

**République Algérienne Démocratique et populaire Ministère de
l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université Ibn Khaldoun-Tiaret**



Faculté des Sciences de la Matière

Département de physique

Mémoire

Présent par :

Bekheira Naima

Pour obtenir le diplôme de

Master

Filière : Physique

Spécialité : Physique des matériaux

Thème

*Etude ab-initio des propriétés structurales,
électroniques et magnétiques des supraconducteurs
FeAs et LiFeAs*

Soutenu le :10/07/2019

Devant le jury :

M ^r GEMMOU .M	M.C.A	Président
M ^r ADJADJ .A	M.C.B	Examineur
M ^r RIANE .R	Professeur	Encadreur

ANNEE UNIVERSITAIRE 2018/2019

REMERCIEMENTS



Je remercie en premier lieu ALLAH le tout-puissant de m'avoir donné le courage, la volonté et la patience de mener à terme ce présent travail.

Ce travail a été réalisé au sein de la salle d'information du département de physique de la faculté des sciences et de la matière-Université Ibn khaldoun-Tiaret.

Je tiens à remercier vivement mon encadreur **RIANE Rabah** Professeur à l'Université de Tiaret qui à dirigé ce travail, de m'avoir encadré et proposé un sujet aussi passionnant et intéressant pour ces qualités humaines et pour sa connaissances scientifiques qui m'ont aidé et à sa compétence et ses conseils m'ont été d'un grand secours.

Je tiens à remercier **GEMMOU .M**, maitre de Conférences à l'Université de Tiaret pour l'intérêt qu'il a porté à mon travail et pour l'honneur qu'il m'a fait de présider le jury.

J'adresse mes sincères remerciements et mon profond respect à Monsieur Mr **ADJADJ .A**, maitre de Conférences à l'Université de Tiaret d'avoir accepté d'examiner ce travail et me faire l'honneur de participer au jury Nos sincères remerciements vont également aux Enseignants de spécialité Mr **YANALLAH** Et tous les Enseignants de la Faculté des sciences et de la matière, Université Ibn Khaldoun-Tiaret

Nous remercions également toutes les personnes qui nous ont aidés, de pré ou de loin pour la réalisation de ce travail.



DEDICACES

Je dédie ce modeste travail

A mes chers parents

A ma grande-mère

A mon frère (MOHAMED) et mes sœurs (IMANE, SOUAD)

A mon marie

A mes proches amis (HANANE, SAMIRA)

A toute mes amis

A toute la famille

A toute personne m'ayant donné la main de près ou de loin



Liste des Figures

figure	Titre	page
Figure I-1	Structures cristallines des 5 familles des matériaux supraconducteurs à base de fer	6
Figure I-2	bases des mailles à 2 Fe des composés 122. Droite : vision 3D des positions des atomes X (= As ou Se) .	8
Figure I-3	Structure cristallographique de BaFe ₂ As ₂	9
Figure I-4	Représentation cristallographique	10
Figure I-5	Structure cristalline et premières zones de Brillouin de FeSe	11
Figure I-6	Structure cristallographique et magnétique des pnictures de fer 122	12
Figure I-7	Structure cristalline des FeAs.	13
Figure I-8	Structure cristalline de Li (Na) FeAs	14
Figure II-1	Partition de la maille unitaire en sphères atomiques I et en région interstitielle II	26
Figure II-2	Cycle auto cohérent de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).	33
Figure II-3	wien2k	40
Figure III-I-1	(a) Structure des FeAs de type O avec état fondamental Commande FM indiquée. b) Structure des FeAs au zincblende avec des flèches indiquant l'état fondamental de l'ordre FM	45
Figure III-I.2	Variation de l'énergie totale en fonction du volume pour FeAs dans les Zinc blende et Orthorhombique	46
Figure III-I-3	Variation de l'énergie totale en fonction du volume pour FeAs dans les Etats paramagnétique et Ferromagnétique	47
Figure III-I-4	présentent la variation de l'énergie totale en fonction du volume ajustée à l'aide de l'équation d'état de Murnaghan de la structure du binaire <i>FeAs</i> non magnétique (sans spin) et ferromagnétique (avec spin) avec l'approximation GGA et LSDA	48
Figure III-I-5	le structure de bande de phase orthorhombique de <i>FeAs</i>	50
Figure III-I-6	Densité d'état totale et partielle dans la phase Orthrhombique du binaire <i>FeAs</i>	51

Liste des Figures

Figure III-II-1	présentent la variation de l'énergie totale en fonction du volume ajustée à l'aide de l'équation d'état de Murnaghan de la structure du ternaire <i>LiFeAs</i> non magnétique (sans spin) et ferromagnétique (avec spin) avec l'approximation GGA et LSD	53
Figure III.II.2	le structure de bande de phase tetragonale de <i>LiFeAs</i>	55
Figure.III.II.3	Densité d'état totale et partielle dans la phase tetragonale du ternaire <i>LiFeAs</i>	56

Liste des Tableaux

Tableau	Titre	Page
Tableau III-I-1	Calcul des propriétés structurales du binaire FeAs non magnétique (sans spin) et ferromagnétique (avec spin) avec l'approximation GGA et LSDA	52
Tableau III-II-1	Calcul des paramètres $a(A^\circ)$, $b(A^\circ)$, $c(A^\circ)$ de maille, le module de compressibilité $B(GPa)$ et sa dérivée $B'(GPa)$ par rapport à la pression dans la phase tétragonale du ternaire LiFeAs	54
Tableau III-II-2	Effet de l'insertion d'atome de lithium sur le moment magnétique de FeAs	57

