

République Algérienne Démocratique et Populaire  
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique  
Université 8 Mai 1945 Guelma



Faculté Mathématique, informatique et science de la matière  
Département science de la matière

# THÈSE

EN VUE DE L'OBTENTION DU DIPLOME DE  
DOCTORAT EN SCIENCE

Filière : physique

Présentée par

Messiad Meriem

*Intitulée*

**Étude de premier principe des propriétés  
électroniques et magnétiques des matériaux  
supraconducteurs à base de fer.**

Soutenue le : 21/07/2019

Devant le Jury composé de :

<b>Mm.S. Djeroud</b>	Professeur	Univ. de Guelma	Président
<b>Mr.K.Zanat</b>	Professeur	Univ. de Guelma	Rapporteur
<b>Mr. N.BAADJI</b>	M C A	Univ. de M'sila	Examineur
<b>Mr. M.BENHAMIDA</b>	M C A	Univ. de M'sila	Examineur

**Année universitaire:** 2018/2019

# **Remerciement**

*En premier lieu, je tiens à remercier mon Dieu **ALLAH** qui m'a donné la force, la volonté et le courage pour achever ce travail.*

*Je tiens à remercier Professeur **ZANAT KAMEL** mon directeur de thèse, pour sa confiance, grâce à lui j'ai appris ce qu'est la vraie recherche. Je le remercie aussi pour son aide scientifique, encouragement, soutien morale et pour sa large contribution pour l'élaboration de cet œuvre, je lui exprime toutes mes reconnaissances.*

*J'adresse toute ma reconnaissance à **Mme Sassia Djeroud** Professeur à l'Université 8 mai 1945, pour m'avoir fait l'honneur de présider le jury de cette thèse.*

*Mes remerciements les plus chaleureux s'adressent à **Mr Nadjib BAADJI** maitre de conférence classe A à l'université de M'sila, **Mr Mohammed BENHAMIDA** maitre de conférence classe A à l'université de M'sila, de l'attention qu'ils portent à ce travail en acceptant de m'avoir honoré par leur présence au jury en tant qu'examineurs.*

*Sans oublier de remercier mon beau-frère **Mr T. Derabla** pour son assistance et ses conseils si précieux pendant mes années d'études.*

*Enfin, je demande à mon dieu la miséricorde pour mon père et ma mère et un merci spécial à ma famille : mon époux, mon frère **Kader** et mes sœurs de m'avoir encouragé, soutenu, cru en mes capacités et d'être de tout temps à mes côtés le long de ces années d'études.*

## ملخص

تم حساب الخصائص الإلكترونية و المغناطيسية لـ  $FeWN_2$  على مرحلتين، الأولى بواسطة  $DFT$  ، حيث أظهرنا فشل  $DFT$  في التنبؤ بالحالة الأساسية الصحيحة للمركب. كانت الخطوة الثانية باستعمال  $DFT + U$  التي سمحت للتنبؤ بترتيب ضد فيرومغناطيسي الذي يتوافق بشكل جيد مع التجربة. استخدمنا طريقة الموجة المستوية الخطية ( $FP-LAPW$ ) المطبقة في سياق  $wien2k$  ، بحيث يتم احتساب طاقة التبادل و الارتباط وفقاً لتقريب التدرج المعمم مع التقدير المعتمد بواسطة  $PBESol$ . وجدنا تحول في الحالة المعدنية للمركب الى عازلة مصاحبة لتحول فيرومغناطيسي إلى ضد فيرومغناطيسي، حيث حدث هذا التحول عند  $U_{eff}^c = 3.5eV$ . تبين أيضاً أن تأثير المغناطيسية و الترابط الإلكتروني مهم في تكوين فجوة النطاق في هذا المركب، و تشير إلى أن تكون موصلًا فائقًا. تجعل كثافة الحالة المستقطبة تمامًا على مستوى فيرمي في الحالة الفيرومغناطيسية من المركب  $FeWN_2$  مرشح واعد للتطبيقات في مجال الإلكترونيك مستقطب التيار. تظهر نتائجنا المحسوبة بواسطة  $DFT-mBJ$  نفس قيمة فجوة النطاق المحسوبة سلفاً بواسطة  $DFT + U$ .

بالإضافة الى ذلك درسنا البنية الإلكترونية و الخصائص المغناطيسية لـ  $CuFeAs$  و  $CuFeSb$  باستخدام حسابات المبدأ الأول. هذه المركبات، التي تشترك في نفس البنية و متماثلة مع مواد فانقة التوصلية تحتوي على عنصر الحديد أو ما نعرفها بـ الموصلات الفائقة الحديدية. استخدمنا طريقة الموجة المستوية الخطية ( $FP-LAPW$ ) كجزء من نظرية الكثافة الوظيفية ( $DFT$ )، باستخدام  $Wien2K$ . حساب طاقة التبادل و الارتباط تم عن طريق تقريب ( $PBESol$ ). قمنا بحساب الطاقة الكلية بدلالة الحجم للحصول على ثابت الشبكة عند التوازن. تتوافق الحالة الاساسية للحالة ضدفيرومغناطيسية عند  $CuFeAs$  مع الحالة ضد فيرومغناطيسية للموصلات الفائقة الحديدية. يختلف  $CuFeSb$  اختلافاً كبيراً عن الموصلات الفائقة الحديدية في قيمة ارتفاع الأنيون  $Z_{Sb}$  بالنسبة للمستوى الذي يحتوي على  $Fe$  ، حيث ان هذا الارتفاع أكبر بكثير من  $Z_{As}$  في مركبات  $FeAs$ . إن المركب  $CuFeSb$  يأخذ الحالة المستقرة الفيرومغناطيسية ( $FM$ ) طبقاً لقاعدة عدم الاستقرار اللامغناطيسي لستونر. وجدنا أن هذه المغناطيسية الحديدية سببها ضخامة قيمة ارتفاع الأنيون  $Z_{Sb}$ . لذلك، فإن طبيعة الاقتران المغناطيسي ( $AF$  و  $FM$ ) في هذين المركبين تعتمد على ارتفاع أنيون  $Z_{anion}$ .

### الكلمات المفتاحية:

الخصائص الإلكترونية و المغناطيسية ، النيتريدات المعدنية ذات الثلاث مراحل الانتقالية ،  $DFT + U$  ، انتقال المعادن العازلة، الموصلات الفائقة.

# Résumé

Les calculs des propriétés électroniques et magnétiques du  $FeWN_2$  s'est déroulé en deux étapes, dans la première, nous avons démontré l'échec de l'utilisation de la DFT, pour prédire l'état fondamental correct du composé. L'utilisation de DFT + U dans la deuxième étape a permis de prédire l'ordre AF qui correspond bien à l'expérience. Nous avons utilisé la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) comme elle a été implémentée dans le code wien2k, de tel sorte que l'énergie d'échange et de corrélation soit calculé selon l'approximation du gradient généralisé avec la paramétrisation de Perdew-Burk-Ernzerhof modifiée pour les solides (PBEsol). Nous avons constaté une transition métal-isolant accompagnée d'une transition de phase magnétique. Cette transition ferromagnétique-métallique à antiferromagnétique-isolante se produit à  $U_{eff}^c = 3eV$ . Nous avons également montré que les effets de magnétisme et de corrélation sont importants dans la formation de la bande interdite dans ce composé, et nous avons suggéré qu'il soit un supraconducteur. La DOS entièrement polarisée au niveau de Fermi en phase FM fait du  $FeWN_2$  un matériau candidat prometteur pour les applications spintroniques. Nos résultats calculés par DFT-mBJ montrent la même tendance de la bande interdite que celle dans la phase antiferromagnétique calculé par DFT+U à  $U > 3.5eV$ .

Nous avons aussi étudié les structures électroniques et les propriétés magnétiques des deux composés  $CuFeAs$  et  $CuFeSb$  à l'aide des calculs de premier principe en utilisant le même code Wien2K. Ces composés partagent la même structure, iso structurale, avec les supraconducteurs à base de fer. Nous avons traité le terme d'échange et de corrélation par l'approximation PBEsol. On a minimisé l'énergie totale en fonction du volume pour obtenir les paramètres de réseaux à l'équilibre. L'état fondamental antiferromagnétique du  $CuFeAs$  est compatible avec la phase antiferromagnétique métallique des supraconducteurs des pnictures de fer et des chalcogénures. Cependant,  $CuFeSb$  diffère significativement des supraconducteurs à base de Fe, par la hauteur de l'anion  $Z_{Sb}$  par rapport au plan du Fe, qui est beaucoup plus grand que  $Z_{As}$  dans les composés basés sur le bloc FeAs.  $CuFeSb$  présente un état métallique, ferromagnétique (FM) entraîné par l'instabi-

---

lité paramagnétique de Stoner. Nous avons constaté que ce ferromagnétisme est dû à la grande hauteur d'anion  $Z_{sb}$ . Par conséquent, la nature du couplage magnétique (FM où AF) dans ces deux composés dépend de la hauteur de l'anion  $Z_{anion}$ .

**Mots clés :** Propriétés électroniques et magnétiques, nitrures de métaux de transition ternaires en couches, DFT+U, transition métal-isolant, supraconducteurs.

# Abstract

Calculations of the electronic and magnetic properties of  $FeWN_2$  took place in two stages, the first with the DFT, in which we demonstrated the failure of the DFT to predict the correct ground state of the compound. The second step was with the DFT+U which allowed us to predict the AF order which corresponds well to the experiment. We have used the linearized augmented plane wave method (FP-LAPW) implemented in wien2k code, such that the exchange correlation energy is calculated according to the generalized gradient approximation with the parameterization of Perdew-Burk-Erenzh for solids (PBEsol). We found a metal-insulator transition accompanied by a magnetic phase transition. This ferromagnetic-metallic to antiferromagnetic-insulating transition occurs at  $U^c = 3.5eV$ . It is also shown that the effects of magnetism and correlation are important in the formation of the band-gap in this compound, and suggest it to be a superconductor. The fully spin polarized DOS at the Fermi level in the FM phase makes the  $FeWN_2$  a promising candidate material for spintronic applications. Our results calculated by DFT-mBJ show the same trend of the band-gap.

In addition, we have studied the electronic structures and magnetic properties of  $CuFeAs$  and  $CuFeSb$  using first principle calculations. These compounds, which share the same structure, are isostructural to iron-based superconductors. We used the linearized augmented plane wave method (FP-LAPW) as part of the functional density theory (DFT), also using the Wien2K code. We have treated the exchange and correlation term by the PBEsol approximation. The total energy with respect to the volume was minimized to obtain the equilibrium lattice parameters. The antiferromagnetic ground state of  $CuFeAs$  is compatible with metallic antiferromagnetic superconductors of iron pnictides and chalcogenides.  $CuFeSb$  differs significantly from Fe-based superconductors by the height of the anion  $Z_{Sb}$  from the Fe plane, which is much larger than the  $Z_{As}$  height in FeAs compounds.  $CuFeSb$  exhibits a metallic, ferromagnetic (FM) state driven by the paramagnetic instability of Stoner. We found that this ferromagnetism is due to the high  $Z_{Sb}$  anion height. Therefore, the nature of the magnetic coupling (FM or AF) in these

---

two compounds is highly depended on the height of the  $Z_{anion}$ .

**Keywords:** Electronic and magnetic properties, layered ternary transition metal nitrides, DFT+U, metal-insulator transition, superconductors.

# TABLE DES MATIÈRES

<b>Table des matières</b>	<b>i</b>
<b>Table des figures</b>	<b>iii</b>
<b>Liste des tableaux</b>	<b>vi</b>
<b>1 Introduction générale</b>	<b>1</b>
Bibliographie . . . . .	5
<b>2 Fondement théorique</b>	<b>7</b>
2.1 Les systèmes fortement corrélés . . . . .	7
2.2 Les transitions métal-isolant . . . . .	8
2.3 Modèle de Hubbard : . . . . .	9
2.4 L'isolant de Mott : . . . . .	11
2.5 La supraconductivité . . . . .	11
2.5.1 L'histoire de la supraconductivité : . . . . .	11
2.5.2 Supraconducteurs à Haute température $T_c$ : . . . . .	14
2.6 Magnétisme . . . . .	15
2.6.1 Les différents types du comportement magnétique . . . . .	16
2.6.2 Le modèle de Stoner du ferromagnétisme . . . . .	21
2.6.3 Les interactions d'échanges . . . . .	23
2.7 Le magnétisme dans l'isolant de Mott . . . . .	28
Bibliographie . . . . .	30
<b>3 Méthodes de calcul</b>	<b>33</b>



3.1	La résolution de l'équation de Schrödinger . . . . .	33
3.2	L'approximation de Hartree Fock . . . . .	34
3.3	La Théorie de la fonctionnelle de la densité . . . . .	36
3.3.1	L'approximation de Thomas-Fermi . . . . .	36
3.3.2	Les théorèmes de Hohenberg-Kohn . . . . .	37
3.3.3	L'approche de Kohn Sham . . . . .	38
3.3.4	Approximation de la densité (spin) locale (L(S)DA) . . . . .	40
3.3.5	L'approximation du gradient généralisé (GGA) . . . . .	41
3.3.6	L'approximation LDA+U . . . . .	41
3.4	Méthodes de Calcul . . . . .	43
3.4.1	Base d'onde plane . . . . .	43
3.4.2	Méthodes à ondes augmentées . . . . .	44
3.4.3	La méthode FP-LAPW . . . . .	46
	Bibliographie . . . . .	49
<b>4</b>	<b>Etude DFT et DFT+U du <math>FeWN_2</math></b>	<b>51</b>
4.1	Introduction . . . . .	51
4.2	Détail de calcul . . . . .	52
4.3	Résultats et discussions . . . . .	53
4.3.1	DFT . . . . .	53
4.3.2	DFT+U . . . . .	57
4.4	conclusion . . . . .	61
	Bibliographie . . . . .	63
<b>5</b>	<b>Les propriétés électroniques et magnétiques du <math>CuFePn</math>, <math>Pn=As</math> ou <math>Sb</math></b>	<b>65</b>
5.1	Introduction . . . . .	65
5.2	Détail de calculs . . . . .	66
5.3	Résultats et discussion . . . . .	67
5.4	Conclusion . . . . .	75
	Bibliographie . . . . .	77
	<b>Conclusion générale</b>	<b>80</b>

## TABLE DES FIGURES

2.1	Illustration schématique d'interactions d'électrons dans un solide décrit par le modèle de Hubbard, représentation imagée des termes dans le Hamiltonien de Hubbard : l'énergie cinétique (le terme du saut $t$ ), la répulsion sur site $U$ . . . . .	10
2.2	L'expulsion du champ magnétique dans l'état supraconducteur (l'effet Meissner). . . . .	12
2.3	Illustration du comportement d'un supraconducteur dans un champ magnétique : courbe de la densité du flux en fonction du champ appliqué pour les deux types de supraconducteur I et II. . . . .	13
2.4	Illustration schématique du diamagnetisme. . . . .	17
2.5	Illustration schématique du paramagnétisme. . . . .	17
2.6	Illustration schématique du ferromagnétisme. . . . .	18
2.7	Illustration schématique de l'antiferromagnétisme . . . . .	19
2.8	Illustration schématique du ferrimagnétique . . . . .	19
2.9	Densité d'états schématique d'une bande s et d'une bande d. . . . .	20
2.10	Illustration du modèle de Stoner : densité d'états pour les électrons de spin $\uparrow$ et $\downarrow$ . . . . .	22
2.11	Ferromagnétisme d'une bande presque vide. . . . .	25
2.12	Antiferromagnétisme d'une bande à moitié pleine. . . . .	25
2.13	$M_1$ et $M_2$ : ions de transition. L'orbitale p orientée le long de l'axe $M_1 - M_2$ s'hybride avec les orbitales d des ions : $M_1$ et $M_2$ . . . . .	26
2.14	En raison de la règle de Hund, l'électron supplémentaire de l'ion $Mn^{+3}$ ne peut se déplacer sur un site voisin (les spins sont parallèles de $Mn^{+4}$ ). . . . .	28

2.15	L'origine de super-échange antiferromagnétique dans les isolants de Mott. . . . .	29
3.1	partition de l'espace selon la méthode APW, I zone «muffin-tin», II zone «interstitielle» . . . . .	45
3.2	Visualisation schématique des principaux choix d'implémentation dans la DFT. . . . .	48
4.1	Structure cristalline de $FeWN_2$ hexagonal. (Droite) la cellule d'unité chimique et, (à gauche) la cellule d'unité magnétique utilisée dans le calcul où la configuration de spin AF est indiquée par des flèches sur les sites d'atomes de Fe, à l'aide du programme de dessin XCrysden . . . . .	52
4.2	Les orbitales d ont été classés en groupes sur la base de la configuration spatiale par rapport aux axes cartésiens. . . . .	54
4.3	La densité d'états totale et partielle de $FeWN_2$ dans la phase non-magnétique. La ligne pointillée verticale est le niveau de Fermi. . . . .	55
4.4	Structure de bande pour $FeWN_2$ hexagonal dans la phase non magnétique. (a) Structure de bande avec caractère bande-orbitale pour les atomes d – Fe, d-W et p-N. La taille des symboles est proportionnelle à la contribution orbitale à la bande. Les lignes en pointillés représentent la structure de la bande avec l'inclusion de l'effet SOC. (b) la densité partielle d'états correspondantes. Le niveau de Fermi est décalé à zéro. . . . .	56
4.5	La densité d'états des phases ferromagnétique (gauche) et antiferromagnétique (droite). En phase AF, nous ne traçons le DOS que pour un atome de Fe. . . . .	58
4.6	la différence d'énergie $E_{AF} - E_{FM}$ entre la phase FM et la phase AF (symbole ouvert) et le moment magnétique par atome de Fe des phases FM et AF (symboles fermés). . . . .	60
4.7	La densité d'états évoluée des phases ferromagnétique (gauche) et antiferromagnétique (droite) avec l'augmentation de $U_{eff}$ . Dans la phase AF, nous traçons la DOS d'un seul atome de Fe. . . . .	61
5.1	Structure cristalline du (à gauche) $CuFeAs$ et du (à droite) $CuFeSb$ , à l'aide du programme de dessin XCrysden. . . . .	66
5.2	La variation de l'énergie totale en fonction du volume des composés «Cu-FeAs» et «CuFeSb» . . . . .	69
5.3	Densité totale (TDOS) des composés $CuFeAs$ et $CuFeSb$ dans l'ordre non magnétique. . . . .	70

---

5.4	Les densités d'états partielles des états d du «Fe» et des états p du «As» et «Sb» des composés $CuFeAs$ et $CuFeSb$ dans la phase non magnétique.	71
5.5	densités d'états totales et partielles du $CuFeAs$ dans l'ordre non magnétique pour le volume (V1) . . . . .	72
5.6	densités d'états totales et partielles du composés $CuFeAs$ dans l'ordre ferromagnétique. . . . .	74
5.7	densités d'états totales et partielles du composés $CuFeSb$ dans l'ordre ferromagnétique. . . . .	75

## LISTE DES TABLEAUX

- 4.1 Les énergies  $E_{FM}$  et  $E_{AF}$  par rapport à l'énergie  $E_{NM}$  de la phase NM et la différence  $\Delta E = E_{AF} - E_{FM}$  entre eux avec  $U_{eff}$  variable obtenue à partir des calculs DFT+U. . . . . 59
- 5.1 Les paramètres de maille et les positions atomiques dans les trois ordres magnétiques NM, FM, AF des composés  $CuFeAs$  et  $CuFeSb$ . . . . . 67

# CHAPITRE 1

## INTRODUCTION GÉNÉRALE

Comprendre les lois qui régissent l'univers est un rêve aussi vieux que l'humanité, «le test suprême du physicien est de parvenir à des lois élémentaires universelles à partir desquelles le cosmos peut être construit par des électrons» selon Einstein[1].

La découverte de l'électron en 1897 par J. J. Thomson eut un impact immédiat sur les théories de la structure de la matière, mais Il n'y a pas eu de grand progrès jusqu'à la fondation de la mécanique quantique dans les années 1920, qui n'était terminée qu'après la détermination de l'équation de Schrödinger en 1926 [2]. En 1928, Felix Bloch a appliqué la mécanique quantique pour étudier les électrons dans les cristaux périodiques «théorème de Bloch». Puis, dans les années 1930 la théorie de la bande pour les électrons indépendants a émergée[3]. Cette dernière est appliquée pour la classification des solides à des isolants et des métaux, cela en fonction du nombre d'électrons et du remplissage des bandes. Le silicium, le germanium sont très bien connus comme de bons isolants, et parmi les bons métaux on trouve l'argent, l'or et le cuivre.

Malgré le grand succès de la théorie des bandes dans ces matériaux (métaux et isolants), elle a eu des échecs notables dans la prédiction des propriétés électroniques de nombreux solides. C'était au cours de l'année 1937 que De Boer et Verwey[4] ont montré que la conductivité des divers oxydes de métaux de transition ( $NiO$ ,  $CoO$ ,  $MnO$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $Fe_3O_4$ , et  $Co_3O_4$ ) est dans la gamme  $10^{-10}$  à  $10^{-7}$  ( $\Omega/cm^{-1}$ ). Indiquant qu'ils sont des isolants. Ils ont jugé ses résultats surprenants à l'existence des bandes 3d partiellement remplies dans les ions métalliques. Dans la suite, Peierls a suggéré que ces résultats remontent à la répulsion coulombienne qui localise les électrons et crée une forte corrélation entre eux. À partir de 1949 Mott[5] a relancé et a développé les propositions de De Boer,

Verwey et Peierls et a produit ce qu'on appelle les transitions métal-isolant et l'isolant de Mott.

Le sujet des transitions métal-isolant est devenu un domaine de recherche très vaste et complexe. Dans de nombreux matériaux complexes, en particulier dans les oxydes de métaux de transition et d'autres systèmes fortement corrélés, l'émergence de la transition métal-isolant s'accompagne souvent de modifications de la symétrie magnétique ou structurale. Les isolants de Mott présentent un intérêt croissant dans la recherche de physique avancée, et les physiciens sont très intéressés par leurs applications surtout dans les domaines des supraconducteurs à haute température.

Depuis la découverte de la supraconductivité[6] les efforts ont été concentrés sur la recherche des supraconducteurs à haute température qui se résulte en deux principales familles dans la supraconductivité : la première regroupe les supraconducteurs à haute température à base de cuivre[7] et la deuxième regroupe ceux à base de fer[8]. Il est connu que la phase non dopé proche de la supraconductivité dans les matériaux à base de cuivre est un isolant de Mott, tandis que celle proche de la supraconductivité à base de Fer est généralement de nature métallique, mais la question qui se pose toujours est «de savoir si la physique des isolants de Mott joue un rôle important dans les supraconducteurs à base de fer».

Toutes les études des propriétés physiques des matériaux solides sont basées principalement sur la résolution de la fameuse équation de Schrödinger. Cependant la résolution de cette équation est un problème fondamental de la physique de la matière condensée, une fois que cette équation est résolue, toutes les propriétés concernant les matériaux sont déterminées. En raison de cette difficulté, de nombreux physiciens ont concentré leurs efforts pour développer des méthodes théoriques appropriées et précises. La théorie d'Hartree-Fock[9, 10] vient en premier, où elle a réussi à déterminer les propriétés des matériaux pour la plupart des cas. Parmi les approximations bien connues, il y a l'approximation de Thomas-Fermi (1927)[11, 12] qui utilise la densité électronique  $\rho(r)$  comme variable de base au lieu de la fonction d'onde (Hartree-Fock). Cependant cette approximation n'est pas valable pour tous les matériaux solides. Alors Il était nécessaire de trouver une théorie complète et applicable sur tous les matériaux solides. Cette théorie a été incarnée par Walter Kohn, Pierre Hohenberg, et Lu Sham[13, 14] en 1964 et a été connue sous le nom de «la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT». Dans cette théorie,

l'état fondamental des systèmes d'électrons en interaction peut être trouvé en minimisant une fonctionnelle universelle de la densité dans un champ externe supplémentaire et de prédire les propriétés de nombreux systèmes. La DFT est caractérisée par un terme universel «exchange-correlation» qui ne peut être déterminé que par des approximations. La plus largement utilisée, est l'approximation de densité locale (LDA)[15] et l'approximation de gradient généralisée (GGA)[16, 17], le succès de la DFT repose en fait sur le fait que ces formes approximatives relativement simples et générales donnent de très bonnes descriptions des propriétés de divers systèmes à l'état solide et moléculaires. Les calculs approximatifs de la DFT sont utilisés pour prédire de nombreuses propriétés des matériaux et leurs résultats ont montré que ces calculs étaient en bon accord avec l'expérience dans la plupart des cas. L'étude des propriétés physiques des matériaux solides (propriétés structurales, électroniques, magnétiques...) utilisant la DFT nécessite des méthodes appropriées, lesquelles sont dépendantes au code utilisé dans le calcul. Plusieurs méthodes ont été proposées et qui sont encore utilisées aujourd'hui, ces méthodes englobent la méthode des ondes planes augmentées (APW), la méthode des ondes planes orthogonales (OPW) et la méthode du pseudo-potential.

Malgré le grand succès de la DFT et ces approximations dans les calculs des propriétés des cristaux, elle a des déficiences importantes en particulier dans le traitement des systèmes dits fortement corrélés comme les systèmes dont les propriétés à basse énergie sont dominées par des corrélations électron-électron. L'exemple le plus simple de ces déficiences est l'échec de ces approximations à décrire les états fondamentaux isolants des isolants de Mott[5], tels que NiO, les matériaux de Kondo et de fermions lourds, les cristaux organiques et bien d'autres. Une des méthodes les plus simples pour aller au-delà de la LDA est fournie par «LDA+U»[18] implémenté dans le modèle de l'Hubbard[19] qui est le modèle le plus simple et le plus utilisé dans la correction de la DFT.

Le nitrure de métaux de transition ternaires en couches  $FeWN_2$  dont nous avons étudié ses propriétés électroniques et magnétiques dans cette thèse, se caractérise par une forte corrélation entre ses électrons et montre clairement l'échec de la DFT de prédire l'état fondamental, dans laquelle il est considéré comme un métal ferromagnétique[20], tandis que nos calculs de la DFT+U s'accorde bien avec les résultats expérimentaux qui montre une phase antiferromagnétique d'un isolant de Mott. Plusieurs littératures précédentes ont suggéré la possibilité d'une relation entre la forte corrélation et la supraconductivité dans les matériaux à base de fer. Ce qui rend le composé  $FeWN_2$  un candidat pour être



un supraconducteur[21, 22].

Dans notre thèse on a étudié aussi les propriétés physiques des composés  $CuFeAs$  et  $CuFeSb$ , partageant la même structure cristalline de 111- $LiFeAs$  et sont étroitement liés à la classe des supraconducteurs à base du fer[23]. La base FeAs de ces matériaux est caractérisée par phase antiferromagnétique et la forte sensibilité des propriétés magnétiques à la position  $Z_{As}$  (qui définit la distance entre les plans As et Fe)[24].

Dans l'étude des propriétés des composés mentionnés précédemment, nous avons utilisé la théorie de la densité fonctionnelle (DFT) et sa correction (DFT+U). L'approximation utilisée dans le calcul est la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées (FP-LAPW) comme elle a été implémentée dans le code Wien2k[25]. L'énergie d'échange et de corrélation est calculée selon l'approximation du gradient généralisé avec la paramétrisation de Perdew-Burk-Ernzerhof (PBEsol) pour les solides [26].

Cette thèse contient cinq chapitres. Le premier chapitre contient une introduction générale. Le deuxième chapitre fournit les fondements théoriques de la supraconductivité et tous les phénomènes associés, y compris les isolants de Mott, en mettant l'accent sur les propriétés magnétiques de ces isolants. Le troisième chapitre est destiné à déterminer les fondements de la théorie de la densité fonctionnelle avec les différentes approximations. Dans ce chapitre on a donné aussi une détermination complète de la méthode FP-LAPW utilisé dans le calcul. Le quatrième chapitre et le cinquième chapitre présentent les résultats obtenus par l'utilisation de la théorie de la densité fonctionnelle et sa correction DFT+U pour l'étude des propriétés structurales, électroniques et magnétiques des composés  $FeWN_2$ ,  $CuFeAs$  et  $CuFeSb$  ainsi que leurs interprétations.

Nous avons étudié les propriétés structurales, électroniques et magnétiques du  $CuFeAs$  et  $CuFeSb$  en utilisant la DFT, alors que pour le  $FeWN_2$ , nous présentons une étude de premiers principes (ab-initio) seulement pour les propriétés électroniques et magnétiques à partir des valeurs expérimentaux (chapitre quatre).

Finalement nous avons clos notre thèse par une conclusion récapitulative de tous nos principaux résultats.

## Bibliographie

- [1] Feng Duan and Jin Guojun. *Introduction To Condensed Matter Physics : Volume 1*. World Scientific Publishing Company, 2005.
- [2] E. Schrödinger. Quantisierung als eigenwertproblem. *Annalen der Physik*, 385(13) :437–490, 1926.
- [3] Fritz Reiche. *The quantum theory*. EP Dutton and Company, 1930.
- [4] BH Brandow. Theory of mott insulators. *International Journal of Quantum Chemistry*, 10(S10) :417–434, 1976.
- [5] NF Mott. Metal-insulator transition. *Reviews of Modern Physics*, 40(4) :677, 1968.
- [6] Dirk Van Delft and Peter Kes. The discovery of superconductivity. *Physics Today*, 63(9) :38–43, 2010.
- [7] J George Bednorz and K Alex Müller. Possible high  $T_c$  superconductivity in the  $\text{Ba-La-Cu-O}$  system. *Zeitschrift für Physik B Condensed Matter*, 64(2) :189–193, 1986.
- [8] Yoichi Kamihara, Takumi Watanabe, Masahiro Hirano, and Hideo Hosono. Iron-based layered superconductor  $\text{LaO}_{1-x}\text{F}_x$  (x= 0.05–0.12) with  $T_c = 26$  K. *Journal of the American Chemical Society*, 130(11) :3296–3297, 2008.
- [9] Douglas R Hartree. The wave mechanics of an atom with a non-coulomb central field. part i. theory and methods. In *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, pages 89–110. Cambridge University Press, 1928.
- [10] V. Fock. Näherungsmethode zur lösung des quantenmechanischen mehrkörperproblems. *Zeitschrift für Physik*, 61(1) :126–148, Jan 1930.
- [11] Llewellyn H Thomas. The calculation of atomic fields. In *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, pages 542–548. Cambridge University Press, 1927.
- [12] Enrico Fermi. Un metodo statistico per la determinazione di alcune proprietà dell’atome. *Rend. Accad. Naz. Lincei*, 6(602-607) :32, 1927.
- [13] Pierre Hohenberg and Walter Kohn. Inhomogeneous electron gas. *Physical review*, 136(3B) :B864, 1964.
- [14] Walter Kohn and Lu Jeu Sham. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Physical review*, 140(4A) :A1133, 1965.
- [15] Axel D Becke. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. *Physical review A*, 38(6) :3098, 1988.

