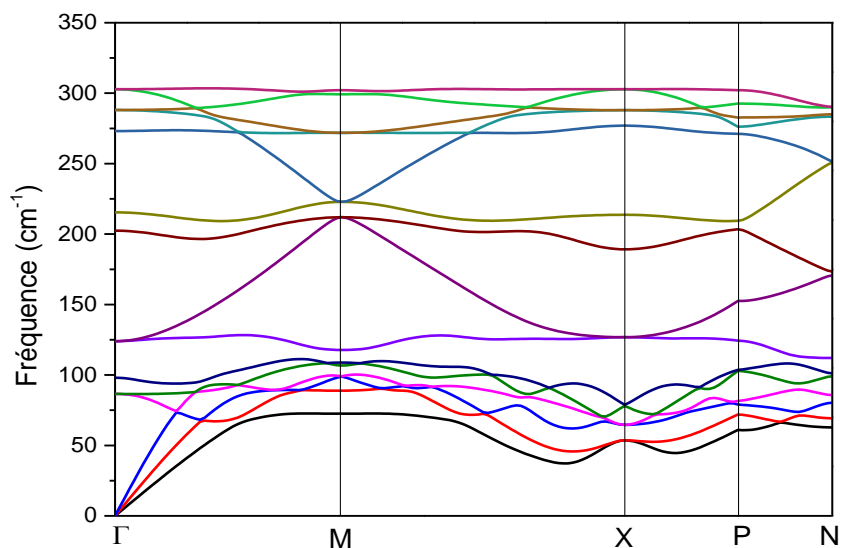


Figure III.15 : Dispensions des phonons du composé BaFe_2As_2 dans la phase tétragonale suivant les points de haute symétrie.

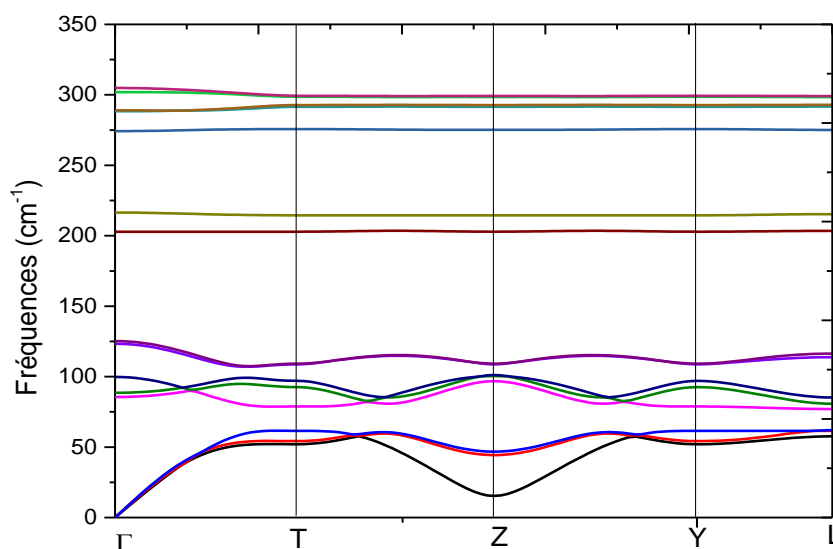


Figure III.16 : Dispersions des phonons du composé BaFe_2As_2 dans la phase orthorhombique suivant les points de haute symétrie.

La décomposition des modes de vibrations de notre cristal selon les modes permis par sa symétrie, les résultats sont indiqués dans les tableaux III.13 et III.14

Tableau III.13 : Décomposition des modes normaux par sites atomiques pour le BaFe_2As_2 (tétraгонаle).

Atome	Position de Wyckoff	La représentation mécanique	Raman	Infrarouge
Ba	$2a$	$A_{2u} + E_u$		A_{2u}, E_u
As	$4e$	$A_{2u} + E_u + A_{1g} + E_g$	A_{1g}, E_g	A_{2u}, E_u
Fe	$4d$	$A_{2u} + E_u + B_{1g} + E_g$	B_{1g}, E_g	A_{2u}, E_u

Tableau III.14 : Décomposition des modes normaux par sites atomiques pour le BaFe_2As_2 (orthorhombique).