LISTE DES ILLUSTRATIONS

Introduction générale	1
-----------------------------	---

CHAPITRE I

Généralité sur les matériaux supraconducteurs à base de Fer

I-1.Introduction	5
I-2 : Les différentes familles de supraconducteurs à base de Fer.....	5
I-2-1 : Les types de familles des composés à base de fer.....	5
I-3 : Structures cristallines des pnictures.....	7
I-3-1 : Quelque exemple de structure cristalline des supraconducteurs à base de fer.....	8
I-4 : La structure cristalline de FeAs.....	12
I-5 : La structure cristalline de LiFeAs	14
I-6 : Domaines d`applications des matériaux supraconducteurs à base de Fer.....	15
I-6-1:Médecine	15
I-6-2 : Bobines supraconductrices.....	15
I-6-3 : Electronique et télécommunications	15
I-6-4 : Transport et stockage de l`énergie électrique	16

CHAPITRE II

Méthode de Calcul

II-1:Introduction	17
II-2: Equation de Schrödinger.....	17
II-3 : Approximation de base	19
II-3-1 : Approximation adiabatique de Born-Oppenheimer.....	19
II-3-3 : Approximation de Hartree-Fock	19

II-4 : Fondements de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)	20
II-4-1 : Densité Electronique	21
II-4-2 : Théorèmes et équations de Hohenberg et Kohn.....	21
II-4-3 : Equations de Kohn et Sham.....	21
II-4-4 : Résolution des équations de Kohn-Sham	23
II-5 :Approximations de l'échange corrélation dans la DFT	24
II-5-1 : Approximation de la densité locale (LDA)	26
II-5-2 : Approximation du Gradient Généralisé (GGA).....	27
II- 5-3 : Approximations de la densité locale (LSDA) et du gradient généralisé(GGA) avec polarisation du spin	28
II-6 : La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP- LAPW)	29
II-6-1 : Introduction	29
II-6-2 : La méthode des ondes planes augmentées (APW)	29
II-6-3 : Méthode des ondes planes augmentées avec linéarisation (LAPW)	30
II-6-4. : Méthode des ondes planes augmentées plus orbitales locales (APW +Lo).....	32
II-6-5 : Potentiel Total.....	35
II-6-6 : Densité de charge.....	36
II-7-8 : Le code Wien2k.....	38

CHAPITRE III

Résultat et discussion

III-1: Introduction	42
III-2 :Détails de calcul	42
III-Partie I: calcul des Propriétés Structurales, Electroniques et magnétiques de matériaux binaire <i>FeAs</i>	44
III-I-1:Propriétés Structurales du binaire <i>FeAs</i>	44
III-I-1-1Stabilité structurale du binaire <i>FeAs</i>	44
III-I-1-1 :Stabilité magnétique du binaire <i>FeAs</i>	47

III-I-2 : Propriétés Electroniques du binaire <i>FeAs</i>	49
III-I-2-1 : Structure de bande du binaire <i>FeAs</i>	49
III-I-2-2 : Densité d'état (DOS) du binaire <i>FeAs</i>	51
III.I.2 Propriétés magnétiques du binaire <i>FeAs</i>	52
III-Partie II: calcul des Propriétés Structurales, Electroniques et magnétiques de matériaux Supraconducteur du ternaire <i>LiFeAs</i>	52
III-II-1 : Propriétés Structurales du ternaire <i>LiFeA</i>	52
III-II-2 : Propriétés Electroniques du ternaire <i>LiFeAs</i>	55
III-II-2-1 Structure de bande du ternaire <i>LiFeAs</i>	55
III-II-2-2 : Densité d'état (DOS) du ternaire <i>LiFeAs</i>	56
III-II-3 Propriétés magnétiques du ternaire <i>LiFeAs</i>	57
Conclusion Générale.....	59
References bibliographiques.....	60

Introduction Générale

Introduction Générale

La supraconductivité fut découverte en 1911 par Heike Kamerlingh Onnes, c'est un phénomène quantique «macroscopique » qui apparait à très basse température que l'on appelle « critique » (T_c). Le matériau devient alors conducteur parfait (résistance nulle), à ceci près qu'apparait un phénomène nouveau : *l'effet Meissner* [1].

Le phénomène de supraconduction est une manifestation macroscopique des propriétés quantiques de la matière.

Ce type de matériaux présente deux propriétés remarquables :

- il conduit le courant électrique sans aucune résistance (sans dissipation).
- expulse complètement le flux magnétique (phénomène de l'effet Meissner).

La sollicitude et l'intérêt pour la supraconductivité viennent autant des promesses des applications présentées et futures que la richesse des concepts physiques qu'elle permet d'aborder et de développer.

La découverte en 2008 de matériaux supraconducteurs à base de fer (communément appelés pnictures de fer) donne une nouvelle piste à la compréhension de la supraconductivité. L'étude du phénomène de la supraconductivité a révélé une physique entièrement nouvelle, mêlant des effets magnétiques, la proximité d'une transition isolant-métal, le rôle de la bi dimensionnalité et les effets de désordre et d'inhomogénéité.

Malgré des efforts intenses et de nombreux modèles théoriques proposés, surtout ces quinze dernières d'années, il semble que nous ne soyons toujours pas parvenus à une compréhension microscopique complète de ce phénomène.

Dans ce travail nous nous sommes concentrés sur l'étude des propriétés structurales, électroniques et magnétiques des supraconducteurs *FeAs* et *LiFeAs*. Le but de cette étude est d'étudier l'effet de l'insertion de l'atome de Lithium sur les propriétés physiques de l'Arséniure de Fer (*FeAs*).

Pour réaliser cet objectif, nous avons utilisés la méthode de calcul LAPW dans le cadre de la théorie de fonctionnelle de densité (DFT) par le code WIEN2k [2].

Le travail que nous présentons dans ce mémoire est structuré en trois chapitres:

- le chapitre un a pour objectif la mise en contexte des généralités sur les matériaux supraconducteurs à base de fer (pnictures).
- deuxième chapitre est consacré au méthode de calcul a savoir la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) , utilisée dans le cadre de théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

Le potentiel d'échange et de corrélation V_{xc} est calculé par les approximation du gradient généralisé (GGA) et celle de la densité locale (LDA) .Les résultats de calcule sont trouver par le code WIEN2k.