- [16] John P Perdew, John A Chevary, Sy H Vosko, Koblar A Jackson, Mark R Pederson, Dig J Singh, and Carlos Fiolhais. Atoms, molecules, solids, and surfaces : Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation. *Physical Review B*, 46(11) :6671, 1992.
- [17] John P Perdew, Kieron Burke, and Matthias Ernzerhof. Generalized gradient approximation made simple. *Physical review letters*, 77(18) :3865, 1996.
- [18] Vladimir I Anisimov, Ferdi Aryasetiawan, and AI Lichtenstein. First-principles calculations of the electronic structure and spectra of strongly correlated systems : the lda+ u method. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 9(4) :767, 1997.
- [19] Eva Pavarini, A Lichtenstein, Dieter Vollhardt, and E Koch. The lda+ dmft approach to strongly correlated materials. Technical report, Theoretische Nanoelektronik, 2011.
- [20] Akira Miura, Xiao-Dong Wen, Hideki Abe, Grace Yau, and Francis J DiSalvo. Non-stoichiometric  $Fe_xWn_2$  : Leaching of Fe from layer-structured  $FeWn_2$ . *Journal of Solid State Chemistry*, 183(2) :327–331, 2010.
- [21] M. Yuji. Physics of iron-based high temperature superconductor. 2014.
- [22] Qimiao Si and Elihu Abrahams. Strong correlations and magnetic frustration in the high  $T_c$  iron pnictides. *Physical Review Letters*, 101(7) :076401, 2008.
- [23] Sirko Kamusella, Hans-Henning Klauss, Gohil S Thakur, Zeba Haque, Laxmi C Gupta, Ashok K Ganguli, Inga Kraft, Ulrich Burkhardt, Helge Rosner, Hubertus Luetkens, et al. Magnetism and site exchange in  $CuFeAs$  and  $CuFeSb$  : A microscopic and theoretical investigation. *Physical Review B*, 95(9) :094415, 2017.
- [24] XC Wang, QQ Liu, YX Lv, WB Gao, LX Yang, RC Yu, FY Li, and CQ Jin. The superconductivity at 18 K in  $LiFeAs$  system. *Solid State Communications*, 148(11-12) :538–540, 2008.
- [25] Peter Blaha, Karlheinz Schwarz, Georg KH Madsen, Dieter Kvasnicka, and Joachim Luitz. wien2k. *An augmented plane wave+ local orbitals program for calculating crystal properties*, 2001.
- [26] John P Perdew, Adrienn Ruzsinszky, Gábor I Csonka, Oleg A Vydrov, Gustavo E Scuseria, Lucian A Constantin, Xiaolan Zhou, and Kieron Burke. Restoring the density-gradient expansion for exchange in solids and surfaces. *Physical review letters*, 100(13) :136406, 2008.

## 2.1 Les systèmes fortement corrélés

Les matériaux avec des fortes corrélations électroniques sont les matériaux, dans lequel l'état d'un électron dépend des positions et des mouvements des autres électrons en raison de l'interaction de Coulomb de longue portée. En simplifiant l'image : deux électrons avec une direction de spin différente, occupant la même orbitale étroite d ou f dans un matériau réel sont également corrélés. Plus la bande est étroite, plus l'électron résidant sur l'orbitale d ou f d'un atome ressent la présence des autres électrons. Par conséquent, une largeur de bande  $W$  étroite implique de fortes corrélations électroniques. Ce confinement spatial renforce l'effet de l'interaction coulombienne  $U$  entre les électrons, ce qui les rend «fortement corrélés».

Ces corrélations électroniques sont particulièrement importantes dans les matériaux, qui ont des bandes très étroites, tel que les matériaux avec des orbitales d ou f partiellement remplis où les électrons sont localisés (Fe, Co et Ni et leurs oxydes), et des matériaux à base de terres rares.

Des phénomènes entièrement nouveaux émergent dans les systèmes fortement corrélés. Le plus célèbre est le phénomène de transition métal-isolant, dans lequel émerge l'isolant de Mott [1]. Ce dernier était la base de nombreux supraconducteurs à base du cuivre, et qui envisage d'être aussi la base des supraconducteurs à base du fer [2].

D'autres phénomènes apparaissent dans les systèmes fortement corrélés, tel que « l'effet magnétorésistance colossale (CMR), l'effet magnéto-calorique, la multiferroïcité et dilatation thermique négative » [3].

## 2.2 Les transitions métal-isolant

La théorie des bandes classique a prédit avec succès les propriétés électroniques de nombreux solides par une approche simple des électrons non interactifs ou faiblement interactifs. La théorie a réussi de faire une distinction générale entre métaux et isolants par le remplissage des bandes électroniques. Dans les métaux ces bandes sont partiellement remplies ou vides, tandis que dans les isolants ces bandes sont complètement remplies par les électrons, avec une bande interdite importante (le gap). Les isolants qui possèdent de faibles gaps d'énergie seraient des semi-conducteurs.

En 1937 Brattain et Bardeen. De Boer et Verwey [4] ont rapporté que la théorie des bandes, ne permet pas de présager des propriétés électroniques de nombreux oxydes de métaux de transitions avec une bande d partiellement remplie, qu'ils devaient être métalliques mais sont en réalité des isolants, ou encore "des isolants de Mott". Ce phénomène-là est ce qu'on appelle le phénomène de *transitions métal-isolant*.

En fonction de l'interaction dominante conduisant le matériau dans la phase isolante, les transitions métal-isolant peuvent être répertorié en deux catégories :

1. les isolants dus à l'interaction électron-ion.
2. les isolants dus à l'interaction électron-électron.

La première catégorie englobe trois classes d'isolants :

- a) Les isolants de Bloch-Wilson (isolants de bande) en raison de l'interaction des électrons avec le potentiel périodique des ions.
- b) Les isolants de Peierls dus à l'interaction des électrons avec les déformations statiques du réseau.
- c) Les isolants d'Anderson dus à la présence d'un désordre, par exemple l'interaction des électrons avec les impuretés et d'autres imperfections du réseau.

La deuxième catégorie contient la quatrième classe des isolants, ces isolants dus à l'interaction mutuelle des électrons sont conceptuellement différents et qui représentent :

- d) Les isolants de Mott [1] en raison de l'interaction électron-électron qui est la plus importante et que nous consacrerons à étudier dans ce travail.

## 2.3 Modèle de Hubbard :

La compréhension de la transition métal-isolant et les isolants de Mott, a été réalisée grâce au modèle électronique unidimensionnel à une bande de Hubbard [1], tel que son hamiltonien est écrit comme suit :

$$H = -t_{ij} \sum_{\langle i,j \rangle, \sigma} (C_{i\sigma}^\dagger C_{j\sigma} + C_{j\sigma}^\dagger C_{i\sigma}) + U \sum_i n_{i\uparrow} n_{i\downarrow} - \mu \sum_i (n_{i\uparrow} + n_{i\downarrow}) \quad (2.1)$$

Le premier terme présente l'énergie cinétique :  $t_{ij}$  est l'amplitude de saut,  $C_{i\sigma}^\dagger$  et  $C_{i\sigma}$  sont la création et l'annihilation pour les électrons du spin  $\sigma$  sur le site  $i$ ,  $\langle i, j \rangle$  souligne les sauts aux sites adjacents seulement. Le deuxième terme est l'énergie de l'interaction coulombienne :  $U$  est le paramètre de Hubbard de l'interaction coulombienne sur-site,  $n_{i\sigma} = C_{i\sigma}^\dagger C_{i\sigma}$  est l'opérateur de nombre d'occupations des fermions de spin  $\sigma$  sur le site  $i$ . Le terme final est le potentiel chimique qui contrôle le remplissage.

L'hamiltonien de Hubbard (HH) simplifie les atomes dans un solide à une collection des sites, chacun avec une seule orbitale. Ce site  $i$  est limité par le remplissage, en respectant le principe de Pauli, de quatre configurations, la première vide ( $n_{i\sigma} = 0, n_{i\uparrow} = 0, n_{i\downarrow} = 0, n_{i\uparrow}n_{i\downarrow} = 0$ ), la deuxième avec un seul fermion up ( $n_{i\uparrow} = 1, n_{i\downarrow} = 0, n_{i\uparrow}n_{i\downarrow} = 0$ ), la troisième avec un seul fermion down ( $n_{i\uparrow} = 0, n_{i\downarrow} = 1, n_{i\uparrow}n_{i\downarrow} = 0$ ), la quatrième avec une double occupation par une paire de fermions up et down ( $n_{i\uparrow} = 1, n_{i\downarrow} = 1, n_{i\uparrow}n_{i\downarrow} = 1$ ), figure 2.1. L'origine physique de  $U$  est la répulsion coulombienne des électrons : lorsque sur le site  $i$ , des électrons de *spin-up* et de *spin-down* sont présents, à partir de l'équation (2.1) ils contribuent à l'énergie totale avec le terme  $+U, n_{i\uparrow}$  et  $n_{i\downarrow}$  en donnant un. Si, de l'autre côté, les deux électrons appartiennent à deux atomes distincts, ils ne ressentent aucune répulsion de Coulomb. Dans le cadre des systèmes réels, la répulsion de Coulomb sur site peut être écrite comme suit :

$$U = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int d^3\vec{r} d^3\vec{r}' \left| \phi_{\vec{R}_{i,\sigma}}(\vec{r}) \right|^2 \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \left| \phi_{\vec{R}_{i,\sigma}}(\vec{r}') \right|^2 \quad (2.2)$$

Le terme de Coulomb ne dépend pas de l'indice du site  $i$ , si on suppose que le système est homogène. Notez que dans l'extrême limite  $t \gg U$ , donc  $W \gg U$ , nous retrouvons une image purement bande (liaison étroite), avec juste de l'énergie cinétique et un potentiel périodique cristallin, et dans la limite opposée  $U \gg t$ , donc  $U \gg W$ , nous trouvons une situation purement atomique.

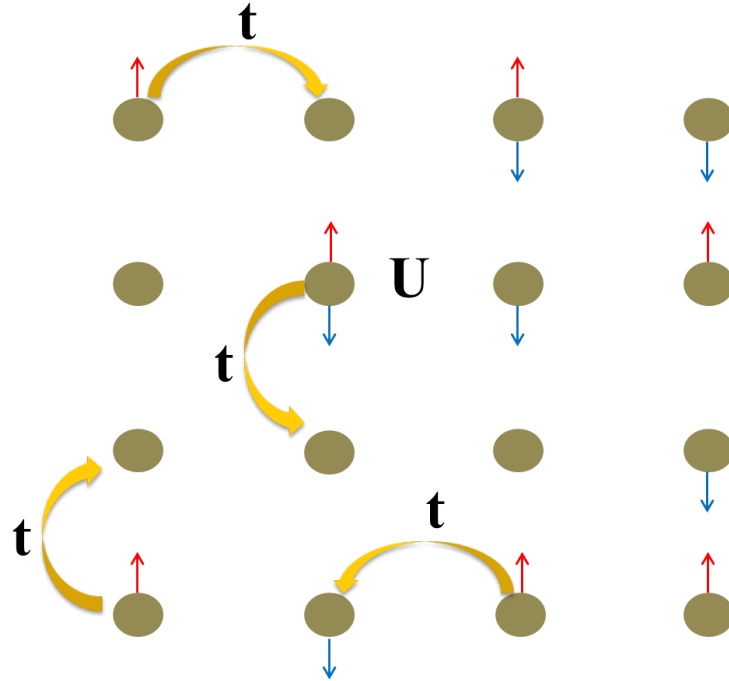


FIGURE 2.1: Illustration schématique d'interactions d'électrons dans un solide décrit par le modèle de Hubbard, représentation imagée des termes dans le Hamiltonien de Hubbard : l'énergie cinétique (le terme du saut  $t$ ), la répulsion sur site  $U$ .

L'énergie cinétique est exprimée par le processus de l'opérateur  $C_{i\sigma}$  qui détruit un fermion de spin  $\sigma$  sur un site  $i$  et le crée sur un site voisin  $j$  par l'opérateur  $C_{j\sigma}^\dagger$  (figure 2.1).

Le terme  $t_{ij}$  est la traduction dans le langage de seconde quantification de l'énergie cinétique et de l'énergie potentielle cristalline associées à un électron sur le site  $i$  :

$$t_{ij,\sigma} = \int d^3\vec{r} \phi_{\vec{R}_i,\sigma}^*(\vec{r}) \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\vec{r}) \right) \phi_{\vec{R}_j,\sigma}(\vec{r}) \quad (2.3)$$

$\phi_{\vec{R}_i,\sigma}(\vec{r})$  sont des fonctions d'onde centrées sur le site  $\vec{R}_i$ , dite de *Wannier*. Le terme  $V(\vec{r})$  représente l'énergie potentielle du cristal périodique. La nature de ce saut est déterminée par l'élément  $t_{ij}$ .

Dans la plupart des cas, seuls les sauts entre les plus proches voisins  $\langle i, j \rangle$  avec une amplitude de sauts  $-t$  sont pris en compte. L'amplitude du saut est négative pour refléter le gain d'énergie cinétique du système dû au saut. La largeur de bande  $W$  est liée à cette amplitude; évidemment une valeur plus grande de  $t$  entraîne un comportement plus itinérant des électrons et une augmentation de la largeur de bande,  $W \sim t$ . Dans ce modèle simple, il n'y a pas de dégénérescence orbitale, c'est-à-dire que deux électrons de

spin opposé peuvent occuper le même site du réseau.

Les supraconducteurs à cuprate de  $T_c$  élevé sont des matériaux stratifiés dotés de structures et de compositions chimiques relativement complexes. Ils sont fortement corrélés, avec une largeur de bande effective à peu près égale à l'interaction de Coulomb locale effective. Les corrélations à courte portée sont connues pour jouer un rôle primordial dans ces matériaux.

## 2.4 L'isolant de Mott :

Après les travaux de Brattain et Bardeen et De Boer et Verwey, Peierls a suggéré [4] que la répulsion coulombienne ( $U$ ) était l'origine de la localisation des électrons dans les systèmes fortement corrélés. À partir de 1949, Mott [1] a relancé et développé les propositions de De Boer, Verwey et Peierls.

Mott a donné un exemple interactif de la transition métal-isolant qui est formalisé dans le modèle d'Hubbard [5]. Il a considéré un arrangement des atomes d'hydrogène avec le rayon du Bohr  $a_B$  sur un réseau de dimension  $d$  avec une constante de réseau  $a$ .

Aux grandes distances entre les atomes d'hydrogène,  $a \gg a_B$ , le recouvrement entre les fonctions d'ondes atomiques est petit, ce qui implique  $U \gg W$ .

Comme les bandes sont partiellement remplies, chaque site du réseau sera occupé séparément et selon Mott la bande se divise en deux parties, la première est la bande inférieure pleine de Hubbard et la deuxième la bande supérieure vide de Hubbard, avec un gap isolant déterminé par  $E_{gap} \sim U - W = U - 2zt$  où  $z$  représente la coordination.

La réduction de distance entre les atomes d'hydrogène (H), augmente le recouvrement des fonctions d'ondes atomiques et améliore la tendance des électrons à se délocaliser. Finalement, les deux bandes d'Hubbard se chevauchent pour  $a = a_B$  avec la disparition du gap.

Si  $a \ll a_B$  implique que  $W \gg U$  et le système devient un métal.

## 2.5 La supraconductivité

### 2.5.1 L'histoire de la supraconductivité :

L'histoire a commencé à Leiden aux Pays-Bas par le groupe de recherche de Kamerlingh Onnes, qui a arrivé à liquéfier l'Hélium le 10 juillet 1908 [6], et a transformé cette nouvelle technique expérimentale en un problème scientifique : qu'advient-il de la



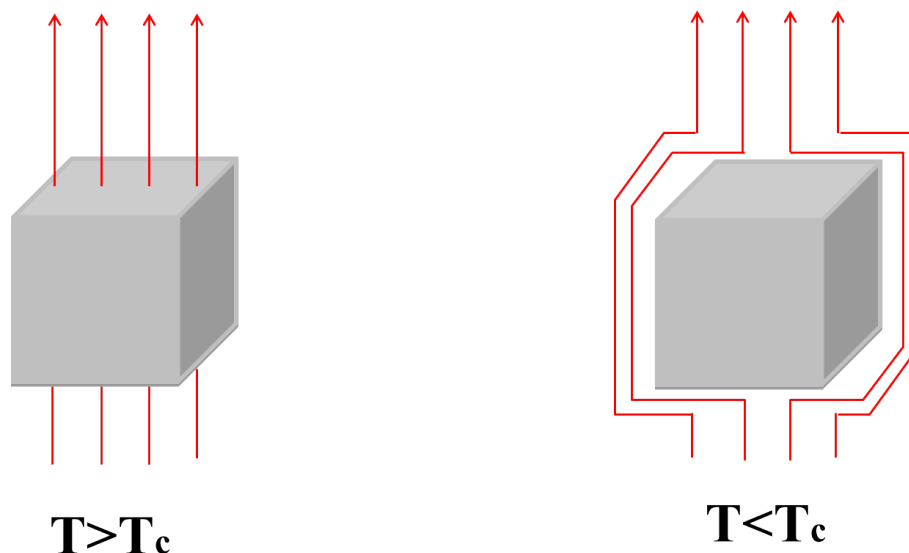


FIGURE 2.2: L'expulsion du champ magnétique dans l'état supraconducteur (l'effet Meissner).

résistance d'un métal lorsqu'il est refroidi au zéro absolu ?

En 1911 suite à un refroidissement du mercure avec de l'hélium liquide, Onnes a montré que la résistance du mercure a disparue soudainement à une température critique égale à  $T_c=4.2K$ . Ce résultat a été le point de départ des supraconducteurs. Plus tard, Il fut bientôt découvert que plusieurs éléments simples présentaient ce phénomène de supraconduction ( $T_c$ )(Pb) =7K en 1922, ( $T_c$ )(Nb) = 9K en 1940) [7].

Dès le début, la motivation était de découvrir des supraconducteurs à des températures critiques ( $T_c$ ) élevées, seulement le composé  $Nb_3Ge$  restait le supraconducteur de ( $T_c$ ) la plus élevée avec la valeur de 30K [8].

En 1933, l'effet Meissner a été découvert. Il a montré que des supraconducteurs expulse un champ magnétique lorsqu'ils sont refroidis au-dessous de ( $T_c$ ), et les lignes de force passent autour du supraconducteur (figure 2.2), qui se comporte donc comme un diamagnétique parfait. L'expulsion du champ peut s'expliquer en termes de courant d'écrantage (screening current) parcourant la surface de manière à produire un champ magnétique égal et opposé au champ appliqué.

La conséquence de ce champ induit est qu'un aimant flotte sur un supraconducteur. On peut aussi faire flotter un supraconducteur sur un aimant. Les supraconducteurs se caractérisent alors par une conductivité parfaite de l'électricité (disparition de toute résistance électrique) et le diamagnétisme parfait (expulsion du champ magnétique).

La supraconductivité existait dans une plage limitée non seulement pour la température mais aussi pour le champ magnétique. L'analyse théorique de A. Abrikosov [9] en 1957 a

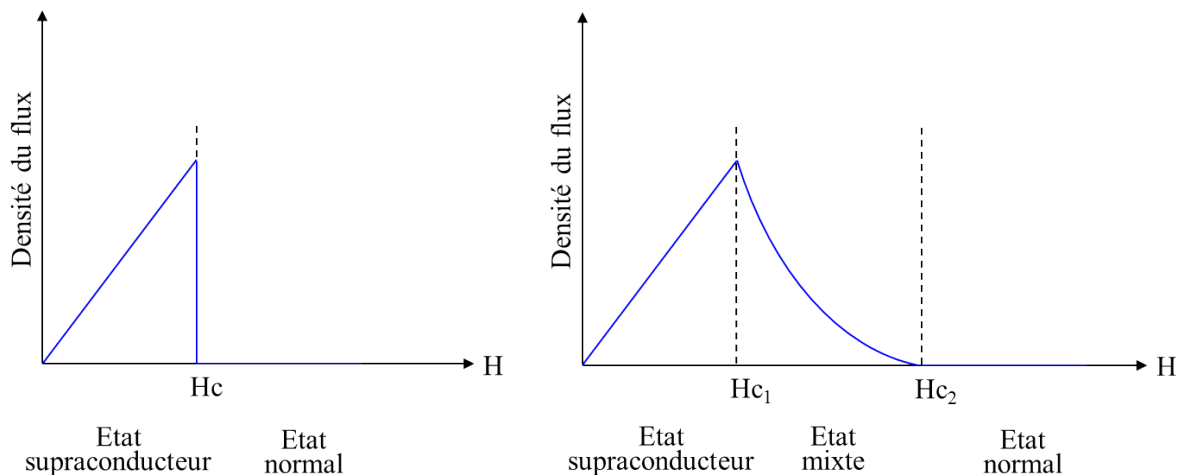


FIGURE 2.3: Illustration du comportement d'un supraconducteur dans un champ magnétique : courbe de la densité du flux en fonction du champ appliqué pour les deux types de supraconducteur I et II.

montré que la supraconductivité peut disparaître via deux scénarios distincts, conduisant ainsi à la classification des matériaux supraconducteurs en ceux de type I et de type II, (figure 2.3). Dans un supraconducteur de type I, la supraconductivité disparaît brusquement à une valeur critique  $H_c$  du champ Magnétique.  $H_c$  est toujours petit ( $\mu_0 H_c$  pas plus de 0.1 tesla). Seuls les supraconducteurs élémentaires purs (à quelques exceptions, comme le Niobium) sont du type I.

Dans un supraconducteur de type II, on ne voit aucune discontinuité, mais plutôt un affaiblissement progressif de la réponse magnétique à partir d'un champ magnétique critique inférieur  $H_{c1}$ . La suppression complète de la supraconductivité ne se produit que lorsque le champ atteint une valeur critique supérieure  $H_{c2}$  qui peut être très élevée ( $\mu_0 H_{c2}$  peut être de plusieurs dizaines, voire de cent, teslas). Les composés et alliages supraconducteurs sont tous du type II.

Depuis sa découverte en 1911, il n'y avait aucun théorème satisfaisant pour expliquer la supraconductivité et ça jusqu'à 1957, quand John Bardine, Leon Cooper et Robert Schreiffer ont publié un théorème qui prend le nom de ses découvreurs Bardine–Cooper–Schreiffer [10], où on distingue les supraconducteurs conventionnels qui résultent d'une interaction attractive entre électrons pour laquelle les phonons jouent un rôle dominant. La supraconductivité conventionnelle a été observée dans de nombreux éléments à basses températures,  $T_c = 9.3K$  pour Nb sous une pression ambiante,  $T_c = 20K$  pour Li sous haute pression. De nombreux alliages et composés intermétalliques ont également montré une supracon-

ductivité conventionnelle, le  $Nb_3G_3$  avait pendant longtemps le plus haut  $T_c$  connu qui est  $23.2K$ , et ceci jusqu'à la découverte du  $MgB_2$  avec une température  $T_c = 39K$  en 2001 [11], qui deviendra le supraconducteur conventionnel «optimal».

La BCS est la théorie la plus réussie pour expliquer la supraconductivité dans les supraconducteurs conventionnels, dans laquelle la supraconductivité peut être expliquée par des interactions électron-phonon (mouvement électronique couplé à des vibrations de réseau) qui fournissent la force attractive, entre deux électrons, pour coupler les électrons et former des paires des électrons, appelés paires de Cooper.

### 2.5.2 Supraconducteurs à Haute température $T_c$ :

La recherche sur la supraconductivité a radicalement changé suite à la découverte par Bednorz et Müller en 1986[12] des supraconducteurs à cuprates (oxyde de cuivre) de  $T_c$  élevé avec des couches de  $O_2$ , tel que  $LaBaCuO_4$  à une température critique de  $35K$ . La découverte était surprenante et excitante, non seulement à cause de la forte augmentation de  $T_c$ , mais aussi parce que dans ce matériau, les paires de Cooper ne peuvent pas être assistées par les phonons comme dans les supraconducteurs conventionnels. Ces constatations ont rendu ce matériau très intéressant. Un autre grand saut à  $90K$  a suivi rapidement, avec la découverte d'une nouvelle famille des supraconducteurs illustrée par  $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$  ("YBCO"), dans lequel (yttrium) peut être remplacé par de nombreux autres éléments de terres rares : La, Nd, Sm, Eu, Gd, Ho, Er, et Lu avec un  $T_c$  similaire. Ces supraconducteurs ont été obtenus en les refroidissant avec de l'azote liquide à  $77K$ . Peu de temps après, des valeurs de  $T_c$  encore plus élevées ont été trouvées dans le système "BSCCO" (oxydes mixtes de bismuth, strontium, calcium et cuivre) et le système « TBCCO » (oxydes mixtes de thallium, barbarium, calcium et cuivre). Les  $T_c$  les plus élevées atteintes dans les systèmes YBCO, BSCCO et TBCCO sont respectivement 93, 110 et  $130K$ .

Les matériaux à haute  $T_c$  à base de cuivre sont tétragonaux et ont un ou plusieurs plans de  $CuO_2$  dans leur structure, qui sont séparé par des couches d'autres atomes. Dans les plans de  $CuO_2$ , chaque ion de cuivre est fortement lié à quatre ions d'oxygène. La supraconductivité de ces matériaux est liée aux processus qui se déroule dans les plans de  $CuO_2$ . Il a été convenu aussi que les fortes corrélations antiferromagnétiques des orbitales presque localisés du  $Cu^{+2}$  responsable de leur supraconductivité à haute température [13]. Le premier oxyde supraconducteur sans éléments en cuivre est un supraconducteur à base de fer,  $LaFeOP$ , qui a été découverte en 2006 par le groupe de Hosono [Tokyo] avec

$T_c = 4K$  [14]. Il a attiré beaucoup plus d'attention en 2008 après la découverte des matériaux analogues.  $LaOFeAs$  dopé  $F$  [15] qui présente une supraconductivité à  $26K$ . Puis  $T_c$  a sauté à  $43K$  dans le supraconducteur  $SmFeAsO_{1-x}F_x$  [16]. Comme dans les cuprates, les paires de Cooper dans les supraconducteurs à base de  $Fe$  ne peuvent pas être assistées par les phonons. Ainsi la théorie BCS rencontre un autre grand échec. L'autre élément important est que cet échec de la théorie BCS a été démontrée par l'évolution remarquable des méthodes de simulations théoriques, dans le domaine de la forte corrélation électronique, notamment la combinaison de la théorie de la densité fonctionnelle (DFT) et de la théorie du champ moyen dynamique [17].

Les supraconducteurs à base de fer qui contiennent des couches de fer et d'un pnictogène (l'arsenic où le phosphore), où des chalcogènes, présentent la deuxième famille de température plus élevée derrière les cuprates. Par la suite, beaucoup de nouveaux supraconducteurs à base de fer ont été réalisés, et sont classés en différentes familles :  $RFeAsO$  (type 1111),  $MFeA_2$  (type 122),  $AFeAs_2$  (type 111),  $FeAsF$  (autre type 1111),  $FeTe$  et  $FeSe$  (type 11),  $Fe_2As_2X_2O_6$  (type 22426) où  $R$  = les éléments de terres rares,  $M = Ca, Ba, Sr$  et  $Eu$ ,  $A = Li$  et  $Ni$ ,  $M = Ca$  et  $Sr$ ,  $X = Sc$  et  $Cr$ .

Comme dans les cuprates à haute température, la supraconductivité dans les pnictures de fer émerge à proximité d'ordre antiferromagnétique et  $T_c$  dépend du dopage ou de la pression appliquée. La question fondamentale dans les supraconducteurs à base de fer est de savoir si les fortes corrélations électroniques et la physique des isolants de Mott, peuvent jouer un rôle dans la supraconductivité de ces matériaux. Il est largement admis que dans les supraconducteurs à base de fer, les effets de corrélations électroniques jouent un rôle important pour les propriétés électroniques à l'état normal aussi que pour la supraconductivité [18, 19, 17, 20, 21, 22, 23, 24]. Les phases métalliques des supraconducteurs à base de fer sont toutes caractérisées par de mauvaises propriétés des métaux, tel que ces mauvaises propriétés suggèrent que les corrélations électron-électron sont suffisamment fortes pour placer les pnictures et les chalcogénures de fer métalliques à proximité de la localisation de Mott [25]. L'état d'isolation de Mott a été découvert dans le  $NaFe_{0.56}Cu_{0.44}$  [2], dans lequel la supraconductivité peut être liée à cet état, soulignant le rôle important des corrélations électroniques dans la supraconductivité à haute température.

## 2.6 Magnétisme

Les matériaux magnétiques existent partout autour de nous, et la compréhension de leurs propriétés a débutée il y a des milliers d'années de notre époque. Les propriétés

magnétiques des solides proviennent du mouvement de leurs électrons, et de leurs moments magnétiques.