Atome	Position de Wyckoff	La représentation mécanique	Raman	Infrarouge
Ba	$4a$	$B_{1u} + B_{2u} + B_{3u}$		B_{1u}, B_{2u}, B_{3u}
As	$8i$	$A_g + B_{1u} + B_{2g} + B_{2u} + B_{3g} + B_{3u}$	A_g, B_{2g}, B_{3g}	A_{2u}, E_u
Fe	$8f$	$B_{1g} + B_{1u} + B_{2g} + B_{2u} + B_{3g} + B_{3u}$	B_{1g}, B_{2g}, B_{3g}	B_{1u}, B_{2u}, B_{3u}

D'après les figures III.15 et III.16, on remarque que il n y a pas des fréquences de phonons imaginaires dans la zone de Brillouin, c'est que indique le composé BaFe_2As_2 est stable dynamiquement dans les deux structures.

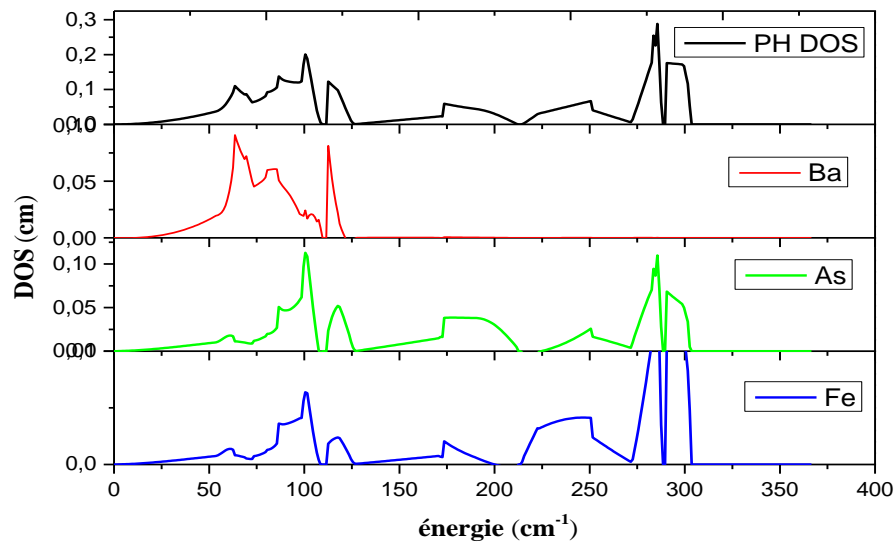


Figure III.17 : Les densités des états de phonons : totale et partielles de BaFe_2As_2 (phase tétragonale).

Les courbes de PDOS et TDOS de la figure III.17 peuvent être divisées en trois régions :

- La 1^{ère} région de l'intervalle [25, 125] cm : cette région est caractérisée principalement par le mouvement de l'atome Ba et partiellement par les mouvements des atomes As et Fe.
- La 2^{ème} région de l'intervalle [125, 210] cm : est due principalement par le mouvement de l'atome de As, et partiellement par le mouvement de l'atome de Fe, et remarquant l'absence du mouvement de Ba car il est très lourd que les atomes de As et Fe.
- La 3^{ème} région de l'intervalle [210, 310] cm : cette région est dominée par le mouvement de l'Atome de Fe plus que l'atome de As puisque le Fe est léger que le As.