- Le troisième chapitre résume les résultats obtenus lors de notre étude, leurs interprétations physique ainsi qu'une comparaison avec certains travaux théoriques et expérimentaux disponibles.

Finalement, notre travail est achevé par une conclusion générale.

CHAPITRE I

Généralités sur les matériaux supraconducteurs à base de fer

I-1 : Introduction:

Vingt ans après la découverte des cuprites, premiers supraconducteurs à haute température, la mise en œuvre d'une nouvelle famille de supraconducteurs à base de fer a été relancée par M.Hosono [3].

Il a fait une recherche sur un semi-conducteur transparent pour des écrans plats et au lieu de cela, il découvre le premier composé à base de fer, appelé pnicture de fer, *LaOFeP* (1111) qui se révèle supraconducteur en remplaçant une partie des atomes d'oxygène par des atomes de fluor, à une température critique de transition de 7 K (ou 266°C).

En 2008, le groupe dont M.Hosono fait partie a substitué le phosphore P par l'arsenic As, le seuil de la supraconductivité est passé à 26 K, avec une concentration de dopage en fluor de $x=0.11$ dans le $\text{LaO}_{1-x}\text{F}_x\text{FeAs}$ [4].

Le vif intérêt, que porte la communauté scientifique à cette nouvelle famille des supraconducteurs à base de fer, est du aux raisons suivantes:

- La présence d'atomes de fer est en elle-même une surprise, le fer produisant habituellement des phases magnétiquement ordonnées incompatibles avec la supraconductivité.
- les pnictures sont plus prometteurs, ils présentent de bonnes propriétés mécaniques et leur supraconductivité résiste à de forts champ magnétiques et peuvent conduire des courants électriques intenses. Ce qui pourrait donner lieu à de multiples et diverses applications
- ces systèmes ressemblent aux cuprites, de par leur structure cristallographique et leurs diagrammes de phases, mais ils semblent moins corrélés et plus métalliques. Cela pourrait donc remettre en question une explication de la supraconductivité à partir d'un scénario à fort couplage entre les électrons.

De point de vue industriel, la nature métallique de ces nouveaux composés et leurs champs critiques élevés pourraient aider à la conception des câbles, de nouveaux composants plus faciles qu'avec les cuprates.

Dans le but d'étudier les propriétés physiques et de déceler les variations des paramètres dans les pnictures de fer à la température ambiante, nous avons sélectionné des échantillons de la troisième famille des pnictures 122, classés suivant leur concentration en *Ni* en: sous dopés (7%), optimalement dopés (10%) et sur dopés (12%).

Un pnicture est un composé chimique basé sur un élément de la famille des pnictogènes, c'est-à-dire un élément de la quinzième colonne du tableau de Mendeleïev (azote *N*, phosphore *P*, arsenic *As*, antimoine *Sb*, bismuth *Bi*).

I-2 : Les différentes familles de supraconducteurs à base de Fer :

L'élément principal de ces pnictures est évidemment l'atome Fer. Le Fe est considéré comme la clé fondamentale du phénomène de supraconductivité observé dans ces matériaux.

Nous présenterons les Cinq(5) familles des pnictures, leurs structures cristallines, le diagramme de phase générique, ainsi que les similarités et les particularités que présentent les diagrammes de phases de ces familles entre elles et avec les cuprates. En plus, nous montrerons les caractéristiques physiques des différentes phases rencontrées dans l'état normal, les transitions magnétique, structurale, et supraconductrice [5-6-7] .

I-2-1 : Les types de familles des composés à base de fer:

Les structures cristallines des cinq familles, représentées dans la **figure I-1**, possèdent toutes en commun la présence de « plans » atomiques régulièrement espacés selon l'axe *c* et arrangés périodiquement suivant les axes *a* et *b* dans une structure où un atome *M* (*M*= Métal, Fe quand la structure n'est pas dopée) est en coordination tétraédrique avec 4 atomes *X* (*X*=Pnictogène (*P*, *As*, *Sb*) ou Chalcogène (*S*, *Se*, *Te*)). Les structures cristallines variables qui séparent ces plans atomiques « *MX* » sont à l'origine de la classification de ces différentes familles de supraconducteurs à base de Fe dont le nom provient de manière Corrélée des formules chimiques des composés et des stœchiométries respectives des différents éléments constitutif

On distingue alors : la 1^{ère} famille 11 (ex : *FeSe*, *FeTe*), la 2^{ème} famille 111 (ex : *LiFeAs*, *NaFeAs*), la 3^{ème} famille 122 (ex : *BaFe₂As₂*, *SrFe₂As₂*), la 4^{ème} famille 1111 (ex : *LaOFeAs*, *SrFFeAs*), et la 5^{ème} famille à « larges plans séparateurs » ; qui regroupe des composés dont la stœchiométrie des éléments constitutifs est variable et qui se caractérisent par une épaisseur prononcée des structures séparatrices des plans *MX* suivant l'axe *c*.

Exemple : *Sr₃Sc₂O₅F₂As₂* , *Sr₂ScO₃FeAs* et le *Sr₂VO₃FeAs*.