La description du magnétisme repose sur les valeurs magnétiques fondamentales, qui sont : le champ magnétique  $H$  et l'induction magnétique  $B$ . Cette dernière représente la capacité d'un matériau à retenir le magnétisme, lorsqu'un champ magnétique  $H$  lui est appliqué. L'aimantation  $M$  d'un solide est la somme des moments magnétiques par unité du volume  $V$ . En général, lorsqu'un matériau soumis à un champ magnétique, on écrit :

$$B = \mu_0(H + M) \quad (2.4)$$

où  $\mu_0$  est la perméabilité du vide ( $4\pi \times 10^{-7} \text{ N/A}^2$ ). L'aimantation  $M$  est donnée par l'expression  $M = \chi H$  où  $\chi$  est la susceptibilité magnétique qui peut être négative ou positive, dans laquelle on peut définir les différents types de matériaux magnétiques. La perméabilité relative du solide  $\mu_r$  est défini par la susceptibilité  $\chi$

$$\mu_r = 1 + \chi \quad (2.5)$$

Les matériaux magnétiques sont classés en différents types selon leur réponse aux champs magnétiques appliqués. En réalité, toute la matière du matériau est magnétique et juste que certains matériaux sont beaucoup plus magnétiques que d'autres. La distinction principale est que dans certains matériaux il n'y a pas d'interaction collective des moments magnétiques atomiques, alors que dans d'autres, il existe une très forte interaction entre les moments magnétiques.

### 2.6.1 Les différents types du comportement magnétique

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

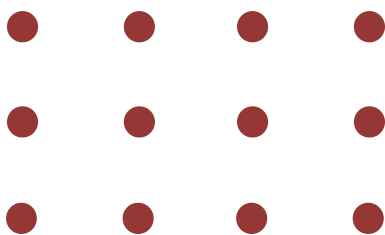


FIGURE 2.4: Illustration schématique du diamagnétisme.

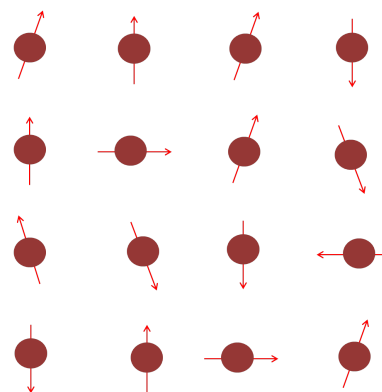


FIGURE 2.5: Illustration schématique du paramagnétisme.

### Diamagnétisme

Le diamagnétisme est une caractéristique des substances qui ne possèdent que des atomes avec un moment magnétique nul. C'est-à-dire leurs orbitales sont tous remplies et il n'y a pas des électrons impaires. Lorsque les matériaux diamagnétiques sont exposés à un champ magnétique, ça résulte d'une aimantation négative et donc une susceptibilité négative, généralement de l'ordre  $10^{-5}$ . Les supraconducteurs présentent un diamagnétisme idéal, lorsqu'ils ont une susceptibilité égale à 1.

### Paramagnétisme :

Dans les matériaux paramagnétiques, certains atomes où ions ont un moment magnétique permanent provient des électrons non appariés dans les orbitales partiellement remplies. Les moments magnétiques ont des interactions négligeables entre eux et peuvent orienter les moments dans n'importe quelle direction, figure 2.5.

En présence d'un champ, il y a un alignement partiel des moments magnétiques atomiques dans la direction du champ, ce qui résulte une aimantation positive et une susceptibilité positive qui dépend de la température «la loi de Curie». Cette susceptibilité est généralement faible, de l'ordre de  $10^{-3}$  à  $10^{-5}$ .

### Ferromagnétisme

Contrairement aux matériaux paramagnétiques, les moments magnétiques dans les matériaux ferromagnétiques présentent de très fortes interactions dites «interactions d'échange positive» produites par des forces d'échange électroniques, ces interactions favorisent le parallélisme des moments magnétiques des atomes voisins, figure 2.6. Tous se passent alors comme si un champ magnétique (champ moléculaire) alignait les moments.

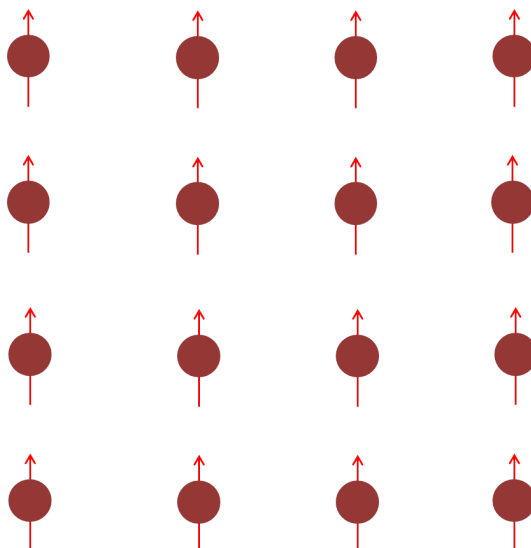


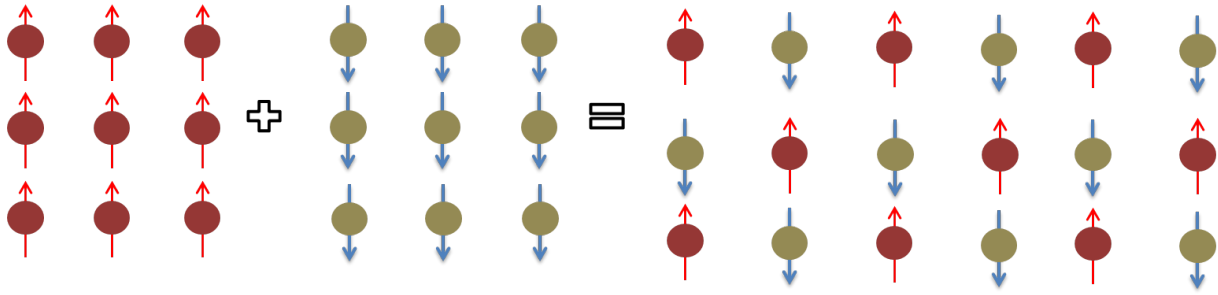
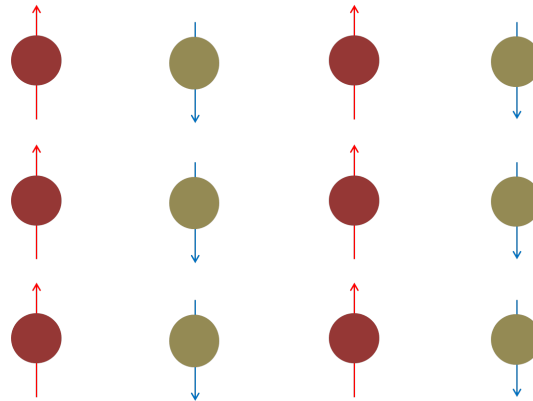
FIGURE 2.6: *Illustration schématique du ferromagnétisme.*

Bien que les forces d'échange électronique dans les aimants ferromagnétiques soient très importantes, l'agitation thermique joue un rôle très important aussi dans ces matériaux. L'interaction d'échange est surmontée par l'agitation thermique et devient insuffisante pour aligner les moments magnétiques entre eux, alors le matériau se comporte comme un paramagnétique. Cela se produit à une température critique appelée température de Curie  $T_c$ , et à cette température la susceptibilité tend à l'infini. En dessous de  $T_c$  les interactions d'échange dominent l'agitation thermique et une aimantation spontanée apparaît en l'absence d'un champ appliqué.

### **Antiferromagnétiques**

L'antiferromagnétisme est une forme faible du magnétisme, avec une susceptibilité faible positive. Les matériaux antiferromagnétiques sont constitués d'un arrangement antiparallèle des moments magnétiques. Ces derniers sont répartis en deux sous réseaux, chacun présente un arrangement ferromagnétique, figure 2.7, en absence du champ magnétique, l'aimantation est nul. Cet arrangement antiparallèle des moments atomiques résulte des interactions, entre atomes voisins, appelées «interactions d'échange négatives», qui agissent contre l'effet du champ appliqué.

De manière similaire aux matériaux ferromagnétiques, pour des températures supérieures à une température critique appelée température de Néel  $T_N$ , ces matériaux se comporte comme des paramagnétiques. Au-dessous de  $T_N$ , la susceptibilité diminue lorsque l'agitation thermique diminue.

FIGURE 2.7: *Illustration schématique de l'antiferromagnétisme*FIGURE 2.8: *Illustration schématique du ferrimagnétisme*

## Ferrimagnétisme

Le ferrimagnétisme caractérise un matériau de type antiferromagnétique dans lequel, deux sous-réseaux, ont des moments magnétiques distincts, figure 2.8. Le ferrimagnétisme présente toutes les caractéristiques du comportement ferromagnétiques, tels que l'aimantation spontanée et la température de Curie. Cependant, les deux types ont un ordre magnétique très différent. Comme tous les ferromagnétiques, cet ordre est perdu au-dessous de la température critique  $T_c$  et le matériau se comporte comme un paramagnétique.

Ces phénomènes magnétiques ne peuvent pas être expliqués sans interactions, dites les *interactions d'échange*. Tandis que la description de ces interactions et tout ce qui concerne le magnétisme est trop compliqué, et ceci à cause du problème de l'interaction de plusieurs corps par impossibilité de le résoudre exactement. Ainsi, la description du magnétisme a été réalisé par le modèle des atomes liés, et le modèle du *magnétisme des électrons localisés* où les électrons responsables du magnétisme restent parfaitement localisés autour de leur noyau d'origine, et se trouvent dans un état électronique assez proche de celui de l'atome ou de l'ion libre, ce modèle s'applique essentiellement aux isolants et



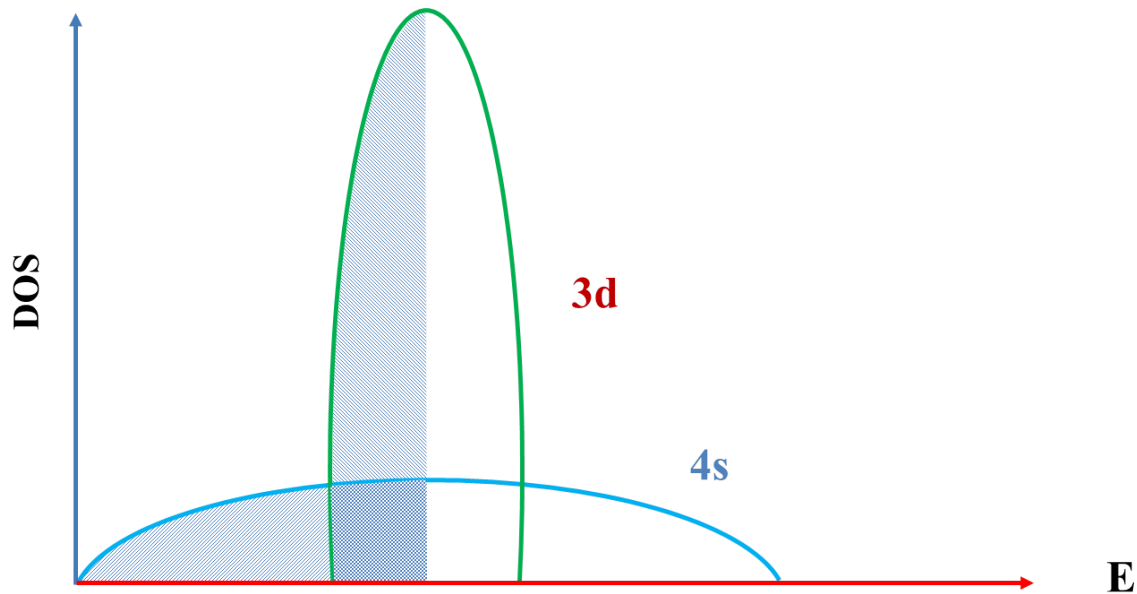


FIGURE 2.9: Densité d'états schématique d'une bande  $s$  et d'une bande  $d$ .

dans une certaine mesure aux métaux de terres rares.

Le modèle *du magnétisme des électrons itinérants* où les électrons responsables du magnétisme sont des électrons de conduction totalement délocalisés et libres de parcourir dans l'échantillon, ce modèle qui est assez théorique est raisonnable dans le cas de certains métaux de transition et de leurs alliages. À partir de ces modèles, on peut distinguer deux séries importantes du magnétisme : les électrons du groupe du fer caractérisés par le remplissage de la couche  $3d$ , et les électrons de la série des terres rares caractérisés par le remplissage de la couche  $4f$  [26].

L'importance de ces deux séries provient du fait que leurs couches d'électrons partiellement remplies  $3d$  et  $4f$  contiennent un nombre d'électrons relativement grands et sont suffisamment profondes pour rester incomplètes, alors ces couches portent des moments magnétiques permanents. Dans les métaux de terres rares le moment magnétique est donné par les électrons  $f$ , et les électrons de valence qui assurent la conduction, et qui proviennent de l'état  $s$  et  $d$ , et c'est par leur intermédiaire que les moments magnétiques localisés des terres rares sont couplés [26]. Dans les métaux de transition Les électrons  $s$  sont complètement délocalisés et se comportent comme des électrons libres avec une densité d'états extrêmement faible par rapport aux électrons  $d$ , figure 2.9, alors ils ont peu d'importance. Les électrons des états  $d$  vont être responsables des propriétés des métaux de transition.

## 2.6.2 Le modèle de Stoner du ferromagnétisme

Le modèle de Stoner [27] est une image du ferromagnétisme basée sur la compétition entre l'augmentation de l'énergie cinétique et la diminution associée à l'énergie potentielle, et lorsque le nombre des fermions du spin-up et spin-down est différent. Ce modèle s'applique à des électrons itinérants, dont l'énergie cinétique est beaucoup plus grande que l'énergie d'interaction entre électrons, et décrit dans les grandes lignes le ferromagnétisme des métaux et des alliages de la série 3d. Le principe de Pauli postule que la fonction d'onde de tous les électrons doit être totalement antisymétrique dans la permutation de deux électrons, donc, deux électrons de mêmes spins ne peuvent jamais se trouver au même temps au même endroit, mais la probabilité de trouver deux électrons de spin opposés au même endroit est non nulle. Cela veut dire que deux électrons de spins opposés se repousseront en moyenne, via les interactions coulombiennes, plus que deux électrons de mêmes spins qui se sentent moins, puisqu'ils ne peuvent jamais être au même endroit. Sur la base des conséquences de ce principe, Stoner a construit son modèle.

Soit un système avec densité d'états  $N(E)$ , et les fermions de *spin-up* et *spin-down* remplissant les niveaux d'énergie jusqu'au même niveau d'énergie maximale de Fermi  $E_F$ . La densité des fermions up et la densité des fermions down sont égaux et noté par « $n$ ». Le changement dans l'énergie du système résulte une réduction de  $\delta n$  de la densité des électrons à spin-up, et parallèlement d'une augmentation du nombre de fermions à spin-down de  $\delta n$ . Le transfert d'un supplément de fermion  $\delta n$  dans le groupe down, signifie que les niveaux d'énergies occupées sont supérieurs à  $E_F$ .

Par définition la densité d'états est le nombre de niveaux à une énergie  $E$ .

$$N(E) = \frac{\delta N}{\delta E} \quad (2.6)$$

donc  $\delta n = N(E_F)\delta\varepsilon$ , où  $\delta n$  est le nombre de fermions de spin up transféré par l'énergie  $\delta\varepsilon$ . Ce transfert conduit à une augmentation de l'énergie cinétique comme suit.

$$\Delta E_c = N(E_F)(\delta\varepsilon)^2 \quad (2.7)$$

La variation d'énergie d'interaction entre les électrons est :

$$\Delta E_{int} = -IN^2(E_F)(\delta\varepsilon)^2 \quad (2.8)$$

La variation totale de l'énergie est donnée par la somme de (2.7) et (2.8)

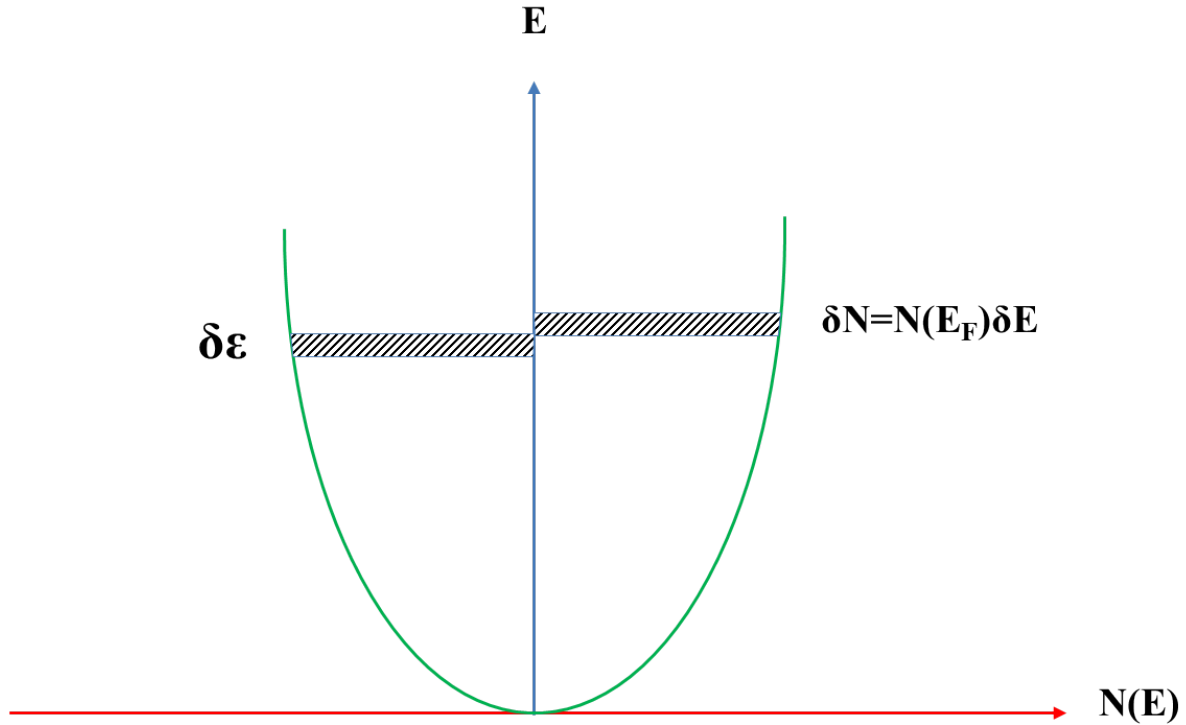


FIGURE 2.10: Illustration du modèle de Stoner : densité d'états pour les électrons de spin  $\uparrow$  et  $\downarrow$ .

$$\Delta E = N(E_F)(\delta\varepsilon)^2\{1 - IN(E_F)\} \quad (2.9)$$

Si  $IN(E_F) > 1$ , le changement de l'énergie totale est  $\Delta E < 0$ , il est donc avantageux d'avoir des densités des électrons up et down différents et donc favorable au ferromagnétisme, c'est le critère de Stoner.

Le  $I$  est déterminé par l'interaction Coulombienne d'échange et dans la pratique on l'ajuste à l'expérience.

Ce critère montre que les métaux ferromagnétiques doivent présenter une grande densité d'états au niveau de Fermi à l'état paramagnétique, en effet les trois métaux ferromagnétiques de la série 3d, le fer, le cobalt et le nickel remplissent le critère de Stoner [26]. En général, plus les bandes d sont larges, moins leur densité d'états au niveau de Fermi est grande. C'est pourquoi, les métaux des séries de transition 4d et 5d, dont les largeurs des bandes sont deux à trois fois plus grandes que pour la série 3d, ne sont pas magnétiques et explique bien pourquoi le cuivre qui a ses bandes 3d complètement pleines, et son niveau de Fermi dans la bande 4s (très large) n'est pas magnétique.

Par contre le Nickel est ferromagnétique, le niveau de Fermi tombe en plein dans la bande 3d et la bande 4s est partiellement remplie [28]. Ce qui fait du nickel le meilleur exemple

d'aimant itinérant. Dans le cas d'un atome, la densité d'état est  $n(\varepsilon)$ , ce qui induit la condition pour l'instabilité en faveur du ferromagnétisme soit :

$$Un(\varepsilon) > 1$$

L'autre écriture du critère de Stoner est de remplacer la quantité  $I$  par une quantité plus physique définie par la répulsion entre deux électrons sur le même site, ce critère montre que le magnétisme provient d'une répulsion locale, sur-site. Cette analyse est à l'origine du modèle théorique de l'hamiltonien de Hubbard [5].

### 2.6.3 Les interactions d'échanges

L'interaction d'échange est un effet de la mécanique quantique, dû à l'interaction coulombienne et le principe d'exclusion de Pauli. Le principe de Pauli stipule que deux électrons ne peuvent occuper le même état quantique, donc les fonctions d'ondes à plusieurs électrons doivent être antisymétriques pour l'échange de deux électrons, c'est-à-dire :

$$\Psi(1, 2) = -\Psi(2, 1) \quad (2.10)$$

La fonction d'onde  $\Psi(1, 2)$  est le produit de la fonction d'espace  $\varphi(1, 2)$  par la fonction de spin  $\chi(1, 2)$ , et selon la symétrie de ces fonctions on a deux types de fonctions d'onde :

$$\Psi_I(1, 2) = \varphi_A(1, 2)\chi_S(1, 2) \quad (2.11)$$

$$\Psi_{II}(1, 2) = \varphi_S(1, 2)\chi_A(1, 2) \quad (2.12)$$

où les indices  $S$  et  $A$  désignent respectivement les fonctions symétriques et antisymétriques. La fonction d'onde antisymétrique décrit l'état singulier de spin :

$$\chi_A(1, 2) = \frac{1}{\sqrt{2}}(|1 \uparrow, 2 \downarrow\rangle - |1 \downarrow, 2 \uparrow\rangle) \quad (2.13)$$

La fonction symétrique  $\chi_S^m(1, 2)$  ( $m = 0, \pm 1$ ) décrit l'état triplet

$$\chi_S^1(1, 2) = (|1 \uparrow, 2 \uparrow\rangle); \chi_S^{-1}(1, 2) = (|1 \downarrow, 2 \downarrow\rangle); \chi_S^0(1, 2) = \frac{1}{\sqrt{2}}(|1 \uparrow, 2 \downarrow\rangle + |1 \downarrow, 2 \uparrow\rangle).$$

L'énergie correspondant aux deux états s'écrit :

$$E_{I(II)} = \iint \varphi_{A(S)}(r_1, r_2)H(r_1, r_2)\varphi_{A(S)}^*(r_1, r_2)dr_1dr_2 \quad (2.14)$$

La différence entre les fonctions d'espaces  $\varphi_A(1, 2)$  et  $\varphi_S(1, 2)$  conduit à des énergies  $E_I$  et  $E_{II}$  différentes, tel que cette différence d'énergie est l'origine des interactions d'échange entre les spins des électrons 1 et 2.

L'énergie d'échange s'écrit :

$$J_{12} = \frac{E_I - E_{II}}{2} \quad (2.15)$$

L'énergie d'un état de spin quelconque s'écrit :

$$E(S_1, S_2) = E_0 - 2J_{12}S_1S_2 \quad (2.16)$$

$S_1S_2 = 1/4$  Pour l'état singulet de spin total  $S = 0$  et  $S_1S_2 = -3/4$  pour l'état triplet de spin total  $S = 1$ .

L'interaction d'échange  $J_{12}$  dans la molécule d'Hydrogène pour les fonctions d'onde  $\varphi_1(r)$  et  $\varphi_2(r)$  à un électron s'écrit :

$$J_{12} = \frac{V - UL^2}{1 - L} \quad (2.17)$$

où :  $U = \int d^3r d^3r' H(r, r') |\varphi_1(r) \varphi_2^*(r')|^2$  : l'intégral de coulomb.

$V = \int d^3r d^3r' H(r, r') \varphi_1(r) \varphi_1^*(r') \varphi_2(r') \varphi_2^*(r)$  : l'intégral d'échange.

$L = \int d^3r \varphi_1(r) \varphi_2^*(r)$  : le recouvrement entre les deux orbitales.

D'après ces équations on conclut que l'interaction d'échange est une conséquence directe de l'anti-symétrie des fonctions d'onde et correspond à la différence d'énergie entre les fonctions d'onde symétriques et antisymétriques d'espace. Sa valeur dépend dans ce cas de l'interaction coulombienne (U et V) entre les électrons situés sur des atomes voisins.

Les interactions d'échanges ont été introduites en 1929 par les travaux de Heisenberg [28] qui ont donné la naissance du célèbre modèle d'Heisenberg :

$$H_{Heis} = -J \sum_{i \neq j} S_i S_j \quad (2.18)$$

où la sommation est effectuée uniquement sur sites  $i$  et  $j$  premiers voisins,  $S_i$  et  $S_j$  sont les spins des sites  $i$  et  $j$ ,  $J$  est la constante d'échange.

L'hamiltonien d'Heisenberg favorise les spins parallèles si  $J < 0$ , dans ce cas le couplage est ferromagnétique, et les spins antiparallèles si  $J > 0$  où le couplage est antiferromagnétique, et ce modèle est valable pour les théories du magnétisme dans les isolants où les moments magnétiques sont assez bien localisés. Selon la distance entre les mo-

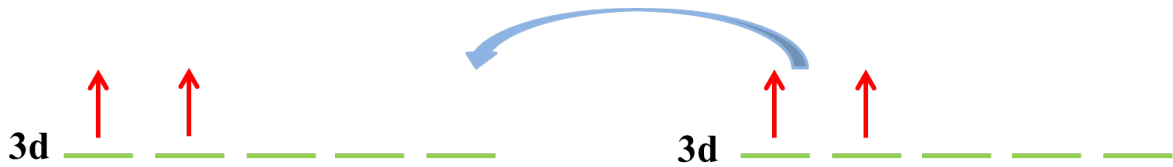


FIGURE 2.11: Ferromagnétisme d'une bande presque vide.

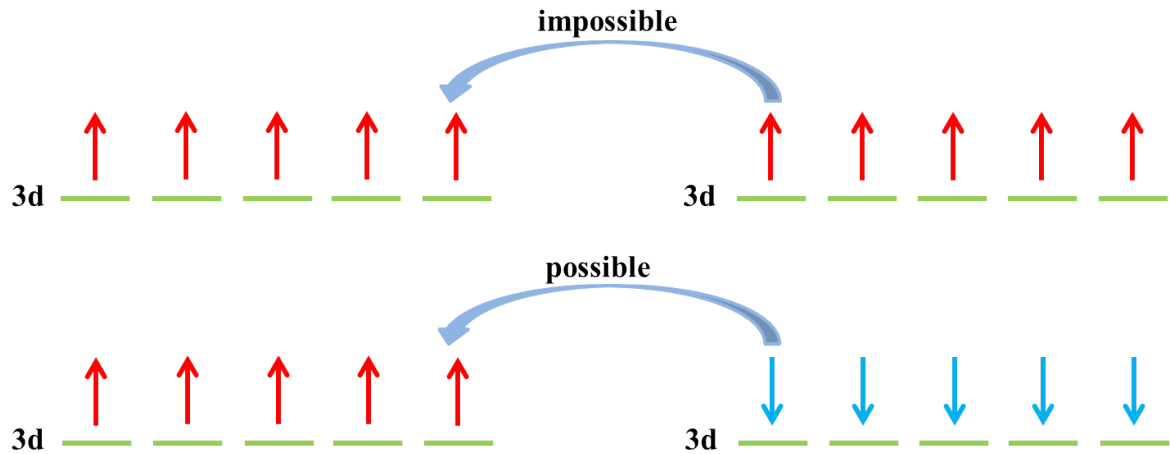


FIGURE 2.12: Antiferromagnétisme d'une bande à moitié pleine.

ments magnétiques, on distingue deux types des interactions d'échange : *l'échange direct* et *l'échange indirect*.

Les interactions d'échange entre deux moments de spin voisins proviennent du recouvrement des orbitales magnétiques de deux atomes adjacents. Ces interactions dites «*échange direct*» sont fortes en particulier pour les métaux 3d, qui appartiennent à la série du fer (la première série des métaux de transition), ces électrons qui ont un caractère itinérant occupent des orbitales étroites partiellement remplies. L'interaction entre ces moments est due au recouvrement des orbitales 3d des sites voisins. Le rôle des électrons  $s$  présents au niveau de Fermi est négligeable, autant dans la stabilisation des moments magnétiques, ainsi que dans l'interaction entre les moments. L'interaction entre les moments 3d dépend du remplissage de la bande où pour une bande presque vide (ou presque pleine) l'interaction est ferromagnétique, et pour une bande à moitié pleine l'interaction est antiferromagnétique. Pour deux atomes de premiers voisins avec petit nombre d'électrons, la configuration ferromagnétique sera privilégiée car elle minimise l'énergie cinétique en permettant aux électrons de se déplacer d'un atome à l'autre (figure 2.11). Pour une bande à moitié pleine, la configuration ferromagnétique ne permet pas aux électrons de se déplacer, figure 2.12(haut) ; en revanche, la configuration antiferromagnétique le permet et sera donc privilégiée, figure 2.12(bas).

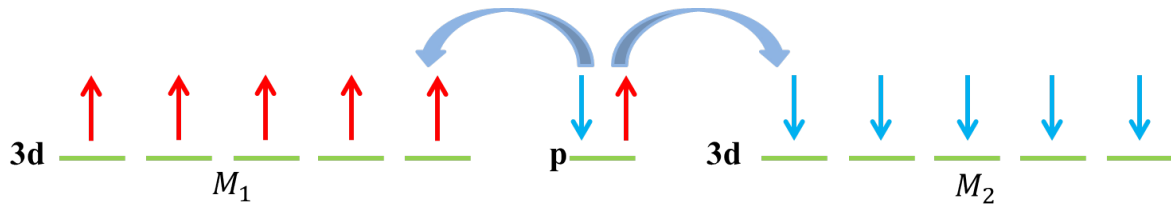


FIGURE 2.13:  $M_1$  et  $M_2$  : ions de transition. L'orbitale  $p$  orientée le long de l'axe  $M_1 - M_2$  s'hybride avec les orbitales  $d$  des ions :  $M_1$  et  $M_2$ .