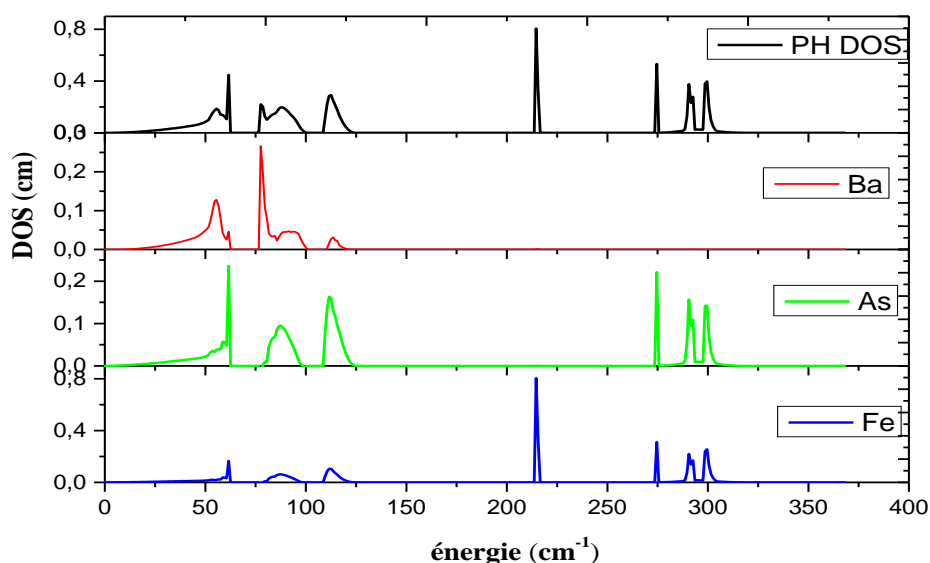


Figure III.18 : Les densités des états de phonons : totale et partielles de BaFe₂As₂ (phase orthorhombique).

Les courbes de PDOS et TDOS de la figure III.18 peuvent être divisées en trois régions :

- La 1^{ère} région de l'intervalle [25, 125] cm : cette région est caractérisée par le mouvement des atomes de As et Ba avec une petite contribution de l'atome de fer.
- La 2^{ème} région de l'intervalle [213, 215] cm : est dominée par le mouvement de l'atome de fer La raison est due à l'atome de Fe est plus léger que As et Ba.
- La 3^{ème} région de l'intervalle [200, 310] cm : est due principalement par le mouvement de l'atome de As, et partiellement par le mouvement de l'atome de Fe, et remarquant l'absence du mouvement de Ba car il est très lourd que les atomes de As et Fe.

III-6-2. La température critique

La température critique T_c est une température de transition entre l'état normal et l'état supraconducteur.

Expérimentalement le composé parent BaFe₂As₂ n'est pas un supraconducteur comme nous avons mentionné précédemment (Chap I), dans notre cas on a trouvé $T_c = 4.966819E-09$ (Kelvin) pour le composé BaFe₂As₂ dans la phase tétragonale, c.-à-d. ce composé ne sera jamais un supraconducteur quel que soit la température car typiquement il n'y a pas une température au-dessous de 0 Kelvin.

Dans la phase orthorhombique on a trouvé $T_c = 10.35684$ (Kelvin) c'est que pose une contradiction avec l'expérience.

Références

- [1] Gonze, Xavier, et al. "First-principles computation of material properties: the ABINIT software project." *Computational Materials Science* 25.3 (2002): 478-492.
- [2] Perdew, John P., Matthias Ernzerhof, and Kieron Burke. "Rationale for mixing exact exchange with density functional approximations." *The Journal of Chemical Physics* 105.22 (1996): 9982-9985.
- [3] Head, John D., and Michael C. Zerner. "A Broyden—Fletcher—Goldfarb—Shanno optimization procedure for molecular geometries." *Chemical physics letters* 122.3 (1985): 264-270.
- [4] Zaikina, Julia V., et al. "Facile Synthesis of $Ba_{1-x}K_xFe_2As_2$ Superconductors via Hydride Route." *Journal of the American Chemical Society* 136.48 (2014): 16932-16939.
- [5] Aktürk, E., and Salim Ciraci. "First-principles study of the iron pnictide superconductor $BaFe_2As_2$." *Physical Review B* 79.18 (2009): 184523.
- [6] Zbiri, Mohamed, et al. "Ab initio lattice dynamics simulations and inelastic neutron scattering spectra for studying phonons in $BaFe_2As_2$: effect of structural phase transition, structural relaxation, and magnetic ordering." *Physical Review B* 79.6 (2009): 064511.
- [7] Sandoghchi, M., et al. "Electronic and Phonon Structures of $BaFe_2As_2$ Superconductor by Ab-initio Density Functional Theory." *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism* 26.1 (2013): 93-100.
- [8] A. GUEDDOUH. (2009). Thèse de Magister. Étude ab-initio des Borures de Fer par les méthodes FP-LAPW (Fullpotential Linearized Augmented Plane Waves) et Pseudo Potentiels.
- [9] A. SEKKAL. (2014). Thèse de Doctorat. Etude ab initio des propriétés physiques et les effets de défaut dans les composés intermétalliques à base de terre rare
- [10] Shein, I. R., and A. L. Ivanovskii. "Elastic properties of single-and polycrystalline $LaFeAsO$, $SrFe_2As_2$, and $LiFeAs$ basic phases for new FeAs superconductors." *Technical Physics Letters* 35.10 (2009): 961-963.
- [11] Verstraete, M. "The electron-phonon coupling in ABINIT." (2008).
- [12] [J._F._Nye]_Physical_Properties_of_Crystals_Their (BookSee.org)

Conclusion générale et perspectives

Dans le but d'étudier les propriétés structurales, électroniques, élastiques et vibrationnelle de composé BaFe_2As_2 dans ces deux phases tétragonale et orthorhombique par la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et la DFPT, nous avons utilisé le logiciel source libre ABINIT, qui est un code DFT utilisant le formalisme des pseudopotentiels pour la description des électrons de cœur. Tous les calculs ont été réalisés avec le potentiel échange et corrélation GGA paramétrées par Perdew, Burke et Enzerhof (PBE).