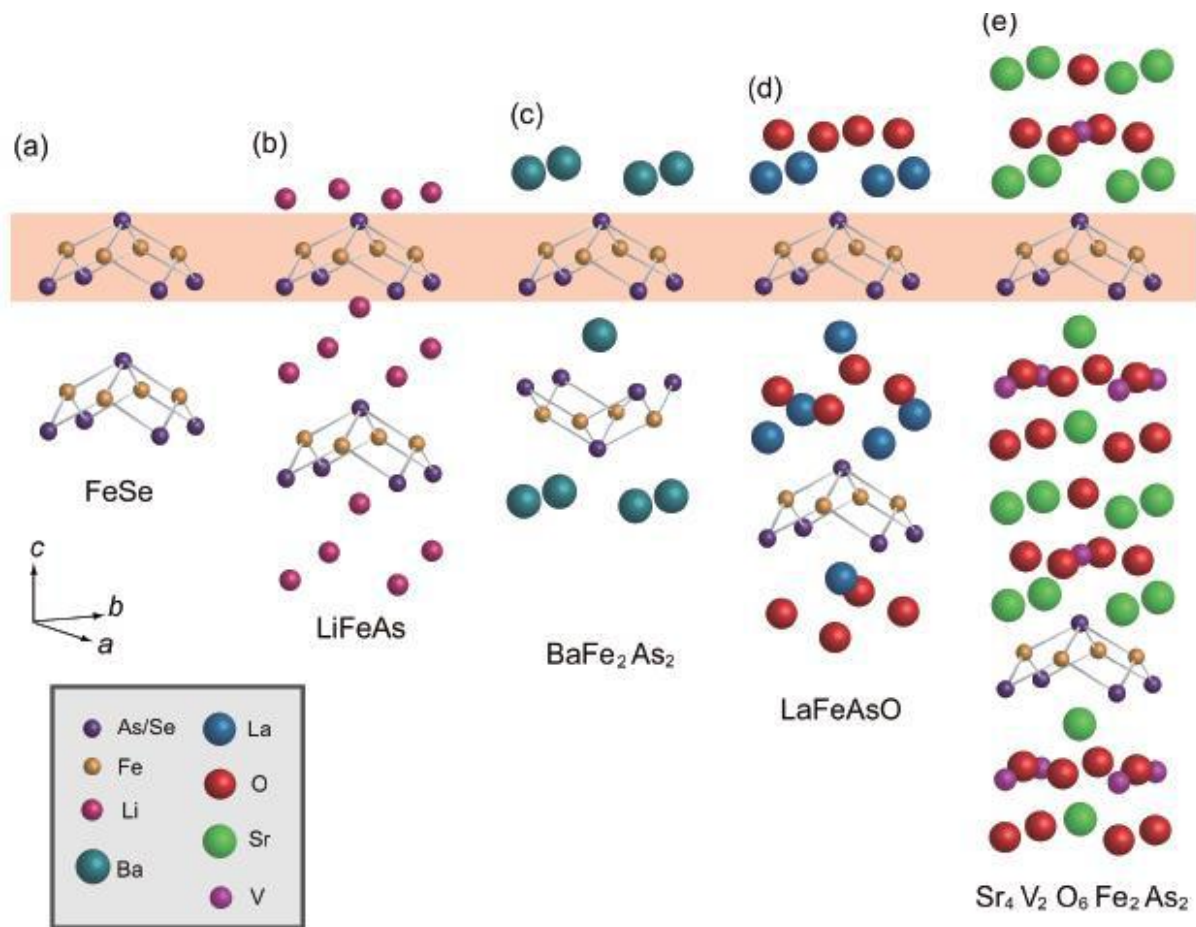


Figure I-1 : Structures cristallines des 5 familles des matériaux supraconducteurs à base de Fe, dont les plans « MX » (FeAs) sont représentés en rouge; (d'après Paglione et Green.[5]).

La découverte en 2008 d'une nouvelle classe de supraconducteurs, à savoir les composés en couches sur la base de fer [8] a suscité un grand intérêt. Ceci a brisé le monopole des cuprates de supraconducteurs à haute température (HTSC) et suscité une espérance de progrès dans la compréhension théorique du HTSC. La nouvelle classe de supraconducteurs démontrée caractéristiques communes et différentes par rapport aux cuprates [9]. Un des points communs est une présence d'une forte aimantation.

La majorité des chercheurs pensent que, dans ces supraconducteurs, les fluctuations magnétiques sont responsables de l'appariement des électrons comme dans le cas des cuprates. C'est pourquoi de nombreux travaux, dont celui présenté, sont consacrés à la recherche des propriétés magnétiques.

I-3 : Structures cristallines des pnictures:

Dans la structure cristalline des composés supraconducteurs à base de fer, le bloc de base est le bloc fer-arsenic, formé de tétraèdres $FeAs_4$. Toutes les structures des différentes familles sont formées d'alternance de couches quasi-2D de fer-arsenic et de couches d'entretoise ou 'blockinglayers' (Fig (I-2)). Elles sont toutes tétraogonales à température ambiante, de symétrie du réseau $4/mmm$, c'est-à-dire que la maille est un parallélépipède rectangle à base carrée. Soit a , b et c les paramètres de maille dans les trois directions de l'espace, repérées par un repère orthonormé (a , b , c), alors $a=b \neq c$. Souvent, une distorsion orthorhombique du réseau apparaît lorsque le système est refroidi ($a \neq b \neq c$). La maille est alors un parallélépipède rectangle à base rectangle. Pour l'essentiel, le plan carré d'atomes de fer est l'ingrédient clé de ces composés.

La stœchiométrie, dans les familles à base de fer, donne une à deux couches FeAs séparées par une couche de lithium Li, de barium Ba, de lanthane et d'oxygène, ou une couche composée pour la famille 5.

La **Figure (I-2)** indique la base de maille en fer et la projection 3D des positions des atomes As par rapport aux plans constitués des atomes de fer, pour l'exemple de $BaFe_2As_2$ (famille 122). Pour ce composé, le diagramme de phase qualitativement similaire peut être obtenu par des substitutions hétérovalentes-intraplan (Fe/Co), hétérovalentes-interplan (Ba/K), isovalentes-intraplan (As/P), ou par application de pression dans divers types de cellules .