Si le recouvrement des fonctions d'onde impliquées est faible, l'échange direct ne représente pas le mécanisme dominant des propriétés magnétiques. Pour cette classe de systèmes, l'interaction d'échange indirecte est responsable du magnétisme. Les différentes classes de l'échange indirect dépendent considérablement du type du matériau magnétique.

### Super-échange

Ce type de l'échange indirect apparaît dans les solides ioniques : c'est le cas de la plupart des oxydes, sulfures et halogénures de métaux de transition. L'interaction d'échange entre les ions magnétiques non voisins est médié au moyen d'un ion ( $O^{-2}$ ,  $S^{-2}$ ,  $Br^{-}$ ,  $Cl^{-1}$ ,  $F^{-1}$ ...). Les ions magnétiques sont alors situés à une distance telle que les fonctions d'onde  $3d$  des électrons appartenant à des ions voisins ne se recouvrent pas, mais le recouvrement entre les fonctions d'onde  $3d$  et  $p$  ( $2p, 3p$  ou  $4p$ ) étant important.

Le simple exemple donné dans la (figure 2.13), présente deux ions métalliques de transition ( $M_1$ ) et ( $M_2$ ) sont séparés par l'ion ( $O$ ). l'orbitale  $p$  de l'ion, qui est remplie dans l'état fondamental, peut échanger un électron avec chacune des orbitales  $3d$  adjacentes, c'est-à-dire un seul électron  $d$  du métal de transition ( $M_1$ ) et ( $M_2$ ) s'hybride avec les orbitales  $p$  et résulte une liaison ionique  $M^{+2}$  et  $O^{-2}$ .

Lorsque l'un des électrons  $p$  est excité dans un état vide ( $M_1$ ) pour former une liaison ( $p - d$ ); il laisse un électron de spin opposé qui peut être échangé avec les états  $d$  de l'autre espèce ( $M_2$ ) couplé à cette orbitale  $p$ .

L'interaction super-échange est une conséquence de la symétrie différente des états  $p$  et  $d$  : l'une des orbitales  $p$  représente deux états électroniques (spin et up) dont les fonctions d'ondes spatiales ont une symétrie de rotation de  $360^\circ$ , l'une des cinq orbitales  $d$  représente deux états qui ont une symétrie de rotation de  $180^\circ$ . Ainsi un état  $p$  contient des électrons qui ont des spin-up et spin-down concentrés dans des lobes distants de  $180^\circ$ , et de  $90^\circ$  pour un état  $d$ . Ces concentrations de spin, ainsi que le fait du saut de spin conserve l'orientation du spin, produisent le couplage de spin antiferromagnétique entre les ions de

métaux de transition les plus proches.

### L'interaction d'échange RKKY

Dans les composés de terres rares, les électrons s et d se comportent comme des électrons délocalisés, les électrons 4f sont très fortement liés et leurs orbitales ont une extension spatiale très faible, bien inférieure aux distances interatomiques. Il ne peut donc y avoir d'interaction directe entre les électrons 4f situés sur des atomes différents.

Ce sont les électrons de conduction qui couplent les moments magnétiques : les spins des électrons du terre rare crée un champ  $h_i = JS_i/g\mu_B\mu_0$  polarisant les électrons de conduction. Cette polarisation se propage dans le réseau et crée une aimantation des électrons de conduction en tout point j du réseau, tel que cette aimantation qui due à ce champ local  $h_j$  sur un autre site j est défini par la susceptibilité généralisée  $\chi_{ij}$  :  $m_i = \chi_{ij}h_j = J\chi_{ij}S_j/g\mu_B\mu_0$ , alors il y aura une interaction indirecte entre les spins (ou les moments magnétiques) des deux sites i et j, avec une énergie d'interaction donné par :

$$E_{ij} = -Jm_iS_i/g\mu_B = -J^2\chi_{ij}S_iS_j/(g\mu_B)^2\mu_0 \quad (2.19)$$

À grande distance cette interaction d'échange indirect est oscillante entre des valeurs positives et négatives en fonction de la distance entre les ions  $r_{ij}$ ,

$$J_{RKKY}(r) \propto F(2k_F r_{ij}) \quad (2.20)$$

### Le double échange

Dans les oxydes de métaux de transition, l'interaction d'échange est du type super-échange, mais elle n'agit qu'entre des ions qui sont dans un état de valence fixe. Dans certains oxydes, l'ion de transition peut présenter deux états de valence différents (nombre d'électrons), tel qu'une interaction ferromagnétique se produit entre ces deux ions, appelée double échange, toujours par l'intermédiaire de l'hybridation avec les orbitales p de l'ion  $O^{-2}$ , figure 2.14.

Pour expliquer le mécanisme de l'interaction d'échange on considère l'exemple suivant,  $LaMnO_3$  se produit comme  $La^{+3}Mn^{+3}O_3^{2-}$ , et les ions  $Mn^{+3}$  présentent quatre électrons dans la couche 3d. Remplaçant une partie de  $La$  par des atomes  $Sr$  donne le composé  $La_{1-X}Sr_XMnO_3$  où des états de valances mixtes des ions  $Mn$  sont présentés



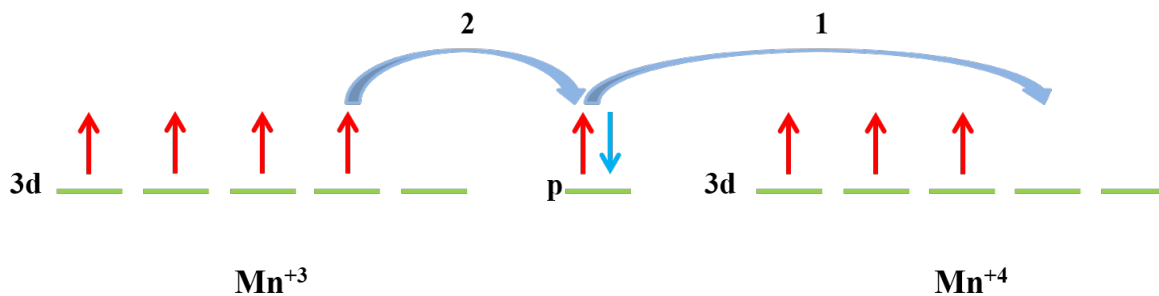


FIGURE 2.14: En raison de la règle de Hund, l'électron supplémentaire de l'ion  $Mn^{+3}$  ne peut se déplacer sur un site voisin (les spins sont parallèles de  $Mn^{+4}$ ).

$Mn^{+3}$  et  $Mn^{+4}$ . Ce dopage conduit à la transition de semi-conducteur paramagnétique au métallique ferromagnétique.

On considère l'interaction de  $180^\circ$  du Mn-O-Mn dans laquelle les orbitales 3d de Mn sont en interaction directe avec les orbitales p de O. selon la règle de Hund, l'ion O abandonne son électron de spin-up à  $Mn^{+4}$ , donc son orbitale vacante peut être rempli par un électron de  $Mn^{+3}$  (l'électron 3d de  $Mn^{+3}$  est mobile, tandis que les électrons de  $Mn^{+4}$  sont localisés). À la fin de ce processus, un électron s'est déplacé entre les ions métalliques voisins, conservant ainsi son spin (figure 2.14).

Selon la règle de Hund le couplage du spin de l'électron mobile doit être parallèle au spin des électrons localisés. Par conséquent, le saut ne peut se produire que des spins parallèles pour les électrons localisés sur les sites voisins, figure 2.14.

## 2.7 Le magnétisme dans l'isolant de Mott

L'état des isolants de Mott est caractérisé par la localisation des électrons, un par site. De manière correspondante, l'apparition d'électrons localisés dans un système implique simultanément l'apparition de spins localisés ou de moments magnétiques localisés ; qui doivent être ordonnés d'une manière ou d'une autre à basse température.

Dans le modèle de Hubbard, Eq (2.1), avec un électron par site,  $n = 1$  et avec une interaction forte  $U \gg t$ , nous résolvons d'abord le problème des électrons non interagissant (le premier terme de l'hamiltonien), puis prenons en compte les interactions (le second terme de).

Le magnétisme de l'isolant de Mott peut être expliqué de la manière suivante , le premier terme de l'hamiltonien Eq (2.1) présente le saut des électrons qui déplace un électron d'un site à un site voisin. Pour le premier ordre, des états excités, du type qui est montré dans la figure 2.1, vont être créés contenant deux électrons, tel que l'énergie

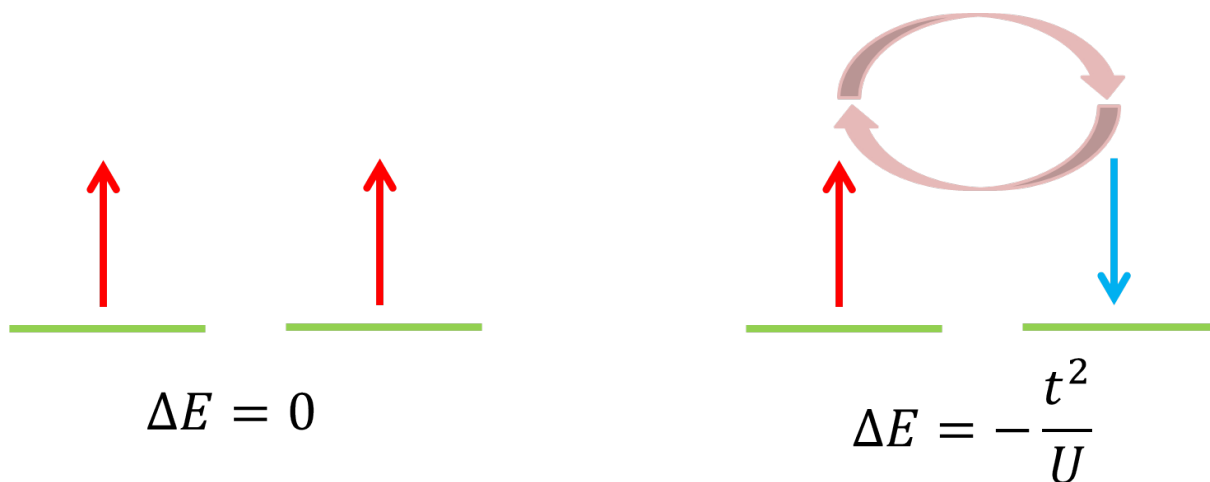


FIGURE 2.15: L'origine de super-échange antiferromagnétique dans les isolants de Mott.

de cet état excité est  $E_{ex} = U$ . La deuxième application du même terme sautillant de l'Eq (2.1), peut ramener un électron du site doublement occupé au site vide et nous ramener à l'état fondamental. Pour les spins parallèles, figure 2.15(à gauche), toutefois, ce processus est interdit par le principe d'exclusion de Pauli, c'est-à-dire que le gain d'énergie correspondant est égal à zéro. Pour les spins antiparallèles, figure 2.15 à droite, cela est autorisé et donne le gain d'énergie  $-2t^2/U$ . En effet, ce terme décrit le saut d'un électron se produisant deux fois, nous avons donc  $t^2$  dans le numérateur et dans le dénominateur, apparaît l'énergie de l'état intermédiaire avec deux électrons sur un site, égal à  $U$  (le facteur 2 provient de la fait qu'il existe deux processus de ce type : d'abord en sautillant de gauche à droite et de droite à gauche). L'électron «sautant» d'un site  $i$  vers un site  $j$  peut retourner à son emplacement d'origine, et également à la deuxième étape l'électron du site  $j$  peut se déplacer vers le site  $i$ , c'est-à-dire il se produit un échange entre les deux électrons. Ce mécanisme d'interaction d'échange est appelé le super-échange [29]. L'état magnétique de notre système peut être décrit comme suit, au lieu d'un hamiltonien électronique d'origine (2.1), en l'échange par le Hamiltonien effectif de Heisenberg :

$$H_{eff} = J \sum_{\langle ij \rangle} S_i S_j \quad (2.21)$$

$$J = \frac{2t^2}{U} \quad (2.22)$$

D'après la forme de l'hamiltonien effectif pour les isolants de Mott Eq (2.21), nous voyons bien que l'état fondamental du modèle simple non dégénéré de Hubbard Eq (2.1) pour  $n = 1$  et  $U \gg t$  est un état avec un ordre antiferromagnétique, avec une interaction super-échange.

## Bibliographie

- [1] N.F Mott. Metal-insulator transition. *Reviews of Modern Physics*, 40(4) :677, 1968.
- [2] Yu Song, Zahra Yamani, Chongde Cao, Yu Li, Chenglin Zhang, Justin S Chen, Qingzhen Huang, Hui Wu, Jing Tao, Yimei Zhu, et al. A mott insulator continuously connected to iron pnictide superconductors. *Nature communications*, 7 :13879, 2016.
- [3] J Eisert. Emergent phenomena in correlated matter. 2013.
- [4] BH Brandow. Theory of mott insulators. *International Journal of Quantum Chemistry*, 10(S10) :417–434, 1976.
- [5] Eva Pavarini, A Lichtenstein, Dieter Vollhardt, and E Koch. The lda+ dmft approach to strongly correlated materials. 2011.
- [6] Dirk Van Delft and Peter Kes. The discovery of superconductivity. *Physics Today*, 63(9) :38–43, 2010.
- [7] Ludivine Chauvière. *Magnétisme et supraconductivité dans les pnictures de fer étudiés par diffusion Raman*. PhD thesis, 2011.
- [8] Ram Gopal Sharma. *Superconductivity : Basics and applications to magnets*, volume 214. Springer, 2015.
- [9] AA Abrikosov. The magnetic properties of superconducting alloys. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2(3) :199–208, 1957.
- [10] John Bardeen, Leon N Cooper, and John Robert Schrieffer. Theory of superconductivity. *Physical review*, 108(5) :1175, 1957.
- [11] Cristina Buzea and Tsutomu Yamashita. Review of the superconducting properties of mgb2. *Superconductor Science and Technology*, 14(11) :R115, 2001.
- [12] J George Bednorz and K Alex Müller. Possible high c superconductivity in the ba-la-cu-o system. *Zeitschrift für Physik B Condensed Matter*, 64(2) :189–193, 1986.
- [13] Elbio Dagotto. Correlated electrons in high-temperature superconductors. *Reviews of Modern Physics*, 66(3) :763, 1994.
- [14] Yoichi Kamihara, Hidenori Hiramatsu, Masahiro Hirano, Ryuto Kawamura, Hiroshi Yanagi, Toshio Kamiya, and Hideo Hosono. Iron-based layered superconductor : Laofep. *Journal of the American Chemical Society*, 128(31) :10012–10013, 2006.
- [15] Yoichi Kamihara, Takumi Watanabe, Masahiro Hirano, and Hideo Hosono. Iron-based layered superconductor la [o1-x f x] feas (x= 0.05- 0.12) with t c= 26 k. *Journal of the American Chemical Society*, 130(11) :3296–3297, 2008.

- [16] XH Chen, T Wu, G Wu, RH Liu, H Chen, and DF Fang. Superconductivity at 43 k in  $\text{SmFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ . *nature*, 453(7196) :761, 2008.
- [17] K Haule, JH Shim, and G Kotliar. Correlated electronic structure of  $\text{LaO}_{1-x}\text{F}_x\text{FeAs}$ . *Physical review letters*, 100(22) :226402, 2008.
- [18] M. Yuji. Physics of iron-based high temperature superconductor. 2014.
- [19] Qimiao Si and Elihu Abrahams. Strong correlations and magnetic frustration in the high  $T_c$  iron pnictides. *Physical Review Letters*, 101(7) :076401, 2008.
- [20] MM Qazilbash, JJ Hamlin, RE Baumbach, Lijun Zhang, David J Singh, MB Maple, and DN Basov. Electronic correlations in the iron pnictides. *Nature Physics*, 5(9) :647, 2009.
- [21] Anna Tamai, AY Ganin, E Rozbicki, J Bacsá, W Meevasana, PDC King, M Caffio, R Schaub, S Margadonna, K Prassides, et al. Strong electron correlations in the normal state of the iron-based  $\text{FeSe}_{0.42}\text{Te}_{0.58}$  superconductor observed by angle-resolved photoemission spectroscopy. *Physical review letters*, 104(9) :097002, 2010.
- [22] A Yamasaki, Y Matsui, S Imada, K Takase, H Azuma, T Muro, Y Kato, A Higashiya, A Sekiyama, S Suga, et al. Electron correlation in the  $\text{FeSe}$  superconductor studied by bulk-sensitive photoemission spectroscopy. *Physical Review B*, 82(18) :184511, 2010.
- [23] Pengcheng Dai, Jiangping Hu, and Elbio Dagotto. Magnetism and its microscopic origin in iron-based high-temperature superconductors. *Nature Physics*, 8(10) :709, 2012.
- [24] Andrey Kostin, Peter O Sprau, Andreas Kreisel, Yi Xue Chong, Anna E Böhmer, Paul C Canfield, Peter J Hirschfeld, Brian M Andersen, and JC Séamus Davis. Imaging orbital-selective quasiparticles in the Hund's metal state of  $\text{FeSe}$ . *Nature materials*, page 1, 2018.
- [25] Shailaj Kumar Shrivastava and Girijesh Kumar. High- $T_c$  superconductivity in iron-based pnictides and chalcogenides. 2019.
- [26] E Du Trémolet de Lacheisserie. Magnétisme (tome1)-fondement. *Grenoble Sciences*, 106, 1999.
- [27] Edmund Clifton Stoner. Collective electron ferromagnetism. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences*, 165(922) :372–414, 1938.
- [28] Laurent-Patrick Lévy. *Magnétisme et supraconductivité*. Edp Sciences, 2012.

- 
- [29] Philip W Anderson. New approach to the theory of superexchange interactions. *Physical Review*, 115(1) :2, 1959.

### 3.1 La résolution de l'équation de Schrödinger

Le but principal de la plupart des approches quantiques est la solution de l'équation de Schrödinger stationnaire non relativiste. On utilise la notation  $\vec{x}_i = (\vec{r}_i, \vec{s}_i)$  qui décrit la position et le style de l'ième électron. Pour simplifier l'étude, on ne considère pas le spin du noyau[1].

$$\hat{H}\Psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N, \vec{R}_1, \dots, \vec{R}_N) = E\Psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N, \vec{R}_1, \dots, \vec{R}_N) \quad (3.1)$$

où  $\hat{H}$  est l'Hamiltonien d'un système composé de M noyaux et N électrons.

$$\begin{aligned} \hat{H} = & -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \frac{1}{2} \sum_{A=1}^M \frac{1}{M_A} \nabla_A^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} \\ & + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \end{aligned} \quad (3.2)$$

A, B et i, j représentent les noyaux et les électrons respectivement, on utilise  $x_{\alpha\beta} = x_\alpha - x_\beta$ . Les deux premiers termes décrivent l'énergie cinétique des électrons et noyaux. Les trois termes restants représentent l'interaction électrostatique attractive entre les noyaux et les électrons, et le potentiel de répulsion dû à l'interaction électron-électron et noyau-noyau. Les unités atomiques sont utilisées :  $e = 1, \hbar = 1, m_e = 1$ .

En principe tout ce qui concerne le système est connu si l'on peut résoudre l'équation de Schrödinger ci-dessus. Cependant, il est impossible de la résoudre en pratique. Cette équation peut être simplifiée si nous prenons les différences significatives entre les masses

des noyaux et des électrons. Une approximation dite Born-Oppenheimer (BO) a été faite par Born et Oppenheimer en 1927 [2].

Par conséquent nous pouvons considérer que les électrons se déplacent dans le champ des noyaux fixes, où l'énergie cinétique des noyaux est zéro et l'énergie potentielle dû à la répulsion noyau-noyau seulement une constante. L'Hamiltonien se réduit à l'Hamiltonien électronique :

$$\hat{H}_{elect} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} = \hat{T} + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_{ee} \quad (3.3)$$

L'énergie totale est alors la somme de  $E_{elect}$ , dont  $E_{elect}$  reste en dépendance avec la configuration des positions des noyaux considéré, c-à-d,  $E_{elect}(r_i, R_A)$ , et le terme constant de répulsion nucléaire  $E_{nuc}$  :

$$\hat{H}_{elect} \psi_{elect} = E_{elect} \psi_{elect} \quad (3.4)$$

et

$$E_{tot} = E_{elect} + E_{nuc} \quad (3.5)$$

tel que :

$$E_{nuc} = \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (3.6)$$

L'idée principale de l'approximation de BO est de séparer le mouvement des électrons et des noyaux.

## 3.2 L'approximation de Hartree Fock

En 1928, deux ans après la publication de l'équation de Schrödinger, Hartree [3] a proposé une méthode pour résoudre cette équation pour les systèmes à plusieurs électrons. Cette approximation considère les électrons indépendants les uns des autres.

$$\psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N) = \psi_1(\vec{x}_1) \psi_2(\vec{x}_2) \dots \psi_N(\vec{x}_N) \quad (3.7)$$

Hartree a supposé que chaque électron se déplace dans le potentiel moyen des interactions électrostatiques avec des électrons environnants, et à rapprocher ce potentiel moyen comme un potentiel effectif  $V_{eff}$

$$V_{eff} = \sum_i \int d\vec{x}_j \frac{|\psi_j(r_j)|^2}{|r_i - r_j|} \quad (3.8)$$

chaque fonction d'onde d'un électron est une solution de l'équation de Schrödinger mono électronique.

$$\left(-\frac{\nabla_i^2}{2} + V_{ext} + V_{eff}\right) \psi_i(\vec{x}_i) = \epsilon_i \psi_i(\vec{x}_i) \quad (3.9)$$

où  $V_{ext}$  est le potentiel dû aux noyaux et  $V_{eff}$  le champ moyen représentant l'interaction avec les autres électrons.

En 1930, Fock[4] a montré que la fonction d'onde des mouvements électroniques de Hartree ne satisfait pas le principe d'exclusion de Pauli. Fock a appliqué le déterminant de Slater pour construire la fonction d'onde électronique dans la méthode de Hartree pour corriger ce défaut. Cette approximation découle directement de ce qui a été fait ci-dessus pour l'approximation de Hartree, en tenant compte uniquement de la nécessité d'état antisymétrique pour les fermions, ajouter un terme d'échange supplémentaire dans le résultat final, est réécrit la fonction d'onde sous la forme :

$$\psi_{HF} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{pmatrix} \psi_1(\vec{x}_1) & \cdots & \psi_1(\vec{x}_N) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_N(\vec{x}_1) & \cdots & \psi_N(\vec{x}_N) \end{pmatrix} \quad (3.10)$$

L'énergie de HF est donne par :

$$\begin{aligned} E_{HF} &= \langle \psi_{HF} | \widehat{H} | \psi_{HF} \rangle \\ &= \sum_{i=1}^N \left[ -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_A \frac{Z_A}{r_{iA}} \right] \psi_i^*(\vec{x}_1) \psi_i(\vec{x}_1) \\ &+ \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^N \int \left[ |\psi_i(\vec{x}_1)|^2 \frac{1}{r_{12}} |\psi_j(\vec{x}_2)|^2 \right. \\ &\left. + \psi_i^*(\vec{x}_1) \psi_j^*(\vec{x}_2) \frac{1}{r_{12}} \psi_i(\vec{x}_2) \psi_j(\vec{x}_1) \right] d\vec{x}_1 d\vec{x}_2 \end{aligned} \quad (3.11)$$

La minimisation de  $E_{HF}$  conduit aux équations de Hartree-Fock

$$\hat{f} \psi_i = \epsilon_i \psi_i \quad (3.12)$$

$$\hat{f} = -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_A \frac{Z_A}{r_{iA}} + V_{HF}(\vec{x}_i) \quad (3.13)$$

Les deux premiers termes sont l'énergie cinétique et l'énergie potentielle d'attraction électron-noyau.  $V_{HF}(i)$  est le potentiel de Hartree-Fock, le potentiel moyen répulsif



expérimenté par ième électron dû aux (N-1) électrons restant.

$$V_{HF}(\vec{x}_1) = \sum_j^N (\hat{J}_j(\vec{x}_1) - \hat{K}_j(\vec{x}_1)) \quad (3.14)$$

$$\hat{J}_j(\vec{x}_1) = \int |\psi_j(\vec{x}_2)|^2 \frac{1}{r_{12}} d\vec{x}_2 \quad (3.15)$$

$$\hat{K}_j(\vec{x}_1) \psi_i(\vec{x}_1) = \int \psi_j^*(\vec{x}_2) \frac{1}{r_{12}} \psi_i(\vec{x}_2) d\vec{x}_2 \psi_j(\vec{x}_1) \quad (3.16)$$

### 3.3 La Théorie de la fonctionnelle de la densité

La notion fondamentale de la théorie de la fonctionnelle de la densité des systèmes d'électrons est que l'énergie d'un système électronique peut s'exprimer en termes de densité. Cette notion remonte aux premiers travaux de Thomas [5], Fermi [6] en 1927. Ensuite le concept de densité est apparu à nouveau par les théorèmes de Hohenberg et Kohn [7] en 1964.

#### 3.3.1 L'approximation de Thomas-Fermi

En 1927 Thomas et Fermi (TF) [5, 6] ont suggéré de décrire les atomes comme des électrons répartis uniformément autour des noyaux, en utilisant la densité électronique  $\rho(r)$  comme variable de base au lieu de la fonction d'onde. L'énergie totale d'un système dans un potentiel externe  $\nu_{ext}(r)$  est présentée comme une fonctionnelle de la densité électronique  $\rho(r)$  comme suit :

$$\begin{aligned} E_{TF}[\rho(\vec{r})] &= \frac{3}{10}(3\pi^2)^{\frac{2}{3}} \int \rho^{\frac{5}{3}}(\vec{r}) d\vec{r} - \int \rho(\vec{r}) V_{ext}(\vec{r}) d\vec{r} \\ &+ \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\vec{r}_1) \rho(\vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \\ &= A_1 \int \rho^{\frac{5}{3}}(\vec{r}) d\vec{r} - Z \int \frac{\rho(\vec{r})}{r} d\vec{r} + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\vec{r}_1) \rho(\vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \end{aligned} \quad (3.17)$$

où le premier terme est l'énergie cinétique du gaz d'électrons uniforme, le deuxième terme est l'expression classique du potentiel attractive noyau-électron et le troisième terme est l'énergie électrostatique de Hartree, la répulsion coulombienne classique entre les densités des électrons. Dans la méthode de TF l'échange et la corrélation entre les électrons ont été

négligés. En 1930, Dirac [8] a amélioré la méthode de Thomas-Fermi en ajoutant un terme d'échange local  $A_2 = -\frac{3}{4}(3/\pi)^{1/3}$ , qui conduit à l'équation de Thomas-Fermi-Dirac :

$$E_{TFD}[\rho(\vec{r})] = A_1 \int \rho^{5/3}(\vec{r}) d\vec{r} - \int \rho(\vec{r}) V_{ext}(\vec{r}) d\vec{r} + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r} d\vec{r}' + A_2 \int \rho(\vec{r})^{4/3} d\vec{r} \quad (3.18)$$

La densité et l'énergie fondamentale peuvent être obtenues par la minimisation de l'équation de TFD soumise à la conservation du nombre total des électrons  $N$ , et la solution peut être trouvée dans les conditions stationnaires :

$$\delta \left\{ E_{TFD}[\rho(\vec{r})] - \mu \left( \int \rho(\vec{r}) - N \right) \right\} = 0 \quad (3.19)$$

où  $\mu$  est un multiplicateur de Lagrange, son sens physique est le potentiel chimique. L'équation (3.19) Conduit à l'équation de TFD :

$$\frac{5}{3} A_1 \rho(\vec{r})^{2/3} + V_{ext}(r) + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + \frac{4}{3} A_2 \rho(\vec{r})^{1/3} - \mu = 0 \quad (3.20)$$

Les approximations utilisées dans l'approche de type TF ne décrivent pas la liaison entre les atomes, ainsi les molécules et les solides ne peuvent pas se former dans cette théorie et elle n'est pas bien pour décrire les électrons dans la matière.

### 3.3.2 Les théorèmes de Hohenberg-Kohn

La théorie de la fonctionnelle de la densité telle que nous la connaissons aujourd'hui est née en 1964 par les théorèmes de Hohenberg et Kohn [7].

Premièrement, Hohenberg et Kohn ont montré que l'énergie totale  $E$  d'un système à spin non polarisé des électrons en interaction dans un potentiel externe est donnée exactement comme une fonctionnelle de la densité électronique  $\rho$  à l'état fondamental.

$$E[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) V_{ext} d\vec{r} + F_{HK}[\rho] \quad (3.21)$$

$\int \rho(\vec{r}) V_{ext} d\vec{r}$  est l'interaction noyaux-électrons, et  $F_{HK}[\rho]$  est une fonctionnelle universelle de  $\rho(\vec{r})$  qui est valable pour tous les systèmes.

Ensuite, ils ont montré que la vraie densité fondamentale est celle qui minimise l'énergie  $E$ .

$$E[\rho_0] = \min E[\rho] \quad (3.22)$$

et que les autres propriétés sont aussi fonctionnelles de la densité fondamentale. Pour les systèmes magnétiques, l'énergie  $E$  et les autres propriétés fondamentales deviennent fonctionnelles des deux densités du spin de l'électron haut et bas :

$$E = E[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}] \quad (3.23)$$

Les théorèmes de Hohenberg ne donnent pas une forme explicite à la fonctionnelle  $F_{HK}[\rho]$ , et grâce à la complicité du problème à plusieurs corps la détermination de  $F_{HK}[\rho]$  est possible que par des approximations. Cette difficulté a été surmontée par Kohn et Sham en 1965 [9].