Nous avons effectué une étude de convergence pour le composé BaFe_2As_2 dans ses deux phases tétragonale et orthorhombique pour les trois paramètres (Ecut, nkpt, nband). Ensuite on a calculé les propriétés structurales, nos résultats sont en bon accord avec l'expérience. L'étude des propriétés électronique montre que le composé BaFe_2As_2 est un métal possède deux types de liaison.

Nous avons aussi étudié les propriétés élastiques en calculant les modules de cisaillement, compressibilité et Young ainsi le coefficient de Poisson et l'anisotropie élastique, nos résultats sont très proches ceux du composé LaOFeAs .

Pour comprendre initialement le couplage électron-phonon nous avons étudié les propriétés vibrationnelles, et on a calculé les dispersions phononiques et les densités d'états des phonons puis nous avons extrait la température critique pour chaque phase.

Le composé parent de stœchiométrie entière n'est pas un supraconducteur, Lorsque le composé est dopé ou soumis à une pression hydrostatique, la propriété de supraconductivité va apparaître, de ce fait il sera souhaitable d'étudier ce composé dans la phase supraconductrice comme un futur projet.

CONCLUSION GENERALE

Résumé : le but de ce travail est le calcul ab initio des propriétés physiques : structurales, les électroniques, élastiques et vibrationnelle de BaFe₂As₂ qui est l'un des nouveaux supraconducteurs dites pnictures de fer, Le calcul a été mené dans le cadre général de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), et il a été réalisé avec le logiciel source libre ABINIT en utilisant le potentiel d'échange-corrélation GGA paramétrées par Perdew, Burke et Enzerhof (PBE). L'application de la théorie des perturbations de la fonctionnelle de la densité (PDFT) permet d'étudier la réponse d'un solide à des perturbations comme des champs électriques ou des déplacements atomiques. Les résultats obtenues ont été commentés et comparés avec les données expérimentales disponibles.

Les mots clés : les propriétés physiques, supraconducteur, pnictures de fer, DFT, ABINIT, GGA, PBE, PDFT.

Abstract: The objective of this work is an ab initio calculation of the physical properties: structural, electronic, elastic and Vibrational of BaFe₂As₂, which is one of the new superconductors called iron pnictides. The calculation was conducted in the framework of the functional theory of density (DFT), and it have been performed with the ABINIT open source software, using the potential exchange-correlation GGA parameterized by Perdew, Burke and Enzerhof (PBE). By applying the density-functional perturbation theory (DFPT), one can also study the response of a solid to disturbances like electric fields or the displacement atoms. The results obtained were commented and compared with the available experimental data.

Keywords: physicals properties, superconductor, iron pnictides, DFT, ABINIT, GGA, PBE, DFPT.

المخلص: الهدف من هذا العمل هو الحساب الأولي ab initio للخصائص الفيزيائية: البنيوية، الإلكترونية، المرورية والإهتزازية للمركب BaFe₂As₂ الذي ينتمي إلى الموصلات الفائقة الجديدة المسماة pnictures الحديد، الحساب تم في إطار نظرية الدالية للكثافة الإلكترونية ، وتم تحقيقه ببرنامج ABINIT باستعمال كمون تبادل وترابط GGA معلم ب Perdew, Burke et Enzerhof (PBE). تطبيق نظرية الاضطراب الكثافة الوظيفية (DFPT) يسمح بدراسة استجابة الاجسام الصلبة للإضطرابات مثل الحقل الكهربائي وتغييرات مواضع الذرات. النتائج المتحصلة تمت مناقشتها ومقارنتها مع المعطيات التجريبية المتوفرة.

الكلمات المفتاحية: الخصائص الفيزيائية, الموصلات الفائقة, pnictures الحديد, (DFT), ABINIT, GGA, PBE, DFPT.