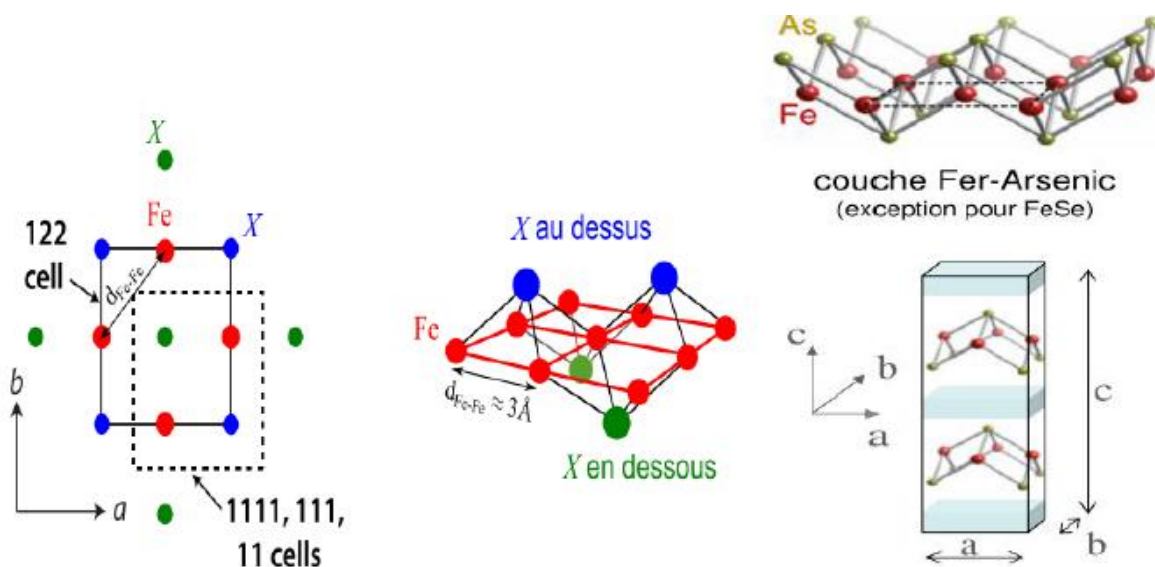
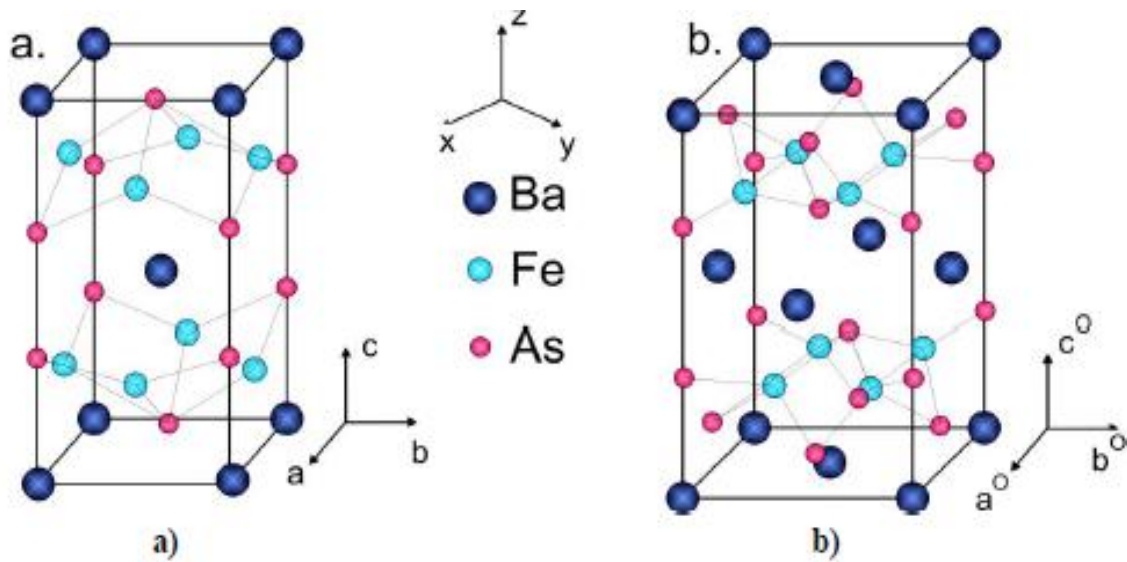


Figure I-2 : Gauche : bases des mailles à 2 Fe des composés 122 (traits plein) et 11, 111, 1111 (pointillés) (D’après Johnston 2010). Droite : vision 3D des positions des atomes X (= As ou Se) par rapport aux plans Fe (Brouet 2012).

I-3-1 : Quelques exemples de structure cristalline des supraconducteurs à base de fer :

La **Figure (I-3)** présente la projection de la maille unitaire sur un plan Fe, cette maille appelée « maille à 2 Fe ». On voit que les atomes X sont placés tour à tour au-dessus et en dessous des plans à base de Fe.



Figure

I-3 : a). Structure cristallographique de BaFe₂As₂ dans la phase tétragonale. b). Structure cristallographique de BaFe₂As₂ dans la phase orthorhombique [10].

Le composé **Ba-122** présente une maille tétragonale ayant 1 Fe/maille, de hauteur $c/2$, présentée en rouge sur la **figure I-4**. Lorsque l'alternance des atomes d'Arséniure au-dessus et au-dessous des plans des atomes de Fe est prise en compte, la maille élémentaire de ces composés comporte non plus un atome de fer par maille, mais deux. La maille est appelée, dans ce cas, „body-centred“. Le dédoublement de la maille élémentaire implique un repliement de la première zone de Brillouin dans l'espace réciproque, alors deux fois plus petite. La **figure I-4** reporte la projection des représentations dans le plan des atomes de fer, et la disposition des spins anti-ferromagnétique dans le carré de **Fe**.