### 3.3.3 L'approche de Kohn Sham

Comme la fonctionnelle universelle  $F_{HK}[\rho]$  est inconnue, il est impossible d'utiliser la DFT pour calculer les propriétés des systèmes. En 1965, Kohn et Sham [9] ont proposé une méthode pour savoir comment utiliser les théorèmes de Hohenberg Kohn, et ont suggéré une avenue savoir comment la fonctionnelle universelle inconnue peut être abordée. Kohn et Sham ont introduit un système fictif non interactif de  $N$  particules avec une densité électronique équivalente à la densité du système réel interactif, et sa fonction d'onde est donnée par le déterminant de Slater et les électrons se déplacent dans un potentiel effectif de Kohn-Sham à une particule  $V_{KS}(r)$ .

Pour le système à particules indépendantes, l'Hamiltonien est :

$$\hat{H}_{KS} = -\frac{1}{2} \sum_i^N \nabla_i^2 + \sum_i^N V_{KS}(\vec{r}_i) \quad (3.24)$$

L'état fondamental du système à  $N$  électrons indépendants est obtenu par la résolution de l'équation Schrödinger à une particule :

$$\left[ -\frac{1}{2} \sum_i^N \nabla_i^2 + \sum_i^N V_{KS}(\vec{r}_i) \right] \varphi_i = \varepsilon_i \varphi_i \quad (3.25)$$

où  $\varphi_i$  sont des orbitales à une particule.

Dans ce système, l'énergie cinétique et la densité électronique sont connues exactement en fonction des orbitales électroniques, et sont données par :

$$\rho(\vec{r}) = \sum_i^N |\varphi_i(\vec{r}_i)|^2 = \rho_0(\vec{r}_i) \quad (3.26)$$

L'énergie cinétique exacte du système sans interaction est donnée par :

$$T_s [\rho (\vec{r})] = -\frac{1}{2} \sum_i^N \langle \varphi_i | \nabla^2 | \varphi_i \rangle \quad (3.27)$$

L'énergie cinétique sans interaction n'est pas égale à l'énergie cinétique du système en interaction, même si les systèmes partagent la même densité ( $T \neq T_s$ ), Kohn et Sham a expliqué cela en introduisant la séparation suivante du fonctionnel

$$F [\rho (\vec{r})] = T_s [\rho (\vec{r})] + E_H [\rho (\vec{r})] + E_{xc} [\rho (\vec{r})] \quad (3.28)$$

où  $E_H$  est l'énergie électrostatique des électrons de Hartree :

$$E_H [\rho (\vec{r})] = \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho (\vec{r}_1) (\vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \quad (3.29)$$

et  $E_{xc}$  est l'énergie d'échange-corrélation contient la différence entre les énergies cinétiques du système fictif non interactif et le système réel interactif, et la contribution classique des interactions électron-électron, et qui contient tout ce qui est inconnu sur le système et n'a pas une forme explicite.

$$E_{xc} [\rho] = (T [\rho] - T_s [\rho]) + (E_{ee} [\rho] - E_H [\rho]) \quad (3.30)$$

Selon Hohenberg et Kohn l'énergie de l'état fondamental d'un système à plusieurs électrons peut être obtenue en minimisant la fonctionnelle  $E [\rho (\vec{r})] = F [\rho (\vec{r})] + \int F [\rho (\vec{r})] V_{ext} (\vec{r}) d\vec{r}$ , avec la contrainte de conservation du nombre totale des particules.

$$\int \rho (\vec{r}) d\vec{r} = N \quad (3.31)$$

Par l'introduction des multiplicateurs de Lagrange ( $G[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) d\vec{r} - N$ ) la contrainte devient :

$$\delta[E [\rho] - \mu(\int \rho (\vec{r}) d\vec{r} - N)] = 0 \quad (3.32)$$

et l'équation résultante est

$$\mu = \frac{\delta F [\rho (\vec{r})]}{\delta \rho (\vec{r})} + V_{ext} (\vec{r}) = \frac{\delta T_s [\rho (\vec{r})]}{\delta \rho (\vec{r})} + V_{KS} (\vec{r}) \quad (3.33)$$

où  $\mu$  est le potentiel chimique, avec

$$V_{KS} = V_H(\vec{r}) + V_{xc}(\vec{r}) + V_{ext}(\vec{r}) \quad (3.34)$$

$V_{xc}$  est le potentiel d'échange - corrélation, est encore inconnu et on pose par définition :

$$V_{xc}[\rho(\vec{r})] = \frac{\delta E_{xc}[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} \quad (3.35)$$

### 3.3.4 Approximation de la densité (spin) locale (L(S)DA)

Afin de trouver une forme explicite du terme  $E_{xc}$ , l'approximation de la densité locale (LDA) [10] est la base de toute approximation de l'énergie d'échange-corrélation. L'idée principale de ce modèle est basée sur le gaz électronique uniforme, où l'énergie XC par électron à un point  $r$  est considérée de celle d'un gaz électronique homogène ayant la même densité au point  $r$ . la fonctionnelle totale d'échange-corrélation  $V_{xc}[\rho(\vec{r})]$  a la forme :

$$\begin{aligned} E_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] &= \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}^{homo}(\rho(\vec{r})) d\vec{r} \\ &= \int \rho(\vec{r}) [\varepsilon_x^{homo}(\rho(\vec{r})) + \varepsilon_c^{homo}(\rho(\vec{r}))] d\vec{r} \end{aligned} \quad (3.36)$$

$\varepsilon_{xc}^{homo}(\rho(\vec{r}))$  est l'énergie d'échange -corrélation par particule d'un gaz électronique uniforme de la densité  $\rho(\vec{r})$ .

$$\varepsilon_{xc}^{homo}(\rho(\vec{r})) = \varepsilon_x^{homo}(\rho(\vec{r})) + \varepsilon_c^{homo}(\rho(\vec{r})) \quad (3.37)$$

$\varepsilon_x$  représente l'énergie d'échange d'un électron dans un gaz électronique uniforme d'une densité particulière, qui a été initialement dérivé par Bloch et Dirac à la fin des années 1920

$$\varepsilon_x = -\frac{3}{4} \left( \frac{3\rho(\vec{r})}{\pi} \right)^{1/3} \quad (3.38)$$

Aucune expression explicite n'est connue pour la partie de corrélation  $\varepsilon_c$ . Cependant, une simulation numérique quantique de Monte-Carlo à haute précision du gaz électronique homogène est disponible à partir du travail de Ceperly et Alder(1980).

L'extension de LDA pour les systèmes polarisés conduit à l'approximation du spin local (LSDA) :

$$\begin{aligned}
E_{xc}^{LSDA} [\rho^\uparrow, \rho^\downarrow] &= \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}^{homo} [\rho^\uparrow(\vec{r}), \rho^\downarrow(\vec{r})] d\vec{r} \\
&= \int \rho(\vec{r}) \left[ \varepsilon_x^{homo}(\rho^\uparrow(\vec{r}), \rho^\downarrow(\vec{r})) + \varepsilon_c^{homo}(\rho^\uparrow(\vec{r}), \rho^\downarrow(\vec{r})) \right] d\vec{r}
\end{aligned} \tag{3.39}$$

Le potentiel  $V_{xc}$  dans LDA est :

$$V_{xc}^{LDA} = \frac{\delta E_{xc}}{\delta \rho(\vec{r})} = \varepsilon_{xc}(\rho(\vec{r})) + \rho(\vec{r}) \frac{\partial \varepsilon_{xc}(\rho(\vec{r}))}{\partial \rho(\vec{r})} \tag{3.40}$$

### 3.3.5 L'approximation du gradient généralisé (GGA)

En raison de la négligence de l'inhomogénéité de la densité de charge par LDA, il était nécessaire d'importer des améliorations, cela conduit au développement de diverse approximation du gradient généralisé (GGA) qui inclut le gradient de la densité de charge,  $\nabla \rho(\vec{r})$ , afin de tenir compte du non-homogénéité de la densité d'électrons réels, et qui ont la forme :

$$\begin{aligned}
E_{xc}^{GGA} [\rho^\uparrow, \rho^\downarrow] &= \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}(\rho^\uparrow, \rho^\downarrow, |\nabla \rho^\uparrow|, |\nabla \rho^\downarrow|, \dots) d\vec{r} \\
&\equiv \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_x^{homo}(\rho(\vec{r})) F_{xc}(\rho^\uparrow, \rho^\downarrow, |\nabla \rho^\uparrow|, |\nabla \rho^\downarrow|, \dots)
\end{aligned} \tag{3.41}$$

$\varepsilon_x^{homo}$  est l'énergie d'échange des gaz électroniques homogènes non polarisés,  $F_{xc}$  est le facteur d'amélioration qui a plusieurs formes actuellement utilisées, et les fonctionnelles GGA les plus utilisées sont ceux qu'ont été proposé par Becke [11], Perdew et al [12], et Perdew-Burk-Ernzerhof (PBE) [13]. La GGA est généralement mieux que la LDA, en ce qui concerne la longueur des liaisons, l'énergie de liaison, les constantes des réseaux cristallins, etc, malgré cela, la GGA ne peut pas être considérée parfaite. Les résultats de calcul confirment que LDA et GGA échouent de façon spectaculaire dans les systèmes où les électrons ont tendance à être localisés et fortement corrélés, tel que les oxyde de métaux de transition et les éléments de terre rares. Cet échec conduit à des approximations au-delà de LDA et GGA.

### 3.3.6 L'approximation LDA+U

L'un des échecs les plus connus et bien documentés de la DFT est certainement représenté par les isolants de Mott, qui sont classés comme «matériaux fortement corrélés» (strongly correlated materials). Cet échec dans ces systèmes remonte à la tendance des approxi-

mations, LDA et GGA, à délocaliser les électrons de valence.

LDA+U [14] est l'une des approximations correctives les plus simples, formulé pour améliorer la précision de la DFT dans la description de l'état fondamental des systèmes corrélés. Cette approche traite les états électroniques fortement corrélés, typiquement sont les orbitales localisées 3d ou 4f, tandis que le reste des électrons de valence sont traités au niveau des approximations standard LDA et GGA. Dans LDA+U, l'énergie totale d'un système peut être écrite comme suit :

$$E_{LDA+U}[\rho(\vec{r})] = E_{LDA}[\rho(\vec{r})] + E_{Hub}[\{n_{mm'}^{I\sigma}\}] - E_{dc}[\{n^{I\sigma}\}] \quad (3.42)$$

Où  $\sigma$  indique l'indice du spin,  $\rho(\vec{r})$  est la densité électronique pour les électrons du spin  $\sigma$  et  $\{n^{I\sigma}\}$  est la matrice de densité des électrons d ou f de spin  $\sigma$ ,  $m$  est le nombre quantique magnétique.

Le premier terme est l'énergie fonctionnelle standard LDA, le deuxième terme est l'énergie d'interaction coulombienne électron-électron donnée par :

$$E_{Hub}[\{n_{mm'}^I\}] = \frac{1}{2} \sum_{\{m\}, \sigma, I} \left\{ \begin{array}{l} \langle m, m'' | V_{ee} | m', m''' \rangle n_{mm'}^{I\sigma}, n_{m''m'''}^{I-\sigma} \\ + (\langle m, m'' | V_{ee} | m', m''' \rangle) \\ - \langle m, m'' | V_{ee} | m''', m' \rangle n_{mm'}^{I\sigma}, n_{m''m'''}^{I\sigma} \end{array} \right\} \quad (3.43)$$

Il est nécessaire d'éliminer la partie de l'énergie d'interaction déjà contenue dans  $E_{Hub}$  pour éviter les problèmes double comptage (double-counting), qui est représenté dans l'équation (3.42) par  $E_{dc}$  :

$$E_{dc}[\{n_{mm'}^I\}] = \sum_I \left\{ \frac{u^I}{2} n^I (n^I - 1) - \frac{J^I}{2} [n^{I\uparrow} (n^{I\uparrow} - 1) + n^{I\downarrow} (n^{I\downarrow} - 1)] \right\} \quad (3.44)$$

Dans l'équation (3.43)  $V_{ee}$  représente les interactions coulombiennes entre les électrons d ou f

$$\langle m, m'' | V_{ee} | m', m''' \rangle = \sum_k a_k(m, m', m'', m''') F^k \quad (3.45)$$

Où :  $0 \leq k \leq 2\ell$

$$a_k(m, m', m'', m''') = \frac{u}{2k+1} \sum_{q=-k}^{u?} \langle \ell m | Y_{kq} | \ell m' \rangle \langle \ell m'' | Y_{kq} | \ell m''' \rangle \quad (3.46)$$

$\ell$  : moment angulaire  $-\ell \leq m \leq \ell$

Les coefficients  $F^k$  sont les intégrales de Slater. Pour les électrons  $d$ ,  $F^0$ ,  $F^2$  et  $F^4$  sont nécessaires pour calculer les éléments de la matrice  $V_{ee}$ , tandis que les électrons  $f$  nécessitent également  $F^6$ .

Les interactions effectives de coulomb et d'échange,  $U$  et  $J$  sont donnés par :

$$U = \frac{\ell}{(2\ell + 1)^2} \sum_{m,m'} \langle m, m' | V_{ee} | m', m \rangle = F^0 \quad (3.47)$$

$$J = \frac{1}{2\ell(2\ell + 1)} \sum_{m \neq m', m} \langle m, m' | V_{ee} | m, m' \rangle = \frac{F^2 + F^4}{14} \quad (3.48)$$

Ces équations ont souvent été utilisées pour évaluer les intégrales de Slater sélectionnées à partir des valeurs de  $U$  et  $J$  calculées à partir de l'état fondamental du système.

Pour le terme du double comptage  $E_{dc}$ , différentes formulations ont été proposés, comme «fully-localized limite»(FLL) : donnée dans l'équation (3.44) et «around-mean field» (AFM) donnée par :

$$E_{dc}^{AFM} = \sum_I \frac{U^I}{2} n^I (n^I - \langle n^I \rangle) \quad (3.49)$$

## 3.4 Méthodes de Calcul

### 3.4.1 Base d'onde plane

Toute fonction propre de l'Hamiltonien périodique peut être exprimée exactement dans la base d'onde plane comme :

$$\psi_k^n(\vec{r}) = \Omega^{-1/2} \sum_k C_G^{n,k} e^{i(G+k).r} \quad (3.50)$$

$n = 1, \dots, N_e$  Où  $\Omega$ ,  $G$  et  $k$  représentent respectivement le volume de la maille primitive, le vecteur du réseau réciproque et le vecteur d'onde de l'espace réciproque appartenant à la première zone de Brillouin. Le nombre d'ondes planes,  $N_{pw}$ , peut en principe être obtenu à partir du nombre de vecteurs  $k$  et  $G$ . En pratique il est défini à partir d'une énergie de coupure (ou *cut-off*),  $E_{cut}$

$$\frac{\hbar^2}{2m_e} |k + G|^2 < E_{cut} \quad (3.51)$$

et



$$N_{pw} = N_k \frac{1}{2\pi^2} \Omega E_{cut}^{3/2} \quad (3.52)$$

Où  $N_k$  est le nombre de vecteur  $k$

Les ondes planes sont limitées par la valeur  $G_{max}$  avec  $G \leq G_{max}$  qui correspond à une sphère avec le rayon  $G_{max}$  centré à l'origine du réseau réciproque, tel que tous les vecteurs du réseau réciproque qui se situent dans cette sphère sont inclus dans la base.

### 3.4.2 Méthodes à ondes augmentées

Les méthodes à ondes augmentées ont été introduites en 1937 par Slater [15]. Sa méthode a été appelée méthode d'onde plane augmentée (APW). L'essence de cette méthode est que loin de noyau, les électrons sont plus ou moins libres et sont décrit par des ondes planes. Près du noyau, les électrons pouvaient être décrits par des fonctions atomiques. En conséquence, l'espace est divisé en deux régions et différentes expansions sont utilisées dans ces régions : dans la région muffin tin des solutions radiales de l'équation de Schrödinger à l'intérieur de sphère centrées sur l'atome (ne chevauchent pas) qui s'appelle sphère de muffin tin et des ondes planes dans l'espace restant à l'extérieur des sphères qui s'appelle la région interstitielle.

$$\varphi_{\vec{G}}^{\vec{k}}(\vec{r}, E) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega} \sum_{\vec{K}} C_{\vec{K}} e^{i(\vec{k}+\vec{G}) \cdot \vec{r}} \dots \dots \dots r \in I \\ \sum_{\ell m} A_{\ell m}^{\alpha} U_{\ell}^{\alpha}(r, E) Y_{\ell m}(\hat{r}) \dots \dots \dots r \in S \end{cases} \quad (3.53)$$

où :  $\Omega$  : est le volume cellulaire.

$Y_{\ell m}$  : L'harmonique sphérique.

$A_{\ell m}$  : Les coefficients du développement en harmonique sphérique.

La fonction  $U_{\ell}^{\alpha}(r, E)$  est une solution régulière de la partie radiale de l'équation de Schrödinger pour un atome libre  $\alpha$  qui a la forme :

$$\left[ -\frac{d}{dr^2} + \frac{\ell(\ell+1)}{r^2} + V^{\alpha}(r) - E_{\ell} \right] r U_{\ell}^{\alpha}(r) = 0 \quad (3.54)$$

Tel que,  $V^{\alpha}(r)$  est la composante sphérique du potentiel dans la sphère et  $E_{\ell}$  est l'énergie de linéarisation.

Les fonctions radiales définies par cette équation sont orthogonales à n'importe quel état propre du cœur mais cette orthogonalité disparaît à la limite sphérique. Comme le montre l'équation suivante :

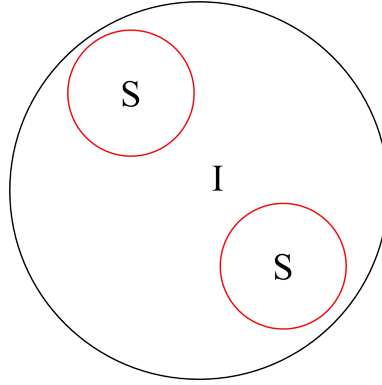


FIGURE 3.1: *partition de l'espace selon la méthode APW, I zone «muffin-tin», II zone «interstitielle»*

$$(E_1 - E_2)rU_1U_2 = U_2 \frac{d^2rU_1}{dr^2} - U_1 \frac{d^2rU_2}{dr^2} \quad (3.55)$$

$U_1, U_2$  : sont les solutions radiales pour ces énergies  $E_1$  et  $E_2$  respectivement. Slater a montré que les ondes planes sont les solutions de l'équation de Schrödinger dans un potentiel constant. Tandis que, les fonctions radiales sont la solution dans le cas du potentiel sphérique, à condition que  $E_1$  soit égale à la valeur propre  $E$ .

Cette approximation est très bonne pour les matériaux à structure cubique à faces centrées, moins bon mais reste raisonnable pour les structures cubiques centrée et devient moins en moins satisfaisante avec la diminution de symétrie du matériau.

Pour assurer la continuité de la fonction  $\varphi(r)$  à la surface de la sphère MT, les coefficients  $A_{\ell m}$  doivent être développés en fonction des coefficients  $C_G$  à travers l'expansion harmonique sphérique des ondes planes existantes dans les régions interstitielles.

$$A_{\ell m} = \frac{4\pi i^\ell}{\Omega^{\frac{1}{2}} U_\ell(R)} \sum_G c_{Gj\ell} (|k + G| R) Y_{\ell m}^*(k + G) \quad (3.56)$$

Il y a en général des valeurs du paramètre de l'énergie,  $E_\ell$  pour lesquelles  $U_\ell$  disparaît à la limite de la sphère. À ces énergies, les ondes planes et les fonctions radiales se découplent. Pour résoudre ce problème, Anderson a étendu le travail de Koelling en proposant une méthode dans laquelle la fonction d'onde  $\varphi(r)$  à l'intérieur de la sphère est représentée par une combinaison linéaire des fonctions radiales  $U_\ell(r)$  de leurs dérivées  $\dot{U}_\ell(r)$  par rapport à l'énergie [16].

### 3.4.3 La méthode FP-LAPW

Dans la méthode FP-LAPW, les fonctions de base à l'intérieur des sphères sont des combinaisons linéaires des fonctions radiales,  $u_\ell(r)Y_{\ell m}(\hat{r})$  et leurs dérivées par rapport aux paramètres de linéarisation,  $E_\ell$ . Les  $u_\ell$  sont définis exactement comme dans la méthode APW (3.53), avec un  $E_\ell$  fixe. La dérivée par rapport à l'énergie,  $\dot{u}_\ell(r)Y_{\ell m}(\hat{r})$  satisfait

$$\left[ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{\ell(\ell+1)}{r^2} + V(r) - E_\ell \right] r\dot{u}_\ell(r) = ru_\ell(r) \quad (3.57)$$

Et la fonction d'onde s'écrit comme suit :

$$\varphi(r) = \begin{cases} \Omega^{-\frac{1}{2}} \sum_G C_G e^{i(G+k)\cdot r} \dots\dots\dots r \in I \\ \sum_{lm} [A_{lm}u_\ell(r) + B_{lm}\dot{u}_\ell(r)] Y_{lm}(\hat{r}) \dots\dots r \in S \end{cases} \quad (3.58)$$

Où  $B_{lm}$  sont les coefficients correspondant à la fonction  $\dot{u}_\ell$  et sont de même nature que les coefficients  $A_{lm}$ . Les fonctions LAPW sont des ondes planes uniquement dans les zones interstitielles comme dans la méthode APW. À l'intérieur des sphères, les fonctions LAPW sont mieux adaptés que les fonctions APW. En effet, si  $E_\ell$  diffère un peu de l'énergie de bande,  $E$ , une combinaison linéaire, va reproduire la fonction radiale APW construite à l'énergie de la bande.

$$u_\ell(E, r) = u_\ell(E_\ell, r) + (E - E_\ell) \dot{u}_\ell(E, r) + O((E - E_\ell)^2) \quad (3.59)$$

$(E - E_\ell)^2$  indique des erreurs dans cette différence d'énergie. Des autres erreurs introduites par LAPW d'ordre  $(E - E_\ell)^4$  dans la bande d'énergie. Les LAPW forment une bonne base sur une région d'énergie relativement grande, dans lesquelles, des bandes d'énergie précises (à un point  $k$  donné) sont obtenues avec une seule diagonalisation. Dans la méthode LAPW, il n'y a pas de problème d'asymptote ; les contraintes supplémentaires (dérivées continues) garantissent que les ondes planaires et les secteurs locaux ne se découplent pas. De plus, la base LAPW offre une plus grande flexibilité que la méthode APW à l'intérieur des sphères, c'est-à-dire deux fonctions radiales au lieu d'une. Cela signifie qu'il n'y a aucune difficulté à traiter les potentiels non sphériques à l'intérieur des sphères.

Plusieurs généralisations ont été proposées pour la méthode LAPW, parmi eux les généralisations de Takeda et Kubler [17], ensuite qui est beaucoup plus lentement convergente en ce qui concerne la coupure en onde plane que la méthode LAPW standard, Singh[17] a modifié cette approche en ajoutant une base des orbitales locales spécialement pour une

linéarisation souple sans augmentation du seuil d'ondes planes, et pour éviter la convergence plus lente de la méthode LAPW.

Cette méthode, connue sous le nom de APW+LO, qui extrêmement efficace pour réduire la taille des ensembles de base, c'est -à-dire la réduction de la coupure d'onde plane globale nécessaire. En conséquence, une grande économie en coût de calcul.

La précision d'une base d'onde plane est déterminée principalement par  $G_{max}$ , mais il est plus précis, dans le cadre des formalismes APW et LAPW, de considérer le produit  $R_{MT}^{min} K_{max}$  dans lequel  $R_{MT}^{min}$  représente le plus petit rayon de MT.

Une description des principaux choix d'implémentation disponibles dans le cadre de la DFT pour des calculs des molécules, des surfaces ou des solides, est fournie sur la (figure 2.3). On a présenté ces données de façon plus schématique à partir de l'équation de Schrödinger.

Les choix d'implémentation consistent à définir le traitement de l'énergie cinétique et de l'énergie d'échange-corrélation ainsi que la nature de la base et du potentiel.

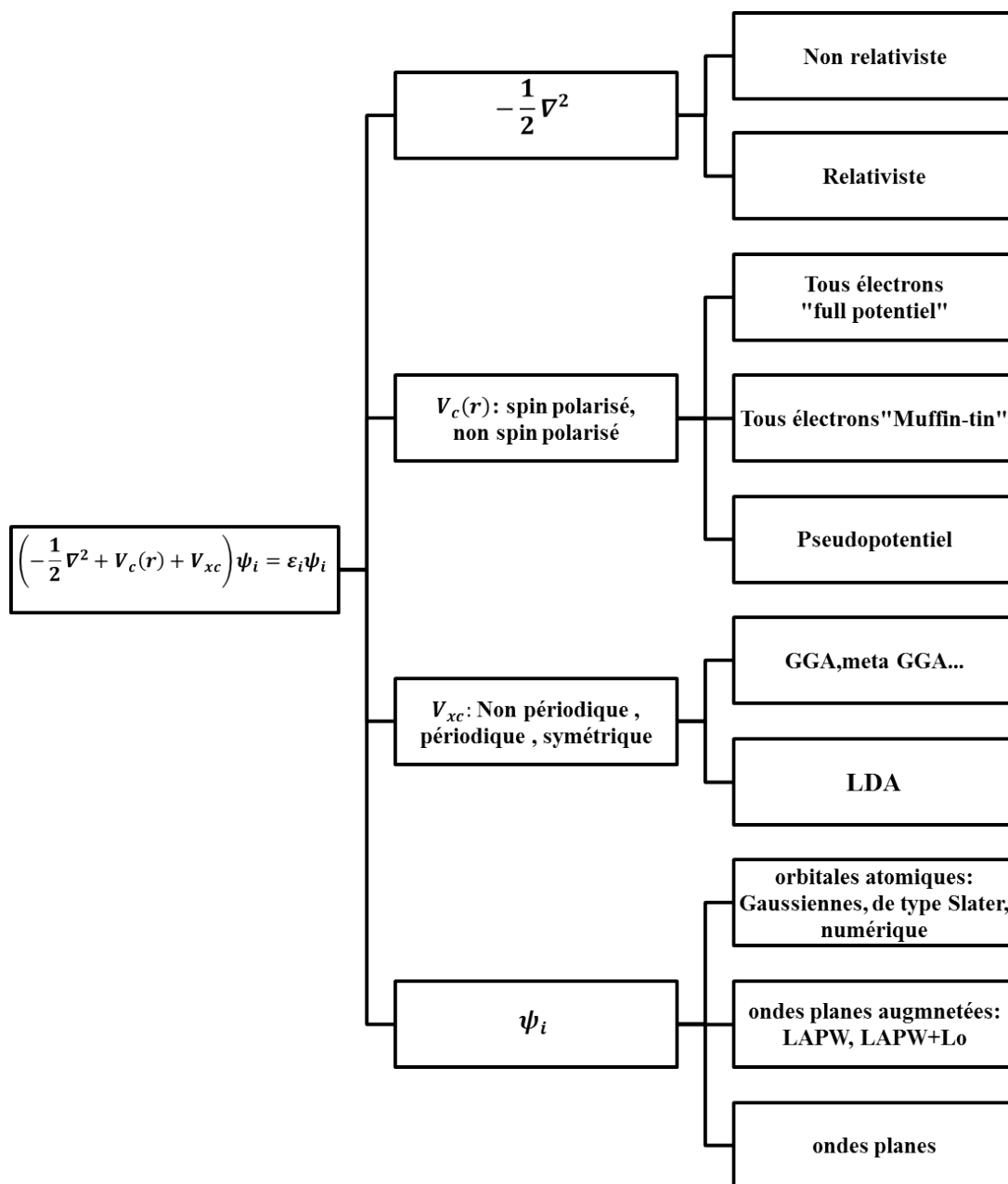


FIGURE 3.2: Visualisation schématique des principaux choix d'implémentation dans la DFT.

## Bibliographie

- [1] E. Schrödinger. An undulatory theory of the mechanics of atoms and molecules. *Phys. Rev.*, 28 :1049–1070, Dec 1926.
- [2] Max Born and Robert Oppenheimer. Zur quanten theorie der molekeln. *Annalen der physik*, 389(20) :457–484, 1927.
- [3] Douglas R Hartree. The wave mechanics of an atom with a non-coulomb central field. part i. theory and methods. In *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, volume 24, pages 89–110. Cambridge University Press, 1928.
- [4] V. Fock. *Annalen der physik*, 61(126), 1930.
- [5] Llewellyn H Thomas. The calculation of atomic fields. In *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, volume 23, pages 542–548. Cambridge University Press, 1927.
- [6] Enrico Fermi. Un metodo statistico per la determinazione di alcune priorieta dell'atome. *Rend. Accad. Naz. Lincei*, 6(602-607) :32, 1927.
- [7] Pierre Hohenberg and Walter Kohn. Inhomogeneous electron gas. *Physical review*, 136(3B) :B864, 1964.
- [8] Paul AM Dirac. Note on exchange phenomena in the thomas atom. In *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, volume 26, pages 376–385. Cambridge University Press, 1930.
- [9] Walter Kohn and Lu Jeu Sham. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Physical review*, 140(4A) :A1133, 1965.
- [10] K. M. Casey. Density functional theory i : functionals and effective potentials. *Springer*, 1996.
- [11] Axel D Becke. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. *Physical review A*, 38(6) :3098, 1988.
- [12] John P Perdew, John A Chevary, Sy H Vosko, Koblar A Jackson, Mark R Pederson, Dig J Singh, and Carlos Fiolhais. Atoms, molecules, solids, and surfaces : Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation. *Physical review B*, 46(11) :6671, 1992.
- [13] John P Perdew, Kieron Burke, and Matthias Ernzerhof. Generalized gradient approximation made simple. *Physical review letters*, 77(18) :3865, 1996.

- 
- [14] Vladimir I Anisimov, Ferdi Aryasetiawan, and AI Lichtenstein. First-principles calculations of the electronic structure and spectra of strongly correlated systems : the lda+ u method. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 9(4) :767, 1997.
- [15] John C Slater. Wave functions in a periodic potential. *Physical Review*, 51(10) :846, 1937.
- [16] O Krogh Andersen. Linear methods in band theory. *Physical Review B*, 12(8) :3060, 1975.
- [17] David J Singh and Lars Nordstrom. *Planewaves, Pseudopotentials, and the LAPW method*. Springer Science & Business Media, 2006.

## 4.1 Introduction

Les nitrures à l'état solide présentent un grand intérêt, à cause de ses propriétés utiles sur le plan technologique. Par exemple, certains nitrures de métaux de transition sont extrêmement durs et forts, tout en restant de bons conducteurs de chaleur et d'électricité. En raison de leurs propriétés diverses, ils ont trouvé leur utilité en tant que matériaux d'emballage, et en tant que catalyseurs [1].

La recherche sur les nitrures est devenue plus active récemment, qui a abouti à la synthèse de nombreux nouveaux matériaux nitrures ternaires. Le  $FeWN_2$  est un membre de cette famille, dans lequel les résultats des propriétés électroniques et magnétiques ont suscité un grand débat. Dans ce chapitre, nous représentons les différents résultats obtenus en étudiant les propriétés électroniques et magnétiques des nitrures de métaux de transitions ternaires en couches  $FeWN_2$ .

Le  $FeWN_2$  est un membre de la famille de nitrures ternaires hexagonaux en couches, structurer en alternance de couches d'octaèdres  $FeN_6$  et de prismes trigonaux  $WN_6$ , se cristallisant selon une structure hexagonale  $P6_3/mmc$  et un ordre antiferromagnétique AF au-dessous de la température de Néel  $T_N = 40K$ [2].

Les résultats expérimentaux sur la structure cristalline de ce composé sont très cohérents, tandis que les propriétés électroniques et magnétiques montrent d'étranges résultats et controversé : ainsi un ordre antiferromagnétique à  $45K$  a été rapporté dans  $FeWN_2$ , où la température de l'ordre magnétique a été confirmée par spectroscopie de Mössbauer [1]. Les mesures de conductivité montrent que  $FeWN_2$  est un métal [2]. Et les données obtenues indiquent que la conductivité a un comportement similaire à celui d'un métal avec



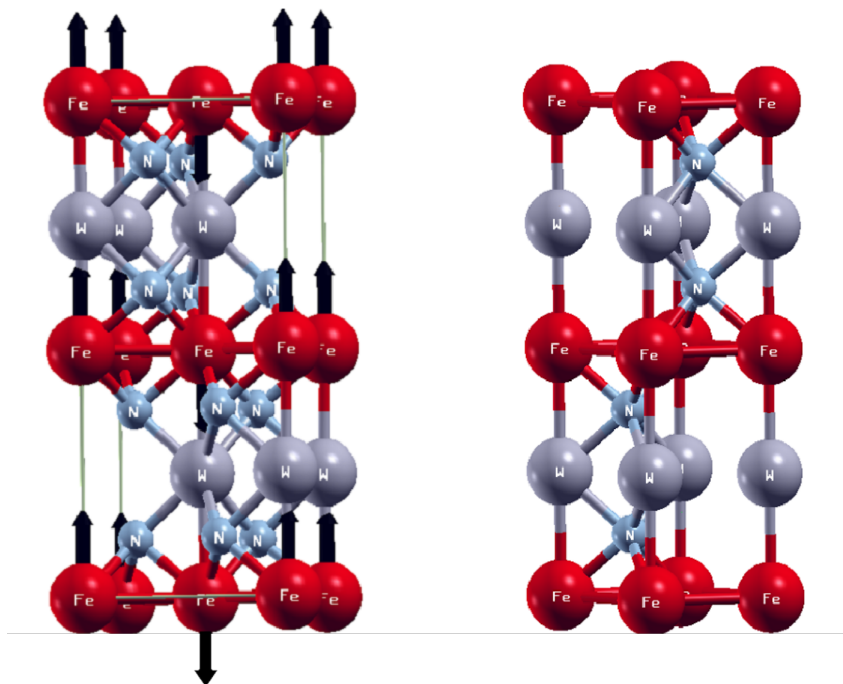


FIGURE 4.1: Structure cristalline de  $FeWN_2$  hexagonal. (Droite) la cellule d'unité chimique et, (à gauche) la cellule d'unité magnétique utilisée dans le calcul où la configuration de spin AF est indiquée par des flèches sur les sites d'atomes de Fe, à l'aide du programme de dessin XCrysden

une faible dépendance à la température. Tandis que cette dernière correspond au comportement du métal [1, 3, 4]. Dans  $MWN_2$  (M=Mn, Fe, Co et Ni) les nitrures de Mn et Fe sont des semi-conducteurs, alors que les nitrures de Co et Ni sont des demi-métalliques [5]. Le calcul des propriétés de  $FeWN_2$  à l'aide de la théorie fonctionnelle de la densité (DFT) ne permet pas de reproduire l'ordre antiferromagnétique observé expérimentalement. La DFT a révélé que l'ordre FM est la phase la plus stable, dont le comportement métallique observé expérimentalement est bien reproduit.

## 4.2 Détail de calcul

Les calculs des propriétés électroniques et magnétiques du  $FeWN_2$  étaient basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et combinée à des corrections de la répulsion coulombienne sur site  $U$  statiques (DFT+U), en utilisant la méthode des ondes planes augmenté et linéarisées avec un potentiel total (FP-LAPW), comme il a été implémentée dans le code wien2k [6]. L'énergie d'échange et de corrélation est calculée selon l'approximation du gradient généralisé avec la paramétrisation de Perdew-Burk-Ernzhof pour les solides (PBEsol) [7]. Les états de valence utilisés pour Fe, W et N sont  $3d^64s^2$ ,  $5d^46s^2$  et  $2s^22p^3$ , respectivement. En plus, les états de semi-cœur  $3p^6$  pour Fe et  $5p^6$  pour le W,

sont traités comme des états de valence selon la technique des orbitales locales du code Wien2k.

L'effet de la forte corrélation est décrit avec l'approche DFT+U, dont la correction de l'interaction de l'électron avec lui-même (self interaction correction) a été appliquée à tous les calculs (DFT+U (sic)). Cette approche corrige approximativement l'erreur induit par les approximations introduisent par DFT qui prend en compte l'interaction de l'électron avec lui-même [8]. Les rayons des sphères atomiques sont fixés à 2.0 pour Fe, 2.2 pour W et 1.7 u.a pour N. Le paramètre  $R_{mt}K_{max}$  ( $R_{mt}$  est le rayon muffin-tin de l'azote (N) et  $K_{max}$  est le cut-off pour les ondes planes) est fixé à 9.0, et un nombre de K-points (22125) dans la première zone Brillouin est utilisée.

Les paramètres du réseau du cristal hexagonal ont été fixés aux paramètres expérimentaux, qui sont  $a = 2.8763\text{Å}$  et  $c = 10.932\text{Å}$  [3]. Afin de construire toutes les configurations magnétiques et de réduire les erreurs numériques, la totalité des calculs ont été effectués dans la même super cellule  $a\sqrt{3}ac$ , défini par rapport à la cellule unitaire hexagonale conventionnelle, qui contient 4 atomes de Fe, 4 atomes de W et 8 atomes de N, figure 4.1. Cette considération garantit l'utilisation du même ensemble de points k dans tous les calculs, surtout lorsque nous voulons calculer la différence de l'énergie totale entre les différentes phases magnétiques, aucune relaxation pour les positions atomiques n'est utilisé, où nous trouvons que les forces sont faibles dans la phase non magnétique et alors ne dépendent pas de la phase magnétique considérée.

Cependant en général les positions atomiques sont sensibles à la fois à la phase magnétique et au choix de  $U_{eff}$ [9] dans notre système, nous avons un paramètre interne, qui est la position z de l'atome N, où la valeur est peu sensible aux occupations X de Fe dans les systèmes  $FeWN_2$ [10], ce qui nous conduit à négliger la relaxation des positions atomiques.

## 4.3 Résultats et discussions

### 4.3.1 DFT

Afin de comprendre le mécanisme de la structure électronique, nous allons donner des informations détaillées sur les orbitales proches du niveau de Fermi. Ces orbitales sont les cinq orbitales d, dirigés par :  $d_{xy}$ ,  $d_{yz}$ ,  $d_{xz}$ ,  $d_{(x^2-y^2)}$  et  $d_{z^2}$ , chaque orbitale a quatre sous-couches (lobes) dans quadrants opposé, figure 4.2. Ces orbitales sont divisées en deux groupes : les  $d_{xy}$ ,  $d_{yz}$ ,  $d_{xz}$  ont des lobes alignés entre les axes cartésiens, et sont désignés

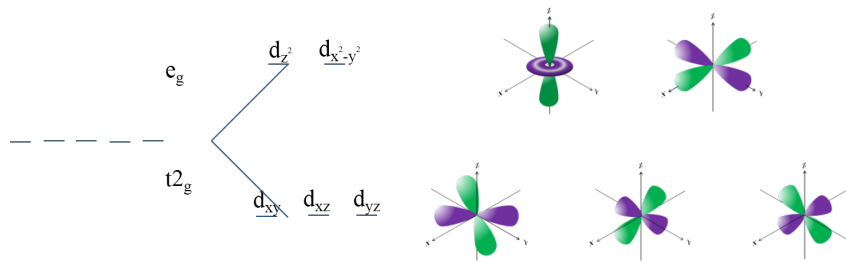


FIGURE 4.2: Les orbitales d ont été classés en groupes sur la base de la configuration spatiale par rapport aux axes cartésiens.

par  $t_{2g}$ , les autres orbitales ont des lobes dirigés le long des cartésiens, et sont désignés par  $e_g$ .

L'orbite  $d_{z^2}$  a une forme différente de celle des quatre autres [6], selon la théorie du champ cristallin lorsqu'un ion de métal de transition en coordination octaédrique avec six ligands identiques situé le long des axes cartésiens, les électrons des cinq orbitales sont repoussés par les anions chargés négativement ou ligands dipolaires. Puisque les lobes des orbitales  $e_g$  sont dirigées vers les ligands, les électrons de ces deux orbitales sont plus repoussés que ceux des trois orbitales  $t_{2g}$  qui font saillie entre les ligands.

Par conséquent en raison de la répulsion électrostatique entre ces orbitales les niveaux des orbitales  $t_{2g}$  sont inférieurs aux niveaux  $e_g$ , (figure 4.2), et aussi en raison des orbitales anioniques environnantes, qui présentent une distorsion trigonale comme dans notre cas, où nous avons des octaèdres déformés trigonaux  $FeN_6$  et un prisme trigonal  $WN_6$ .

La figure 4.3(a) montre la densité d'état totale non magnétique (NM) (TDOS), Les figures 4.3(b), (c) et (d) montrent la densité d'état partielle (PDOS) de Fe, W, et N.

De TDOS, il est évident que le composé  $FeWN_2$  est un métal où la densité d'état la plus élevée se situe au niveau de Fermi ( $E_F$ ). Comme on peut le voir sur cette figure, la densité d'état a été construite à partir de trois bandes bien séparées, à savoir les états Fe-3d, les états W-3d et les états N-2p.

La DOS proche de l'énergie de Fermi est dominé par les électrons 3d de Fe, où les pics les plus importants sont ceux des états  $Fe - d_{x^2-y^2}$  et les états  $Fe - d_{z^2}/d_{xz}$  les états doublement dégénérés (4.3 (b)). Les états d de Fer sont principalement confinés entre  $-2eV$  et  $1.6eV$ . Les états des hautes énergies de N(W) situés loin en dessous de (au-dessus)  $E_F$  sont situés dans l'intervalle  $[-8, 5, -3, 5]$  ( $[1, 8, 5, 5]$ ). Une grande DOS au-dessus de  $E_F$  provient d'état W-d, ce qui indique que son oxydation est probablement  $W^{+4}$ . Les états les plus profonds avec un grand caractère atomique sont les états N-2S.

À partir de la structure de la bande de la dispersion d'énergie, figure 4.4, les états vides de W sont bien séparés des bandes de Fe par une énergie interdite, d'environ  $0.5eV$

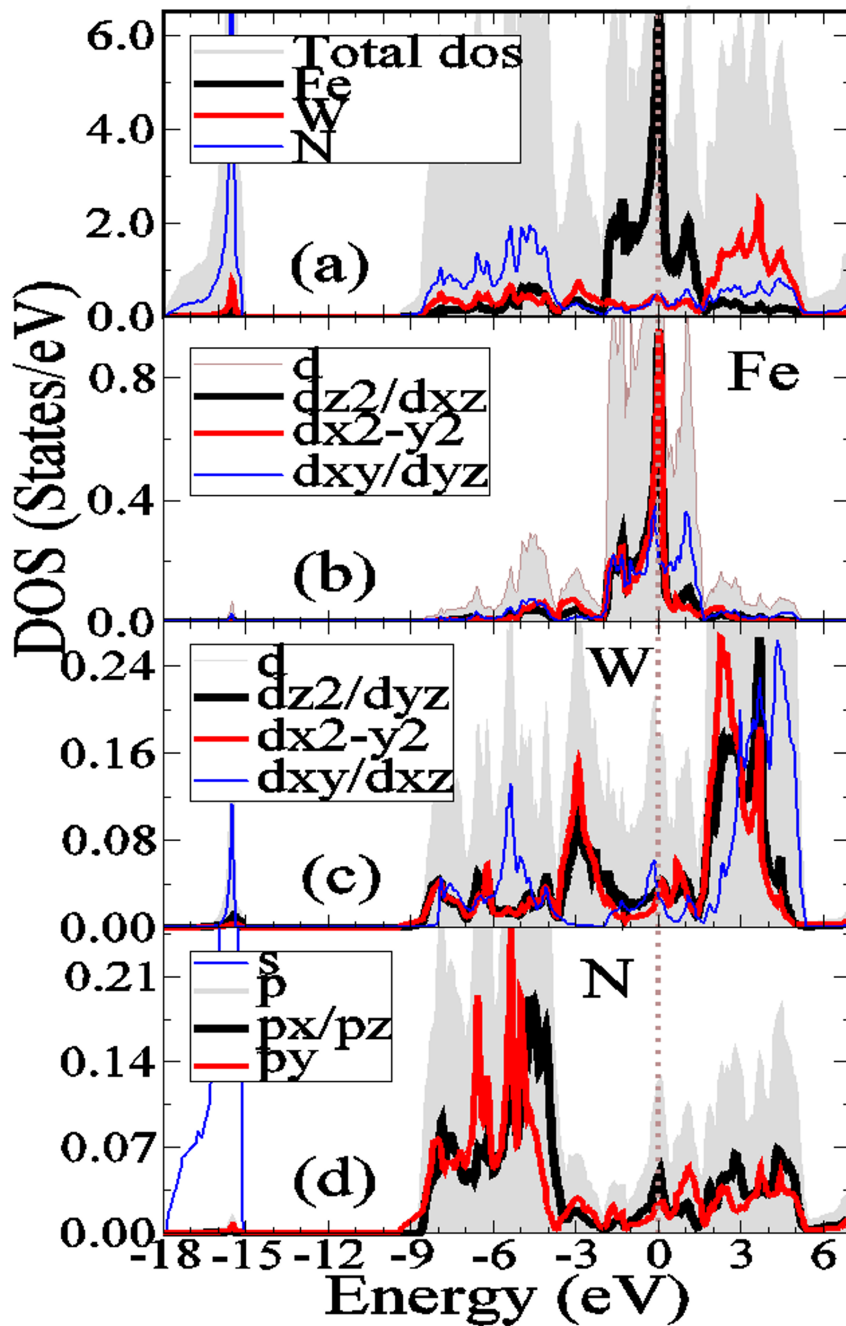


FIGURE 4.3: La densité d'états totale et partielle de  $FeWN_2$  dans la phase non-magnétique. La ligne pointillée verticale est le niveau de Fermi.

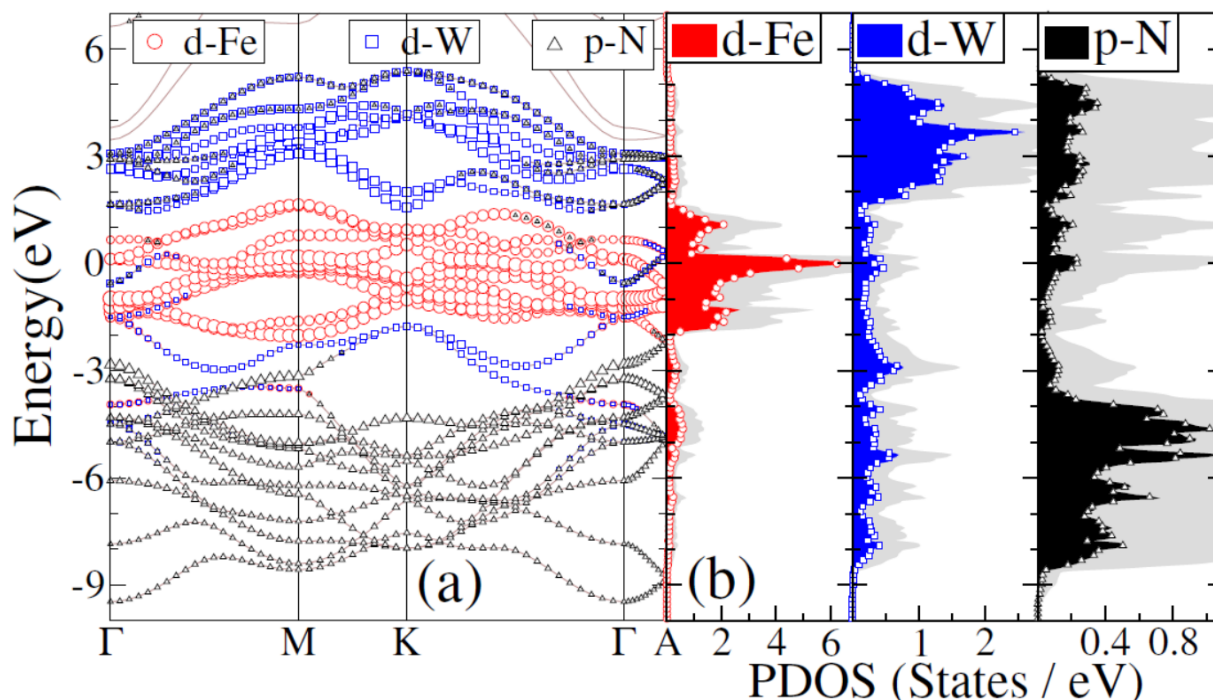


FIGURE 4.4: Structure de bande pour  $FeWN_2$  hexagonal dans la phase non magnétique. (a) Structure de bande avec caractère bande-orbitale pour les atomes  $d-Fe$ ,  $d-W$  et  $p-N$ . La taille des symboles est proportionnelle à la contribution orbitale à la bande. Les lignes en pointillés représentent la structure de la bande avec l'inclusion de l'effet SOC. (b) la densité partielle d'états correspondantes. Le niveau de Fermi est décalé à zéro.

et très hybrides avec les états vides de N, tandis que les bandes de valence de W sont entre les bandes de Fe et N, dans la région d'énergie  $-2.0eV$  à  $-3.0eV$ , sans hybridation directe claire entre Fe et N. Ce qui reflète le caractère de liaison ionique entre Fe et N.

La forte hybridation entre W et N reflète le caractère de liaison covalente entre eux. Une analyse plus poussée montre que le couplage le plus important se produit le long de direction à haute symétrie  $\Gamma-A$  entre les orbitales  $Fe-d_{x^2-y^2}$  et  $W-d$ . Ces bandes bien séparées reflètent la structure en couches du composé. L'introduction du couplage spin-orbite (SOC) a une influence secondaire sur la structure de bandes du matériau autour de  $E_F$ . En effet le SOC n'a pas d'effet apparent que sur les bandes avec le caractère W où se produit une division (splitting) de la bande, figure 4.4(a). La contribution importante des états 3d de Fe à la DOS avec une largeur de bande aussi étroite de  $3.8eV$ , peut conduire le système à une solution magnétique comme indiqué par le critère d'instabilité de Stoner.

Pour confirmer les solutions magnétiques par apport aux solutions non magnétiques, nous étendrons nos calculs d'énergie totale aux phases ferromagnétiques (FM) et antiferromagnétique (AF). Dans la phase AF, les interactions magnétiques sont supposées être AF intra et FM inter couches de Fe, la figure 4.1 (panneaux de gauche) qui illustre le réseau orthorhombique ( $a\sqrt{3}ac$ ) utilisé dans les calculs de spin polarisé. Les flèches in-

diquent l'orientation initiale proposée des moments magnétiques des atomes de Fe pour la phase AF.

À partir des calculs d'énergie total de la DFT, nous pouvons confirmer que les phases magnétiques sont fortement stabilisées par rapport aux phases non magnétiques, où les différences d'énergie sont de  $0.0meV/f.u.$ ,  $-546meV/f.u$  et  $-433meV/f.u$  respectivement pour les phases NM, FM et AF respectivement. Ces grandes différences d'énergie entre la solution non magnétique et celle magnétique montrent des solutions magnétiques robustes, et reflètent la tendance du système à être magnétique sur l'ordre paramagnétique. De plus la phase FM a une énergie inférieure à celle de la phase AF et leurs différences d'énergie est de  $113meV/f.u.$ , Ce qui est incompatible avec l'expérience où le composé  $FeWN_2$  est antiferromagnétique à  $45K$  [2]. La même divergence avec l'expérience est également obtenue théoriquement [4], avec des calculs pseudo-potentiels -PAW.DFT- dans lesquelles la phase FM était stable d'environ  $60meV/f.u.$

La figure 4.5 montre la densité d'états atomiques projetée pour les phases FM et AF. Le comportement très intéressant observé dans la phase FM est que le gap est ouvert juste au-dessus du niveau de Fermi. De plus, une forte hybridation existe entre les états Fe, W et N au niveau de Fermi, et un transfert de poids spectrale important de Fe par rapport à la phase non magnétique se produit à l'énergie comprise entre  $-6eV$  et  $-4eV$ , là où résident les états N (figure 4.5).

L'hybridation existe également dans la phase AF entre les états  $N - P_x + P_y$  pour les spins majoritaires ( $N - P_z + P_y$  pour les spins minoritaires) et les états Fe-d des sous-réseaux up (sous- réseau down). Dans la phase AF, il existe encore une forte DOS des spins minoritaires au niveau de Fermi. Cette DOS élevée à  $E_F$  peut déstabiliser la phase AF par rapport à la phase FM avec l'utilisation d'échange corrélation du champ moyen dans le cadre de la DFT, ce qui peut expliquer pourquoi la phase AF est instable par rapport à la phase FM au niveau de la DFT et la DFT+U peut récupérer l'échec du traitement de corrélation par la DFT. L'hybridation entre les bandes de Fe et N est plus forte dans les phases magnétiques, ce qui reflète l'amélioration de la liaison covalente par rapport à la liaison ionique.

### 4.3.2 DFT+U

Dans la section précédente nous avons constaté que l'état fondamental magnétique est un état FM, et que ce résultat de DFT ne concorde pas bien avec la phase antiferromagnétique observée. Dans cette section nous allons éclaircir ce problème en allant au-delà

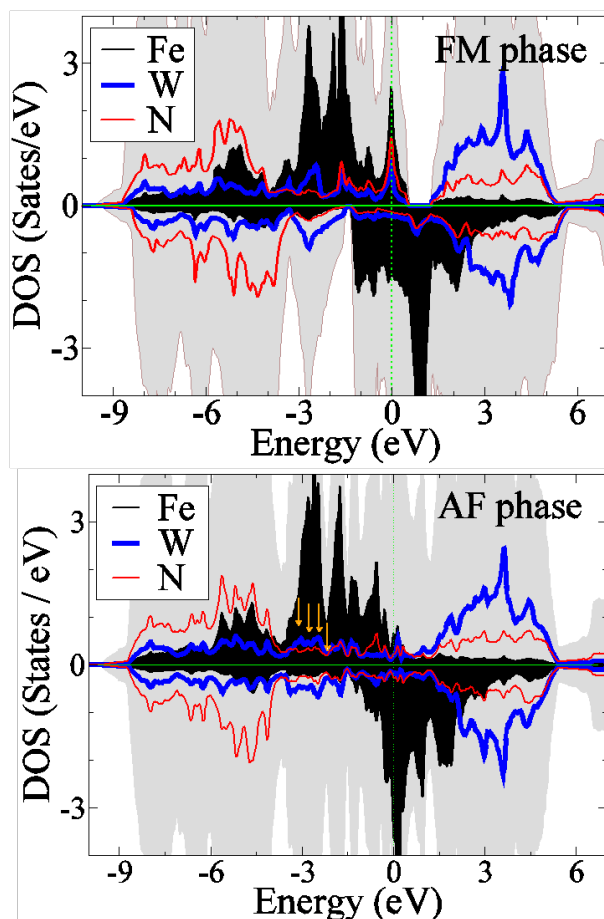


FIGURE 4.5: La densité d'états des phases ferromagnétique (gauche) et antiferromagnétique (droite). En phase AF, nous ne traçons le DOS que pour un atome de Fe.

des méthodes traditionnelles de la structure de bande. De plus pour décrire correctement la forte corrélation d'électrons associée aux états Fe-3d, la DFT+U(SIC) a été utilisée. Dans leur implémentation, seul  $U_{eff} = U - J$  est significatif, où  $U$  est le paramètre de Hubbard de l'interaction de Coulomb statique, et  $J$  est le paramètre de couplage de Hund de l'interaction d'échange. Le paramètre ajusté  $U_{eff}$  joue le rôle de la répulsion efficace de coulomb, et qui ne représentait que pour les électrons fortement corrélés. Par conséquent nous avons varié la valeur  $U_{eff}$  dans l'intervalle de  $0.0\text{eV}$  à  $6.5\text{eV}$  pour obtenir plus d'informations sur les effets de corrélation, et nous considérons les mêmes phases FM et AF précédentes.

Les calculs d'énergie totale DFT+U en fonction de  $U_{eff}$  sans illustré dans le tableau 4.1. Dans la figure 4.6 nous traçons la variation de la différence d'énergie entre les phases FM et AF avec l'augmentation de  $U_{eff}$ , nous avons choisi ici la convention selon laquelle le couplage d'énergie est négatif pour l'état fondamental de la phase AF et

TABLE 4.1: Les énergies  $E_{FM}$  et  $E_{AF}$  par rapport à l'énergie  $E_{NM}$  de la phase NM et la différence  $\Delta E = E_{AF} - E_{FM}$  entre eux avec  $U_{eff}$  variable obtenue à partir des calculs DFT+U.

$U_{eff}$ (eV)	$E_X - E_{NM}$		$\Delta E$ (meV/f.u.)
	$X = FM$	$X = AF$	
0.0	-546.8	-433.3	113
0.5	-706.4	-604.5	102
1.5	-999.8	-925.2	75
2.5	-1180.5	-1159.2	21
3.5	-1332.6	-1358.6	-26
4.5	-1351.2	-1543.8	-193
5.5	-1394.6	-1715.1	-320

positive pour la phase FM en tant que :

$$\Delta E = E_{AF} - E_{FM} \quad (4.1)$$

La figure 4.7 illustre la TDOS évalué de Fe, W et N avec une augmentation de  $U_{eff}$  dans la phase AF et FM (AF-panneau de droite, FM- panneau gauche). Lorsque  $U_{eff}$  augmente, le gap s'élève à la valeur critique  $U_{eff} = 3.5eV$ . Cette figure montre que l'interaction d-d de coulomb divise les sous bande de Fe d-d à ce qu'on appelle les bandes de Hubbard inférieures et supérieures, conduisant à un gap de type d-d de Mott-Hubbard. L'apparition de ce gap indique que le composé a subi à une transition métal-isolant. Cette transition métal isolant s'accompagne d'une transition de phase magnétique montré dans la figure 4.6, où il est clair que les deux transitions se produise au même  $U_{eff}$ , une transition ferromagnétique-métallique à antiferromagnétique-isolant. Le système subit une transition magnétique de la phase FM à la phase AF à environ  $U_{eff} = 3eV$ .

Avec l'augmentation de  $U_{eff}$ , le gap s'est ouvert lorsque  $U_{eff}$  atteint environ  $2eV$ , le gap de bandes c'est ouvert pour les bandes de spin majoritaire et a commencé à se développer pour les bandes de spin minoritaires. À la valeur critique  $U_{eff}^c = 3.5eV$  la DOS des spins minoritaires, au niveau de Fermi est fortement supprimé, et une bande interdite de spin antisymétrique est ouverte dans la phase FM. Ce comportement reflète la dégénérescence des phases magnétiques autour de la valeur critique  $U_{eff}$  où  $E_{AF} \approx E_{FM}$ , et les deux phases FM et AF développent un gap à  $E_F$ . A une valeur élevée de  $U_{eff}$  la DOS des spins minoritaires retrouve sa forme a la valeur la plus basse de  $U_{eff}$ , et le niveau de Fermi située au milieu du gap énergétique des états de spin majoritaires. La densité d'état pour les bandes de spin minoritaire modifie radicalement leur comportement autour de  $U_{eff}^c$ , et reprend sa forme pour  $U_{eff} > U_{eff}^c$  avec des modifications mineurs. Pour la densité



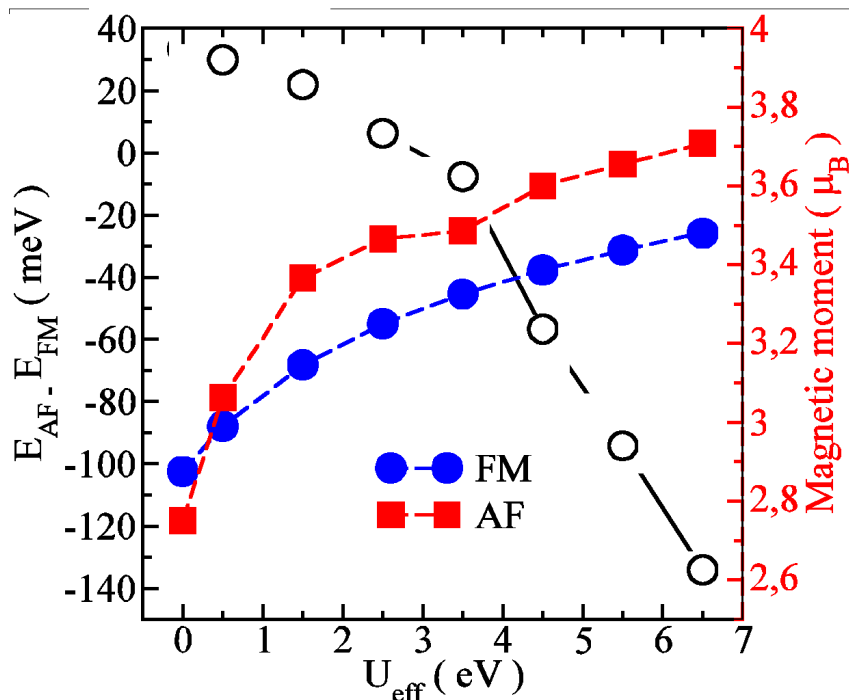


FIGURE 4.6: la différence d'énergie  $E_{AF} - E_{FM}$  entre la phase FM et la phase AF (symbole ouvert) et le moment magnétique par atome de Fe des phases FM et AF (symboles fermés).

d'état à spin majoritaire, le niveau de Fermi a été déplacé vers le haut et atteint des états avec le gap d'énergie (ces états sont situés au-dessus de l'énergie de Fermi à  $U = 0eV$ ) à  $U_{eff}^c$ . L'énergie du gap devient inchangée avec l'augmentation de  $U_{eff}$  au-dessus de la région de  $U_{eff}^c$ . Le changement de l'énergie totale de la phase FM à  $U_{eff} > U_{eff}^c$  devient négligeable, tableau 4.1.