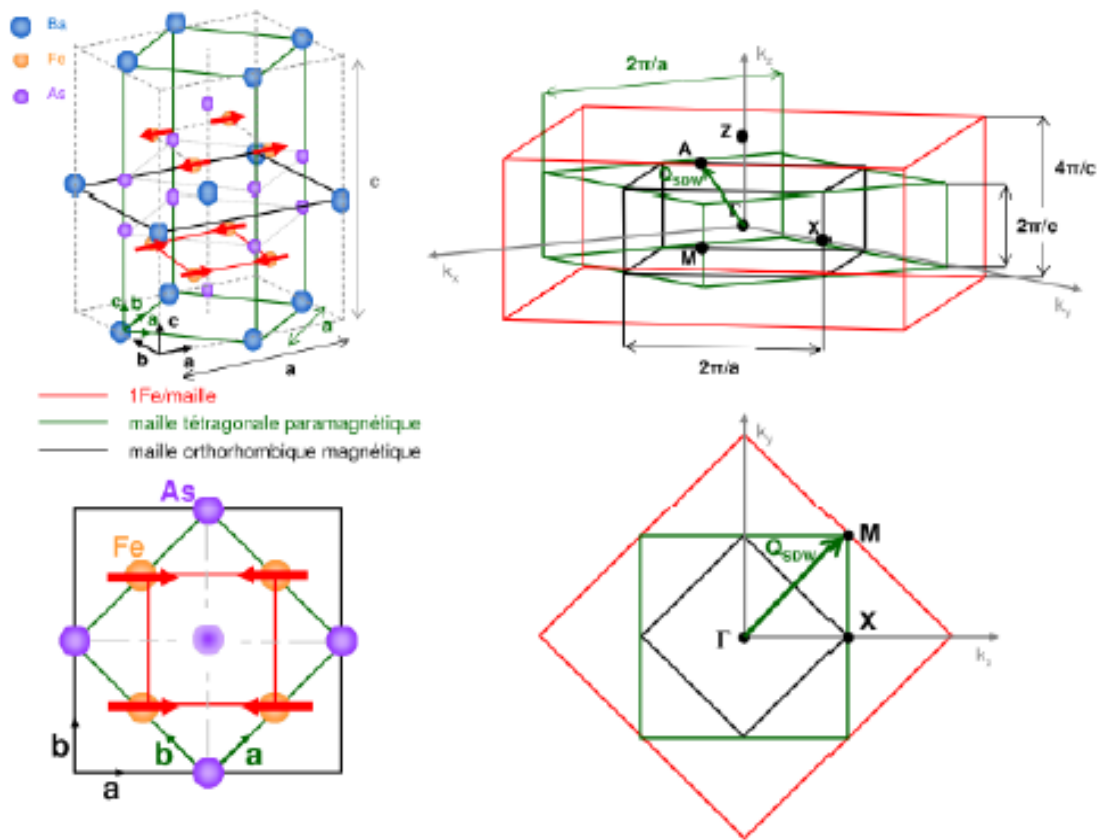


Figure I-4 : Représentation cristallographique : Mailles cristallines avec 1Fe/maille (en rouge), tétragonale paramagnétique (en vert), orthorhombique magnétique (en noir) et projection dans le plan des atomes de Fe. Premières zones de Brillouin associées et projection dans le plan (k_x, k_y) [11].

La **Figure I-5** présente la Structure cristallographique et magnétique des pnictures de fer 122, Les couches conductrices *Fe* (jaune)-*As* (vert) sont séparées par des couches constituées d'autres éléments tels que *Eu*, *Ba*, *Sr* ou *Ca* (bleu). La configuration des moments du fer dans la phase antiferromagnétique est présentée par les flèches rouges. Adapté de [12].

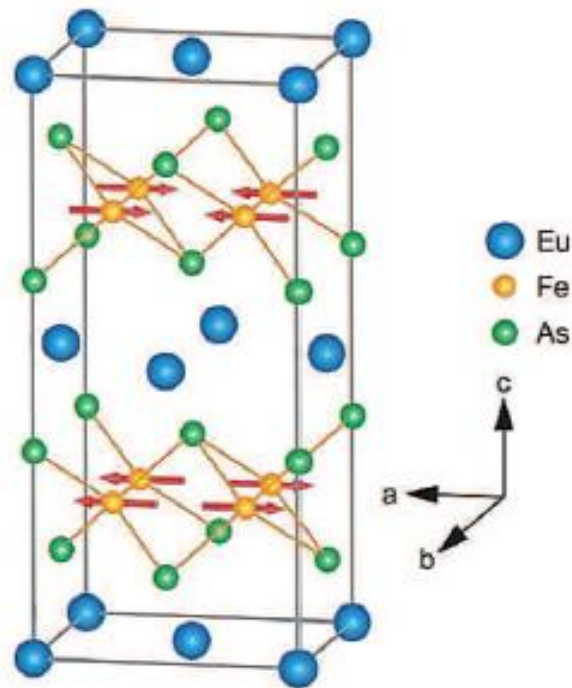


Figure I-5: Structure cristallographique et magnétique des pnictures de fer 122.

La figure (1-6) présente la structure cristalline et premières zones de Brillouin de *FeSe*. La figure (a) présente les mailles cristallines 3D à 2Fe/maille (noire) et 1Fe/maille (rouge). La figure (b) présente les points de haute symétrie : Γ (0; 0; 0), X (1; 0; 0), Y (0; 1; 0), M (1; 1; 0) et Z (0; 0; 1). Et (c)-(d) présentent les projections dans le plan des atomes de fer. Les mailles cristallines des figures (a) et (c) ont été dessinées avec le logiciel VESTA3 (Momma et Izumi, 2011).