Le potentiel d'échange de Beck-Johnson modifié associé à la fonction de corrélation PBE, mise en œuvre par Tron et Blaha (TB-mBJ) [11, 12], donne de bandes interdites en très bon accord avec l'expérience pour les isolants et les semi-conducteurs. Nous avons appliqué la méthode TB-mBJ au calcul de la structure de bande de  $FeWN_2$  par rapport aux phases magnétiques précédentes FM, AF et NM. Le TB-mBJ n'étant pas un calcul auto cohérent par rapport à l'énergie stable, nous ne pouvons pas déterminer laquelle des trois phases magnétiques est la phase stable.

Selon cette méthode le composé est un semi-métal dans la phase non magnétique (NM), tandis qu'un gap d'énergie de  $E_{gap}^{AF} = 0.5eV$  a été ouvert dans la phase AF comme prévu par les calculs DFT+U. pour la phase FM une solution demi-métallique a été trouvée avec un gap énergétique de  $E_{gap-maj}^{FM} = 1.5eV$  sur la plupart des bandes de spin.

Il est important de noter que, bien que la phase FM ne semble pas être l'état fondamental du composé après l'approximation DFT+U pour  $U_{eff} > 3eV$ , récemment, Miura et al. [10] montre qu'un ferromagnétisme à température ambiante peut apparaître dans

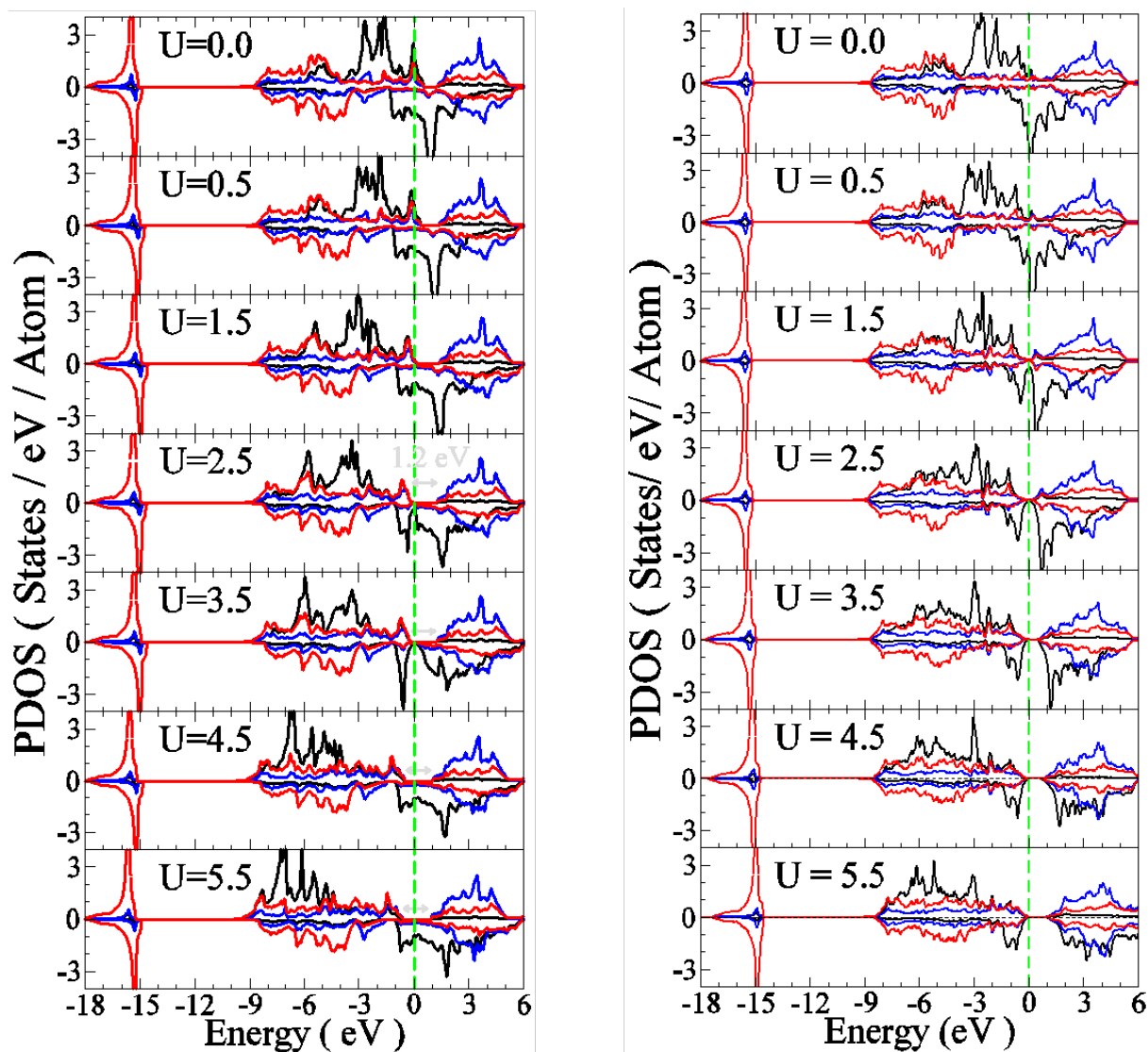


FIGURE 4.7: La densité d'états évoluée des phases ferromagnétique (gauche) et antiferromagnétique (droite) avec l'augmentation de  $U_{eff}$ . Dans la phase AF, nous traçons la DOS d'un seul atome de Fe.

les systèmes  $Fe_xWN_2$  avec défaut de fer. Par conséquent, l'état demi-métallique du composé dans l'ordre FM obtenu à la fois par les calculs DFT+U et TB-mBJ, qui ont un dos entièrement polarisé au niveau de Fermi fait de ce composé un matériau candidat promoteur pour les applications spintroniques [13].

## 4.4 conclusion

Dans ce travail nous avons étudié les propriétés électroniques magnétiques des nitrures en couches,  $FeWN_2$ . Les calculs sont basés sur la méthode des ondes plan augmenter linéarisées avec potentiel total (FP-LAPW). Nous avons constaté que l'approximation

de gradient généralisé ne permettrait pas de prédire la configuration correcte de l'état fondamental. Alors que la méthode DFT plus répulsion sur site U (GGA+U) près de l'ordre AF qui correspond bien à l'expérience. Nous avons constaté que la transition métal isolant est accompagnée d'une transition de phase magnétique, qui se produit au même moment.

Il est démontré que les effets de magnétisme et de corrélation sont importants dans la formation du gap de bandes (bande interdite) dans ce composé. La DOS de spin entièrement polarisé au niveau de Fermi fait de ce composé un matériau candidat promoteur pour les applications spintroniques. D'autre part la forte corrélation électronique et l'état isolant de Mott montrés dans  $FeWN_2$  suggèrent la supraconductivité dans ce matériau [14].

## Bibliographie

- [1] David S Bem and Hans-Conrad Zur Loye. Synthesis of the new ternary transition metal nitride  $fewn_2$  via ammonolysis of a solid state oxide precursor, 1993.
- [2] Joel D Houmes, David S Bem, and Hans-Conrad Zur Loye. Synthesis of new nitrides using solid state oxide precursors. *MRS Online Proceedings Library Archive*, 327, 1993.
- [3] David S Bem, Christina M Lampe-Önnerud, Hans P Olsen, and Hans-Conrad zur Loye. Synthesis and structure of two new ternary nitrides :  $Fewn_2$  and  $mnmon_2$ . *Inorganic chemistry*, 35(3) :581–585, 1996.
- [4] Akira Miura, Xiao-Dong Wen, Hideki Abe, Grace Yau, and Francis J DiSalvo. Non-stoichiometric  $fexwn_2$  : Leaching of fe from layer-structured  $fewn_2$ . *Journal of Solid State Chemistry*, 183(2) :327–331, 2010.
- [5] P Subramanya Herle, NY Vasanthacharya, MS Hegde, and J Gopalakrishnan. Synthesis of new transition metal nitrides,  $mwn_2$  (m mn, co, ni). *Journal of alloys and compounds*, 217(1) :22–24, 1995.
- [6] Peter Blaha, Karlheinz Schwarz, Georg KH Madsen, Dieter Kvasnicka, and Joachim Luitz.  $wien2k$ . *An augmented plane wave+ local orbitals program for calculating crystal properties*, 2001.
- [7] John P Perdew, Adrienn Ruzsinszky, Gábor I Csonka, Oleg A Vydrov, Gustavo E Scuseria, Lucian A Constantin, Xiaolan Zhou, and Kieron Burke. Restoring the density-gradient expansion for exchange in solids and surfaces. *Physical review letters*, 100(13) :136406, 2008.
- [8] Vlasdimir I Anisimov, IV Solovyev, MA Korotin, MT Czyżyk, and GA Sawatzky. Density-functional theory and nio photoemission spectra. *Physical Review B*, 48(23) :16929, 1993.
- [9] Junjie He, Shuang Ying Ma, Pan Zhou, CX Zhang, Chaoyu = He, and LZ Sun. Magnetic properties of single transition-metal atom absorbed gra= phdiyne and graphyne sheet from dft+ u calculations. *The Journal of Physical Chemistry C*, 116(50) :26313–26321, 2012.
- [10] Akira Miura, Takahiro Takei, Nobuhiro Kumada, Eisuke Magom= e, Chikako Moriyoshi, and Yoshihiro Kuroiwa. Crystal structures and ferromagnetism of  $fexwn_2$  (x 0.74, 0.90) = with defective iron triangular lattice. *Journal of Alloys and Compounds*, 593 :154–157, 2014.

- 
- [11] Axel D Becke and Erin R Johnson. A simple effective potential for exchange, 2006.
- [12] Fabien Tran and Peter Blaha. Accurate band gaps of semiconductors and insulators with a semi-local exchange-correlation potential. *Physical review letters*, 102(22) :226401, 2009.
- [13] Shunhong Zhang, Yawei Li, Tianshan Zhao, and Qian Wang. Robust ferromagnetism in monolayer chromium nitride. *Scientific reports*, 4 :5241, 2014.
- [14] Yu Song, Zahra Yamani, Chongde Cao, Yu Li, Chenglin Zhang, Justin S Chen, Qingzhen Huang, Hui Wu, Jing Tao, Yimei Zhu, et al. A mott insulator continuously connected to iron pnictide superconductors. *Nature communications*, 7 :13879, 2016.

## CHAPITRE 5

# LES PROPRIÉTÉS ÉLECTRONIQUES ET MAGNÉTIQUES DU CUFEPN, PN=AS OU SB

### 5.1 Introduction

Depuis longtemps les composés de type  $Cu_2Sb$  sont connus, ainsi que leur chimie cristalline soit bien établie dans les littératures [1]. Le  $Cu_2Sb$  se cristallise dans une structure tétragonale (groupe d'espace  $P4/nmm$ ) avec une cellule élémentaire contenant quatre (4) atomes de Cu et deux (02) atomes de Sb. Dans ce type de structure, il existe les deux matériaux  $CuFeAs$  et  $CuFeSb$  qui partagent la même structure cristalline avec  $111 - LiFeAs$ . Le  $LiFeAs$  est un élément parent des supraconducteurs à base de Fe et il est étroitement lié à cette classe de supraconducteurs [2]. Les couches du Cu et de  $FeAs(Sb)$  sont empilées alternativement. Les atomes de Fe sont en coordination quadruple formant un tétraèdre  $FeAs_4(FeSb_4)$  [3], figure 5.1). Les travaux sur le composé  $CuFeAs$  présentent une contradiction apparente de l'état fondamental magnétique : le  $CuFeAs$  subit une transition antiferromagnétique en dessous  $T_N \sim 9K$ [1], le  $Cu_xFe_{1+y}As$  et montre un faible comportement ferromagnétique à la température de Curie  $T_C \sim 42K$  [4], qui support les résultats de Guangtao et al. [5], mais plus récemment, il a été rapporté que  $CuFeAs$  est proche d'une instabilité antiferromagnétique [2]. Cependant, tous les travaux sur  $CuFeSb$  montrent un comportement ferromagnétique [3, 2, 6], et il se trouve qu'il est l'un des rares matériaux de la famille qui se stabilise dans l'état ferromagnétique.

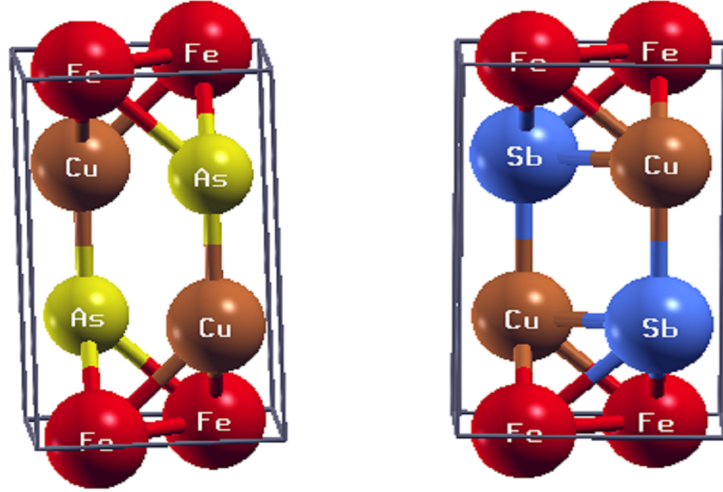


FIGURE 5.1: Structure cristalline du (à gauche)  $CuFeAs$  et du (à droite)  $CuFeSb$ , à l'aide du programme de dessin XCrystden.

## 5.2 Détail de calculs

L'étude des propriétés électroniques et magnétiques du  $CuFeAs$  et  $CuFeSb$  a été effectuée par la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées avec un potentiel total (FP-LAPW) [7], implémenté dans le code Wien2k [8], dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [9, 10], avec l'approximation du Gradient Généralisé dans la paramétrisation (paramétrage) de Perdew-Burke-Ernzerhof modifié pour les solides (GGA-PBEsol) [11].

La configuration électronique des états de valence des atomes constituant les composés  $CuFeAs$  et  $CuFeSb$  sont Cu :  $3p^6 4s^1 3d^{10}$ , Fe :  $3p^6 4s^2 3d^6$ , Sb :  $4d^{10} 5s^2 5p^3$  et As :  $3d^{10} 4s^2 4p^3$ .

Pour la détermination des propriétés structurales, nous avons effectué à l'aide du code Wien2k [8] un calcul «self-consistent» de l'énergie totale pour différentes valeurs du volume, au voisinage du volume expérimental  $V_{exp}$ , par l'optimisation de l'énergie totale par rapport au volume à l'aide de l'équation de Birch-Marnaghan [12] afin d'obtenir le paramètre de maille.

$$E = E_0 + \frac{9}{16} V_0 \left( \frac{B}{14703.6} \right) \left[ (\zeta^2 - 1)^3 B' + (\zeta^2 - 1)^2 (6 - 4\zeta^2)^2 \right]$$

Où

$$\zeta = \left( \frac{V_0}{V} \right)^{1/3}$$

où  $B$  et  $B'$  représentent le module de compression et sa dérivée par rapport à la pression respectivement.  $V_0$  est le volume d'équilibre.

TABLE 5.1: Les paramètres de maille et les positions atomiques dans les trois ordres magnétiques NM, FM, AF des composés CuFeAs et CuFeSb.

X=As	Paramètres de réseaux (Température en K)			Paramètres internes	
	a	c		$Z_{Cu}$	$Z_x$
FM	3.7217	5.9882		-0.3133	0.2778
NM	3.7692	5.6848		-0.3249	0.2505
AF	3.7578	5.7663		-0.3234	0.2564
Exp(a)	3.7442	5.8925	(9K)	0.705	0.295
Exp(b)	3.7433	5.9211	(40K)	0.72779	0.30444
Exp(c)	3.7348	5.8452		.	.
X=Sb	Paramètres de réseaux			Paramètres internes	
	a	c		$Z_{Cu}$	$Z_x$
FM	3.9161	6.3289		-0.2747	0.2987
NM	3.9664	5.9948		-0.2798	0.27405
AF	3.9701	6.1564		-0.27632	0.28826
Exp(a)	3.9346	6.2515	(375K)	0.71967	0.29418
(a) :Ref[1]				.	.
(b) :Ref[4]				.	.
(c) :Ref[3]				.	.

Pour les rayons muffin-tin ( $R_{MT}$ ) des atomes constitués les composés *CuFeAs* et *CuFeSb*, on a choisi la valeur de 2.2 pour l'atome du Cu, 2.1 pour le Fe, 2.3 pour le As et 2.4 pour le Sb et nous avons fixé la valeur qui détermine le nombre des ondes planes utilisées à l'aide du produit  $R_{mt}K_{max}$  à 9, ainsi nous avons choisis le nombre des points k égales à 600.

Pour identifier la phase la plus stable dans les deux composés «*CuFeAS*» et «*CuFeSb*», nous avons étudié leurs propriétés structurales dans les trois ordres magnétiques : premièrement non-magnétique (NM), ensuite ferromagnétique (FM) et après antiferromagnétique (AF).

### 5.3 Résultats et discussion

Afin d'étudier les propriétés structurales d'équilibre du «*CuFeAS*» et «*CuFeSb*», nous avons effectué un premier calcul qui révélera l'existence des forces appliqués sur les atomes Cu et As (Sb). Par conséquent, C'était nécessaire de relaxer les positions pour minimiser les forces.

Dans le tableau 5.1, nous rapportons les résultats des paramètres cristallographiques de chaque composé dans les trois phases magnétiques NM, FM et AF et leur comparaison avec les résultats expérimentaux. On constate qu'il y a un accord entre les paramètres



de maille calculés dans le  $\text{CuFeAs}$  et  $\text{Sb}$  et celle de l'expérimentale pour le paramètre de maille «a» dans les trois phases magnétiques, par contre on a constaté un désaccord avec l'expérimentale pour le paramètre de maille «c» jusqu'à  $0.1\text{\AA}$  dans la phase FM, et de  $0.1\text{\AA}$  à  $0.2\text{\AA}$  dans les phases NM et AF.

La variation de l'énergie totale en fonction du volume des composées « $\text{CuFeAs}$ » et « $\text{CuFeSb}$ » dans les trois ordres magnétiques NM, FM et AF sont représentés dans la figure 5.2. On constate que la phase la plus stable de  $\text{CuFeAs}$  est celle avec l'ordre magnétique AF qui est l'état fondamental de nombreux composés à base de pnicture de fer [13, 14], tandis qu'une transition magnétique de la phase AF à la phase FM apparaît au-dessus du volume  $V=83A^3$ .

Les composés à base de FeAs sont bien connus pour leur forte sensibilité du magnétisme à la position  $Z_{As}$  [13]. Donc sous une contrainte de traction, c'est-à-dire pour une augmentation de la hauteur  $Z_{As}$  le passage de la phase AF à la phase FM est réalisé. Nos résultats support la conclusion de G.S Thakur et S.Kamusella, dans laquelle ils ont montré que le  $\text{CuFeAs}$  est proche d'une instabilité antiferromagnétique [1, 2].

La phase la plus stable du  $\text{CuFeSb}$  est la phase ferromagnétique en accord avec toutes les littératures sur ce matériau [2, 3, 5, 6]. D'après les valeurs de l'énergie totale de chaque phase magnétique du composé  $\text{CuFeSb}$ , la phase FM est très stable. On va démontrer que l'origine de cette grande stabilité est la forme de la DOS au niveau de Fermi, la même chose pour la grande instabilité magnétique du composé  $\text{FeCuAs}$ .

La forme de la DOS au niveau de Fermi est l'ingrédient clé pour la stabilité des phases magnétiques dans les deux composés As et Sb. Pour mieux comprendre la structure électronique et les occupations des orbitales de « $\text{CuFeAs}$ » et « $\text{CuFeSb}$ », nous calculons leurs densités d'états totales (DOS) et partielles (PDOS). Les figures 5.3 et 5.4 montrent les densités totales et partielles des deux composés dans la phase non magnétique (NM). La densité totale (TDOS) (figure 5.3) des composés  $\text{CuFeAs}$  et  $\text{CuFeSb}$  montre clairement la nature métallique de ces deux composés.

À partir de PDOS, figure 5.4, les états Fe-d de  $\text{CuFeAs}$  et Sb dominant clairement au voisinage du niveau de Fermi ( $E_F$ ) de  $-0.2$  à  $0.2$  eV, comme dans tous les supraconducteurs des pnictures de Fe.

Contrairement au Cu et As où leur contribution au niveau de Fermi est plutôt faible. La contribution des états Fe-3d au niveau de Fermi ( $E_F$ ) dans le  $\text{CuFeSb}$  est supérieure à  $2eV$  par atome, ce qui rend le composé près du magnétisme itinérant de Stoner en raison de critère de Stoner [15] :  $N(E_F)I > 1$ , tel que I est le paramètre de Stoner de Fe  $I \sim 0.7 - 0.8$  [5]. Les états Cu-3d dans  $\text{CuFeAs}(\text{Sb})$  se situent dans une région d'énergie

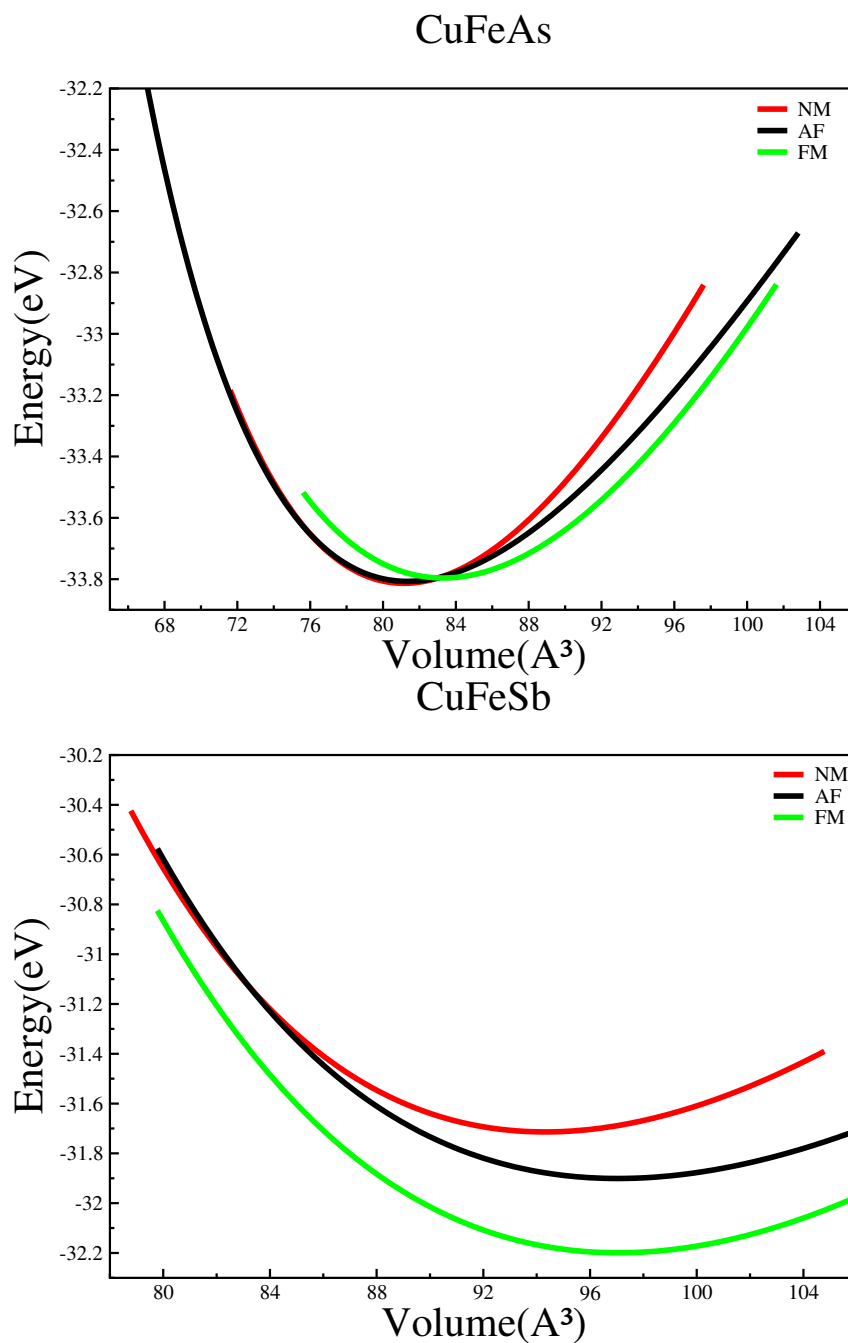


FIGURE 5.2: La variation de l'énergie totale en fonction du volume des composés «CuFeAs» et «CuFeSb»

plus profonde de -5.0 à -2.0eV, et sont centré principalement autour de -3eV.

Les bandes autour de niveau de Fermi ( $E_F$ ) sont dérivées principalement de  $d_{xy}$  et  $d_{xz}/d_{yz}$ , tandis que les états  $d_{x^2-y^2}$  et  $d_{z^2}$  ont une très faible contribution. Dans les états  $d_{z^2}$  et  $d_{xz}/d_{yz}$  une division liant et anti-liant est très claire et un pseudogap se forme autour du niveau de Fermi, ce qui réduit considérablement la DOS au niveau de Fermi de ces deux états comme dans le cas des systèmes supraconducteurs LiFeAs [13].

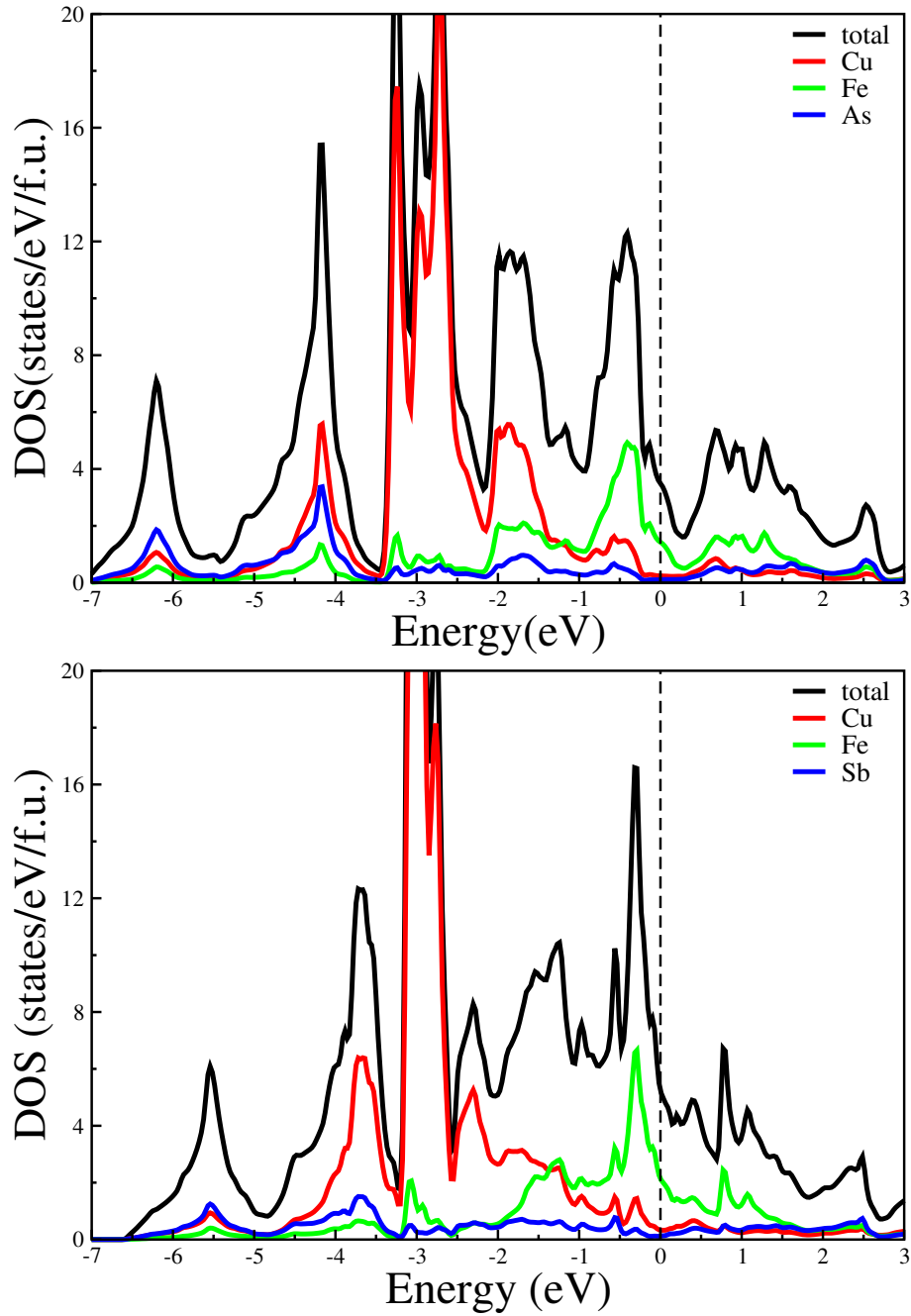


FIGURE 5.3: Densité totale (TDOS) des composés  $\text{CuFeAs}$  et  $\text{CuFeSb}$  dans l'ordre non magnétique.

La densité partielle (PDOS) de  $\text{CuFeAs}$  et  $\text{CuFeSb}$  montre que l'hybridation entre les états  $\text{Sb-5p}$  et les états  $\text{Fe-3d}$  est plus faible que l'hybridation entre  $\text{Fe-3d}$  et  $\text{As-4p}$ , qui renforce ainsi le caractère itinérant de  $\text{CuFeSb}$ . Telle réduction d'hybridation p-d est due à la grande distance  $Z_{\text{Sb}}$  entre les plans  $\text{Sb}$  et les plans  $\text{Fe}$ . De plus, la largeur totale des bandes des états p-d est d'environ  $3\text{eV}$ , elle est suffisamment grande, dont on peut considérer les électrons d comme des électrons itinérants. La largeur de bande de  $\text{Fe}$  dans le  $\text{CuFeAs}$  est supérieure de  $0.3\text{eV}$  à celle du  $\text{CuFeSb}$ , en raison de la distance  $\text{Fe-Fe}$

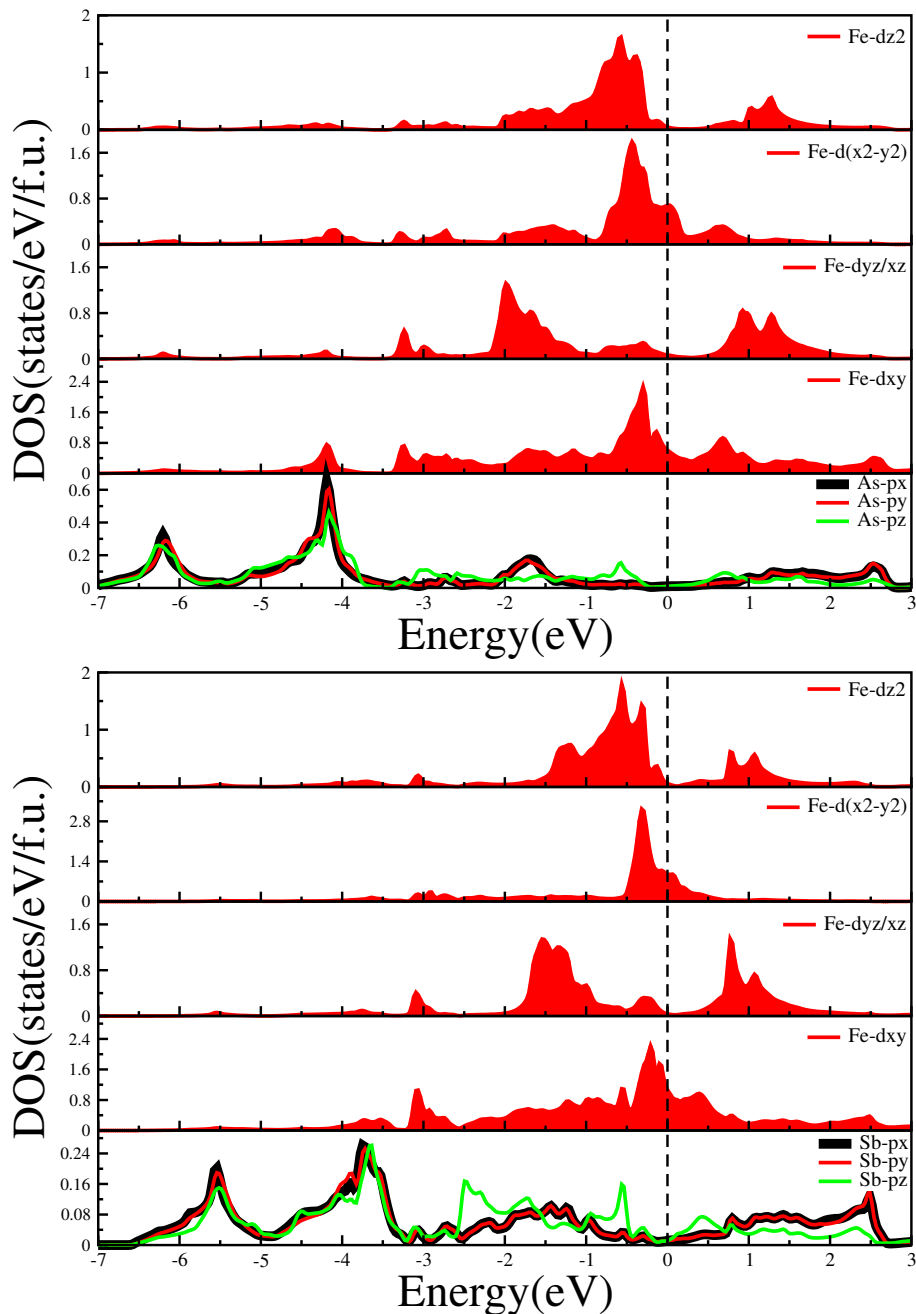


FIGURE 5.4: Les densités d'états partielles des états  $d$  du « $\text{Fe}$ » et des états  $p$  du « $\text{As}$ » et « $\text{Sb}$ » des composés  $\text{CuFeAs}$  et  $\text{CuFeSb}$  dans la phase non magnétique.

plus courte dans le composé  $\text{As}$  (2.66 ( $\text{As}$ ) et 2.77 ( $\text{Sb}$ )).

Pour confirmer les résultats de la figure 5.2, nous avons calculé la DOS totale, figure 5.5 en haut, du  $\text{CuFeAs}$  dans la phase NM pour un volume  $V_1$  après la transition AF-FM.

Selon cette figure le critère de Stoner est satisfait et donc confirme le ferromagnétisme observé dans le  $\text{CuFeAs}$ . Il est important de remarquer que les axes de la structure cristalline du composé  $\text{CuFeAs}$  pour  $V_1$  sont tournés de  $45^\circ$  par rapport à la structure au volume  $V_0$ , pour cela la densité d'états de l'orbitale  $d_{x^2-y^2}$  est remplacé par  $d_{xy}$ , l'orbitale

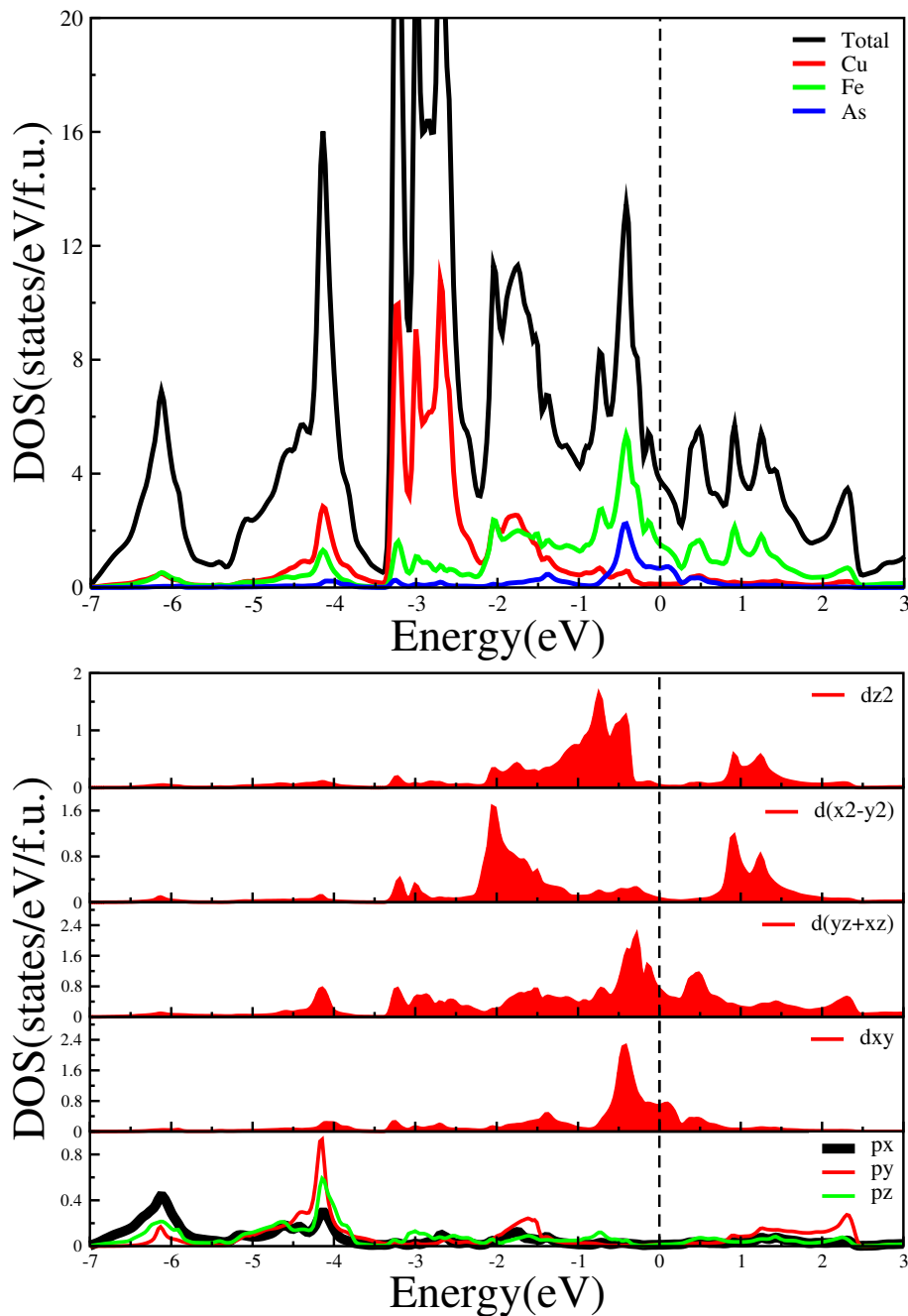


FIGURE 5.5: densités d'états totales et partielles du  $\text{CuFeAs}$  dans l'ordre non magnétique pour le volume ( $V1$ )

$d_{xz}/d_{yz}$  est remplacé par  $d_{x^2-y^2}$  et l'orbitale  $d_{xy}$  est remplacé par  $d_{xz}/d_{yz}$ , figure 5.5 en bas.

Les figures 5.6 et 5.7 montrent la TDOS et PDOS du  $\text{CuFeAs}$  et  $\text{CuFeSb}$  dans l'ordre ferromagnétique (FM). Les deux états 3d-Cu et 4p-As (5p-Sb) distribuent intensément au-dessous de niveau de Fermi ( $E_F$ ). Autour de  $E_F$ , les états sont principalement dérivés des états Fe-3d, tel que les spins majoritaires sont presque complètement occupés, tandis que les spins minoritaires des états  $d_{z^2}$ ,  $d_{x^2-y^2}$  et  $d_{xz}/d_{yz}$  sont partiellement remplis et  $d_{xy}$

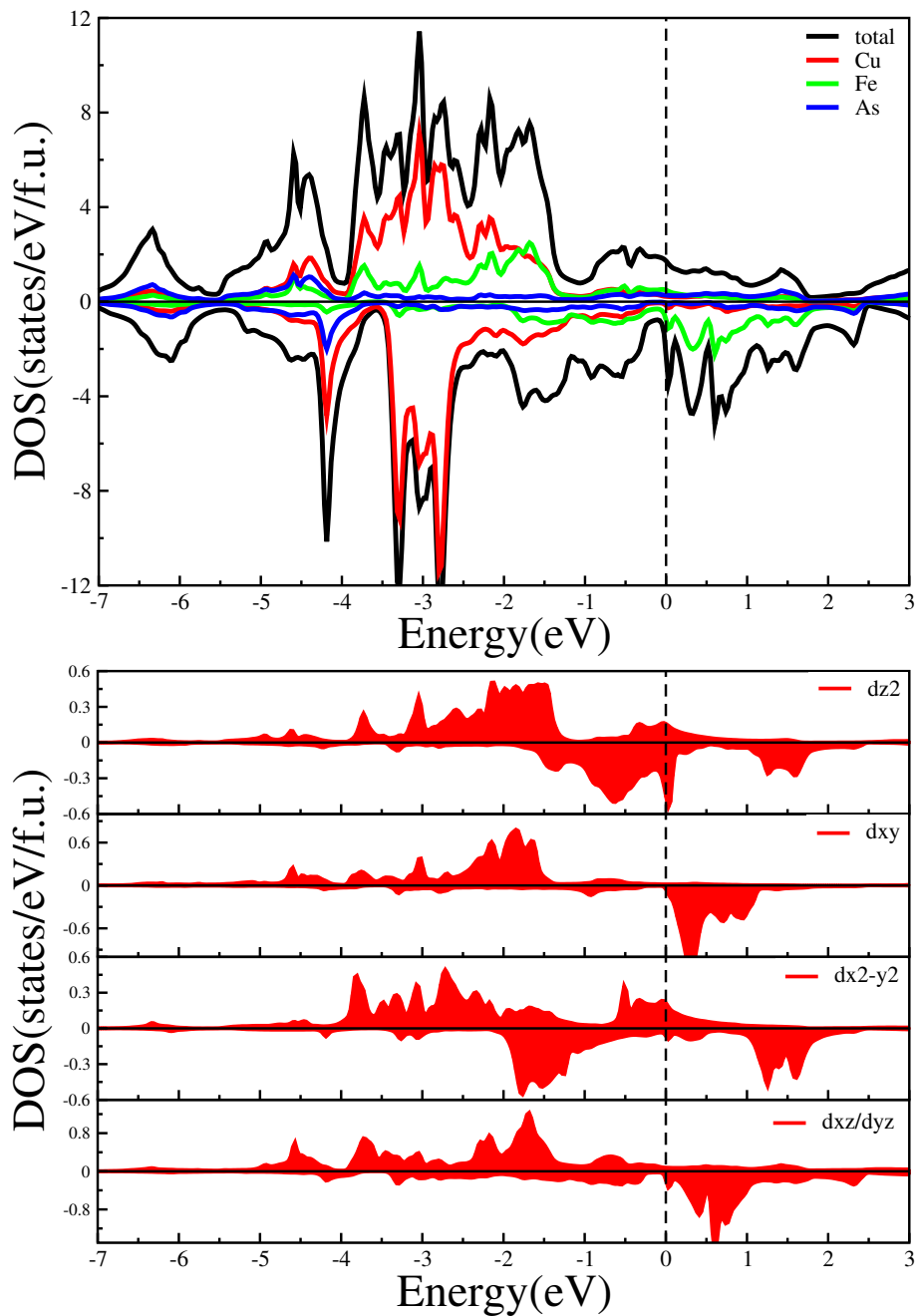


FIGURE 5.6: densités d'états totales et partielles du composé  $\text{CuFeAs}$  dans l'ordre ferromagnétique.

est presque complètement vide.

Le composé  $\text{CuFeSb}$  est isostructural aux supraconducteurs à base de fer, mais contrairement à cette famille, qui se caractérise par l'état fondamental antiferromagnétique, ce composé se stabilise dans un état ferromagnétique, donc quel est l'origine de ce ferromagnétisme ?

La réponse sur cette question réside dans la hauteur de  $Z_X$  ( $X=\text{As}$  ou  $\text{Sb}$ ). Il y a une compétition entre les deux interactions FM et AF. L'interaction directe Fe-Fe qui se

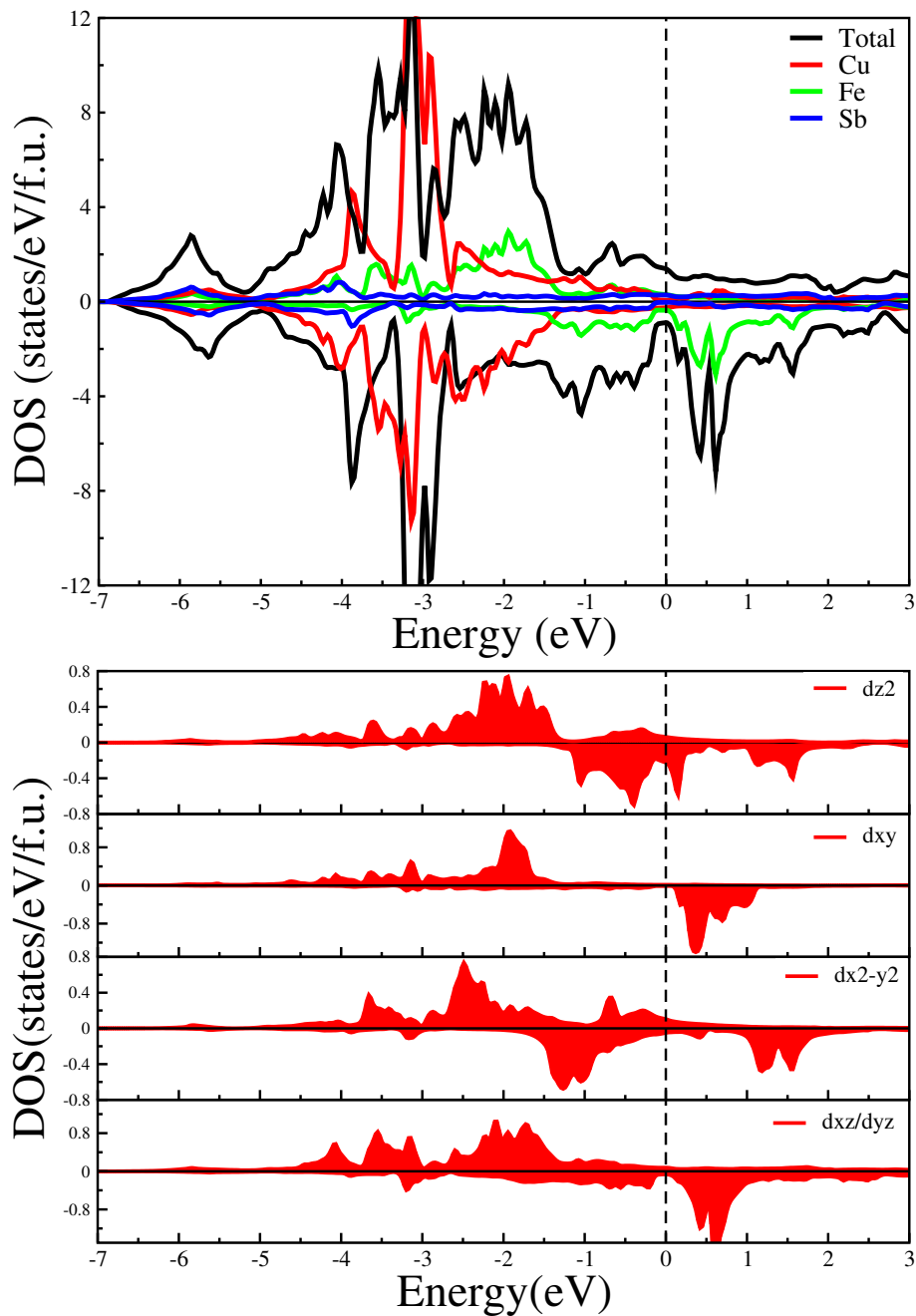


FIGURE 5.7: densités d'états totales et partielles du composé  $\text{CuFeSb}$  dans l'ordre ferromagnétique.

manifeste dans le plan est FM, tandis que l'interaction indirecte super-échange à travers l'anion X est AF. La grande valeur de la hauteur de ZX affaiblit l'interaction AF, ce qui laisse l'interaction FM dominer, cas du Sb ( $Z_{\text{Sb}} = 1.69\text{\AA}$ ). Pour le cas contraire c'est-à-dire petit ZX, l'interaction AF à travers l'anion est favorisée, cas du As ( $Z_{\text{As}} = 1.41\text{\AA}$ ).

En effet, le  $\text{CuFeSb}$  est un matériau ferromagnétique de type Stoner, par contre pour le composé  $\text{CuFeAs}$  est dans un état critique, et n'importe quelle interaction extérieure (pression, traction ...) peut changer l'état magnétique de ce matériau.

Pour le composé *CuFeAs* le niveau de Fermi est situé dans un pic de densité d'états, ce pic est très apparent dans la DOS totale. Cependant, dans le composé *CuFeSb* le niveau de Fermi est situé dans une vallée ou pseudo-gap de grande suppression de DOS au niveau de Fermi. Une petite variation du system entrainé une variation de la structure électronique qui va subir une variation de façon brutale de la position de  $E_F$  dans le composé de As, tandis que la DOS au niveau de Fermi du composé de Sb ne subit pas des variations remarquable.

En conséquence, la grande hauteur du Sb par rapport au plan du Fe joue un rôle très important dans la réalisation du ferromagnétisme dans *CuFeSb*.

Le moment magnétique calculé du Fe dans le composé *CuFeSb* ( $m_{Fe} = 2.4\mu_B$ ) support plutôt que celui de G. Wang et al [5] ( $m_{Fe} = 2.36\mu_B$ ) mais il est supérieur au moment expérimental ( $1,7\mu_B$ ) [3].

Pour le *CuFeAs*, nos résultats calculés dont le moment Fe calculé en AF ( $m_{Fe} = 0.001\mu_B$ ) est légèrement inférieure à celui de l'expérimental ( $m_{Fe} = 0.33\mu_B$  à 2K) [4] et n'accorde pas avec les autres résultats théoriques ( $m_{Fe} = 1.86\mu_B$ ) [5]. Dans les états FM, le moment Fe ( $m_{Fe} = 2.14\mu_B$ ) est très éloigné de la valeur expérimentale, mais proche des résultats théorique [5] ( $m_{Fe} = 2.27\mu_B$ ).

## 5.4 Conclusion

Par un calcul de premier principe, nous avons étudié les structures électroniques et les propriétés magnétiques des composés *CuFeAs* et *CuFeSb*, qui se cristallisent dans une structure tétragonale en couche similaire à celle des structures parent des supraconducteurs à base de Fe. Les calculs de l'énergie totale et la densité d'états éclairent un état fondamental métallique ferromagnétique unique dans le *CuFeSb*, en fort contraste avec l'antiferromagnétisme observé dans les autres pnictures et halogénures de fer. Le *CuFeAs* garde le comportement antiferromagnétique qui devient ferromagnétique sous des effets extérieurs. Par conséquent la hauteur de l'anion  $Z_x$  (x=As ou Sb) est responsable du magnétisme dans les deux composés *CuFeAs* et *CuFeSb*, donc  $Z_x$  est un facteur important pour la structure électronique et idem pour l'ordre magnétique dans les matériaux à base de fer. Notre conclusion support la proposition théorique selon laquelle les pnictures de fer et les chalcogénures impliquent des interactions magnétiques concurrentes et que la grande hauteur des anions favorise l'interaction FM.



## Bibliographie

- [1] Gohil S Thakur, Zeba Haque, LC Gupta, and Ashok K Ganguli. Cufecas : A new member in the 111-family of iron-pnictides. *Journal of the Physical Society of Japan*, 83(5) :054706, 2014.
- [2] Sirko Kamusella, Hans-Henning Klauss, Zeba Thakur, Gohil S a= nd Haque, Laxmi C Gupta, Ashok K Ganguli, Inga Kraft, Ulrich = Burkhardt, Helge Rosner, Hubertus Luetkens, et al. Magnetism and site exchange in cufecas and cufesb : A microscopic = and theoretical investigation. *Physical Review B*, 95(9) :094415, 2017.
- [3] B Qian, J Lee, J Hu, GC Wang, P Kumar, MH Fang, TJ Liu, D Fobes, H Pham, L Spinu, et al. Ferromagnetism in cufesb : Evidence of competing magnetic interactions in iron-based superconductors. *Physical Review B*, 85(14) :144427, 2012.
- [4] Bin Qian, Jin Hu, Jinyu Liu, Zhida Han, Ping Zhang, Lei Guo, Xuefan Jiang, Tao Zou, Mengze Zhu, CR Dela Cruz, et al. Weak ferromagnetism of cu x fe 1+ y as and its evolution with co doping. *Physical Review B*, 91(1) :014504, 2015.
- [5] Guangtao Wang, Xianbiao Shi, and Dongyang Wang. Pnictide-height dependent ferromagnetism in cufecas and cufesb. *Journal of Alloys and Compounds*, 686 :38–42, 2016.
- [6] Anshu Sirohi, Chandan K Singh, Gohil S Thakur, Preetha Saha, Sirshendu Gayen, Abhishek Gaurav, Shubhra Jyotsna, Zeba Haque, LC Gupta, Mukul Kabir, et al. High spin polarization and the origin of unique ferromagnetic ground state in cufesb. *Applied Physics Letters*, 108(24) :242411, 2016.
- [7] D Singh. Planes waves, pseudopotentials and the lapw, 1994.
- [8] Peter Blaha, Karlheinz Schwarz, Georg KH Madsen, Dieter Kvasnicka, and Joachim Luitz. wien2k. *An augmented plane wave+ local orbitals program for calculating crystal properties*, 2001.
- [9] P. Hohenberg and W. Kohn. Inhomogeneous electron gas. *Phys. Rev.*, 136 :B864–B871, Nov 1964.
- [10] Walter Kohn and Lu Jeu Sham. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Physical review*, 140(4A) :A1133, 1965.
- [11] John P Perdew, Adrienn Ruzsinszky, Gábor I Csonka, Oleg A Vydrov, Gustavo E Scuseria, Lucian A Constantin, Xiaolan Zhou, and Kieron Burke. Restoring the density-gradient expansion for exchange in solids and surfaces. *Physical review letters*, 100(13) :136406, 2008.

- [12] Francis Birch. Finite elastic strain of cubic crystals. *Physical review*, 71(11) :809, 1947.
- [13] XC Wang, QQ Liu, YX Lv, WB Gao, LX Yang, RC Yu, FY Li, and CQ Jin. The superconductivity at 18 k in lifeas system. *Solid State Communications*, 148(11-12) :538–540, 2008.
- [14] GF Chen, WZ Hu, JL Luo, and NL Wang. Multiple phase transitions in single-crystalline na 1-  $\delta$  feas. *Physical review letters*, 102(22) :227004, 2009.
- [15] Edmund Clifton Stoner. Collective electron ferronmagnetism. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences*, 165(922) :372–414, 1938.

## CONCLUSION GÉNÉRALE

Dans ce travail, nous avons utilisé la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées avec potentiel total (FP-LAPW) dans le cadre de la théorie de fonctionnelle de la densité (DFT), comme elle a été implémentée dans le code wien2k pour étudier les propriétés physiques de nitrures de métaux de transitions ternaires en couches  $FeWN_2$ , et les deux composés  $CuFeAs$  et  $CuFeSb$  qui partagent la même structure avec  $LiFeAs$ , élément parent des supraconducteurs à base de Fe. La forte corrélation des électrons d dans  $FeWN_2$  est traitée par l'approche (DFT+U).

Le calcul de l'énergie totale par la DFT prédit que l'état fondamental du  $FeWN_2$  est ferromagnétique avec un comportement métallique, ce qui contredit les résultats expérimentaux, où l'état fondamental est antiferromagnétique. À partir de ce calcul nous avons constaté que cette contradiction entre les résultats théoriques et expérimentaux remonte à la forte corrélation dans ce composé, où la DFT, dans sa forme simplifiée au traitement semi-locale du potentiel d'échange-corrélation par la LDA ou GGA, a échoué pour gérer ce type des matériaux. Pour cela nous avons utilisé l'approximation DFT+U pour corriger les effets de corrélations, tel que cette approximation a prédit un ordre antiferromagnétique en bonne concordance avec l'expérience. Nous avons trouvé aussi que l'augmentation de U jusqu'à une valeur critique modéré  $U_{eff}^c = 3eV$  donne une transition métal-isolant accompagné par une transition magnétique de l'ordre ferromagnétique à l'ordre antiferromagnétique. La transition de la phase ferromagnétique à la phase antiferromagnétique conduit à l'ouverture d'un gap, ce qui rend le système proche d'un isolant de Mott.

Les effets du magnétisme et de corrélation ont un rôle très important dans la formation du gap de ce composé, ce qui en fait un candidat à la fois promoteur pour les applications spintronique et supraconducteur. L'étude réalisée sur le composé  $CuFeAs$  montre un état fondamental antiferromagnétique similaire avec celles d'autres supraconducteurs

à base de fer. Cependant ce composé prédisant une instabilité magnétique causée par la hauteur d'arsenic par rapport au plan du Fe qui est relativement faible. La phase antiferromagnétique peut être se transforme vers la phase ferromagnétique sous les effets de pression. Dans l'étude du composé  $CuFeSb$  nous avons observé un ferromagnétisme métallique, ce qui contraste fortement avec l'antiferromagnétisme observé dans les autres pnictures et chalcogénures de fer. Cet état fondamental ferromagnétique est due à la grande hauteur d'anion  $Z_{anion}$ , qui réduit l'interaction indirecte d-p-d (AF) et augment l'interaction directe d-d (FM). Par conséquent, on conclut que la hauteur anionique  $Z_{anion}$  est un paramètre efficace dans la compétition des deux interactions magnétiques FM et AF, permettant de passer de l'état fondamental AF à l'état FM ou vice versa.