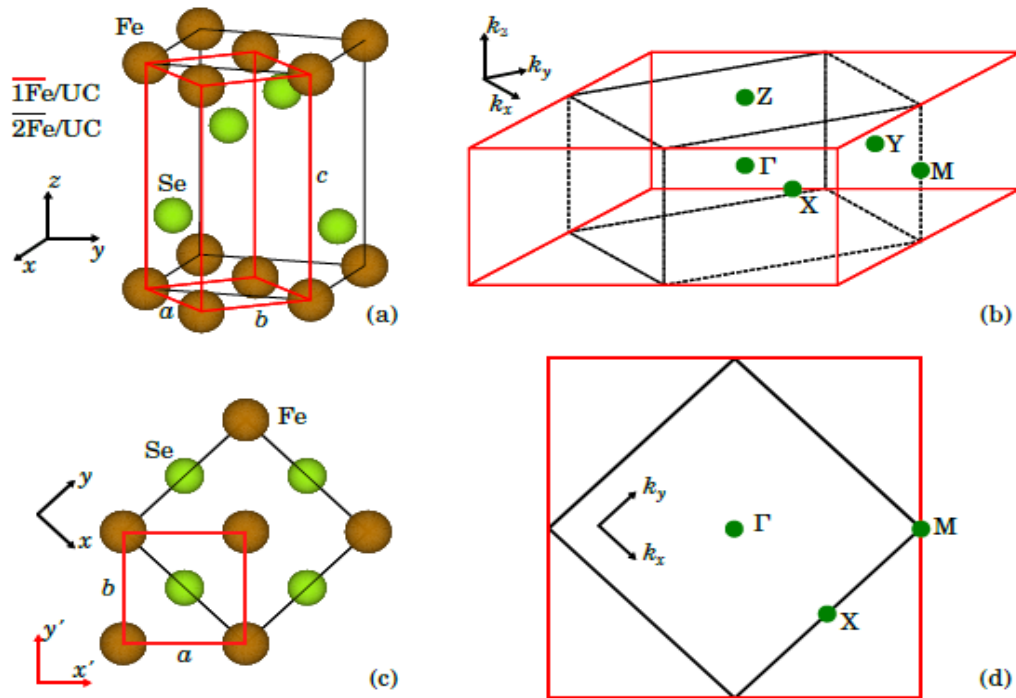


Figure I-6: Structure cristalline et premières zones de Brillouin de *FeSe*.

I-4: La structure cristalline de *FeAs* :

FeAs cristallise dans la structure orthorhombique telle que déterminée par Hägg [13], résolue par Fylking [14] et avec des détails déterminés par Selte et Kjekshus. Ils ont trouvé $a=5,4220 \text{ \AA}$, $b = 3,3727 \text{ \AA}$ et $c = 6,0278 \text{ \AA}$ à la température ambiante [15].

La structure cristalline de *FeAs* est illustrée à la **figure I-7**. Des études détaillées aux rayons X, à la diffraction de neutrons et à la magnétométrie ont été effectuées en fonction de la température par Selte et al. [16] La dilatation thermique anormale a été trouvée pour l'axe a jusqu'à environ 600 K [17].

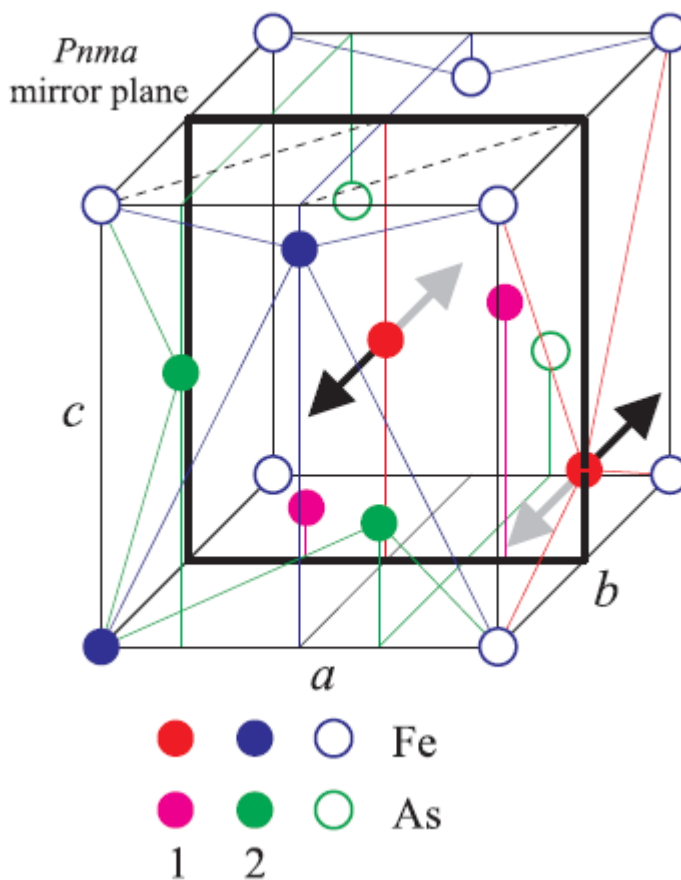


Figure I-7 : Structure cristalline des *FeAs*.

Les cercles vides désignent des atomes appartenant aux cellules chimiques adjacentes. Les flèches alignées sur l'axe *b* indiquent l'une des distorsions possibles (le plus probable) de la *Pnma* symmetry. Les distorsions indiquées par les flèches noires et grises semblent également probables et elles peuvent être échangées entre elles à une échelle assez locale. Les atomes de fer marqués en rouge (1) et en bleu (2) sont équivalents sans distorsion. Le fer 1 est situé à ou près de $[0 \frac{k+1}{2} 0]$ plans, tandis que le fer 2 est situé à $[0 k 0]$ plans, *k* étant l'indice de Miller.

I-5 : La structure cristalline de *LiFeAs* :

Dans certain sens l'étude des matériaux supraconducteurs *LiFeAs* et les *NaFeAs* sont importants pour comprendre le mécanisme de la supraconductivité dans les supraconducteurs à base de fer. Les composés *LiFeAs* et *NaFeAs* ont une structure de symétrie tétragonale ($P4 / nmm$), et des couches de type α -PbO de tétraèdres $FeAs_4 / 4$ à partage de bords entrecoupées d'atomes de Li et de Na sur les sites interstitiels de la couche As Figure (I-8). Cependant, en raison de la perte par évaporation de *Li / Na* au cours de la réaction à haute température [18], il est difficile de synthétiser expérimentalement les composés stœchiométriques *LiFeAs* et *NaFeAs*.

Les différentes propriétés des composés *LiFeAs* et *NaFeAs* ont été étudiées selon les calculs des principes fondamentaux. Par exemple, les coefficients d'élasticité, les modules de masse et les modules de cisaillement des cristaux de *LiFeAs* ont été calculés à partir des premiers principes en utilisant l'onde plane augmentée linéarisée à potentiel maximal [19].

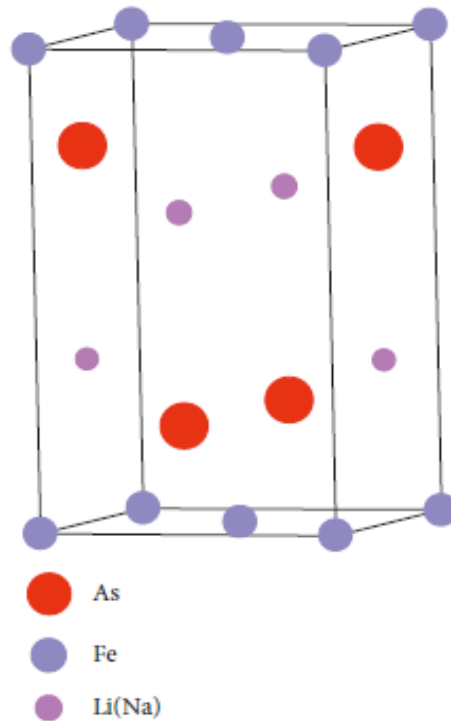


Figure I-8: Structure cristalline de Li (Na) FeAs

I-6 : Domaines d'applications des matériaux supraconducteurs à base de Fer :

Les matériaux supraconducteurs sont très rapidement trouvés de nombreuses applications dans divers domaines. Ce que nous allons citer dans cette parties [20].

I-6-2: Médecine :

Dans le domaine de diagnostique médical, l'imagerie par résonance magnétique nucléaire IRM consiste à se servir des petits aimants que possèdent les noyaux des atomes du corps humain pour visualiser ce qui les entoure (le cerveau, les muscles...). Pour cela, il faut d'abord aligner ces aimants grâce à un champ magnétique dans lequel on place le patient. Pour produire des champs intenses, il faut faire passer un fort courant électrique dans une bobine de plusieurs milliers de tours de fils. Si on utilise des fils de métal, du cuivre par exemple, ils vont tellement s'échauffer qu'ils finiront par fondre. Voilà pourquoi dans tous les appareils d'imagerie par résonance magnétique nucléaire (IRM) les bobines sont fabriquées avec du fil supraconducteur plongé dans un liquide très froid comme l'hélium.

I-6-3 : Bobines supraconductrices :

Les bobines supraconductrices permettent de produire des champs magnétiques de plusieurs teslas (1 tesla vaut à peu près 10 000 fois le champ de la Terre). Elles sont obtenus en utilisant des bobinages de plusieurs milliers de tours de fils supraconducteurs plongés dans l'hélium liquide, souvent à base d'alliages de niobium et de titane ($NbTi$) ou de niobium et d'étain (Nb_3Sn). Ces bobines sont souvent appelées « aimants supraconducteurs » par abus de langage. Ces champs magnétiques élevés sont utilisés pour la Résonance Magnétique Nucléaire en chimie et en physique, dans les laboratoires de physique pour étudier l'effet des champs sur les solides et explorer les ainsi les propriétés magnétiques matériaux.

I-6-4: Electroniques et télécommunications :

Malgré l'inconvénient à basses températures, les propriétés exceptionnelles des supraconducteurs permettent de concevoir des circuits électroniques performants et originaux. Une électronique à base de matériaux supraconducteurs s'est donc développée, utilisant les supraconducteurs conventionnels ou les supraconducteurs à haute température critique.

Ces systèmes sont désormais fiables, et ont quitté le cadre des laboratoires pour une utilisation par les industriels. Ainsi les filtres les plus performants disponibles pour les antennes relais des téléphones portables utilisent des supraconducteurs.

D'autres systèmes électroniques permettent de protéger les circuits des surtensions, ou de construire les appareils de mesure de champ magnétique ultra sensibles. D'autres développements de l'électronique supraconductrice se préparent actuellement dans les laboratoires, et déboucheront peut-être sur les prochaines révolutions technologiques. Ainsi la jonction Josephson remplacera-t-elle peut être le transistor à base de silicium de nos circuits actuels, permettant aux ordinateurs d'atteindre des cadences de 100 GHz?

La supraconductivité pourrait même être utilisée pour construire un ordinateur quantique, permettant le calcul massivement parallèle, mais qui n'existe pour l'instant que sur papier. L'électronique supraconductrice est donc une réalité dès aujourd'hui, même si son usage reste limité par les températures nécessaires à son bon fonctionnement.

I-6-5: Transport et stockage de l'énergie électrique :

Les câbles électriques actuels ne peuvent cependant transporter que des courants limités sous peine de trop chauffer et de fondre. Un réseau de câbles supraconducteurs permettrait de résoudre ce problème car on peut y faire circuler 10 000 fois plus de courant électrique : des câbles plus petits pour plus de courant. Un tel réseau n'est pas encore rentable car il faut refroidir les câbles pour qu'ils soient supraconducteurs. Néanmoins des prototypes de câbles en cuprates supraconducteurs refroidis l'azote liquide commencent à apparaître, sur de courtes distances.

Les supraconducteurs sont aussi utilisés comme limiteurs de courant dans les centrales électriques, des sortes de super-fusibles. Enfin, des supraconducteurs sont utilisés pour des solutions de stockage d'énergie électrique dans des dispositifs appelés SMES. Un courant électrique y est stocké dans une bobine supraconductrice que l'on referme sur elle même.

Le courant reste piégé dans la bobine indéfiniment car il n'y a rigoureusement aucune perte d'énergie, et ce courant peut être récupéré à volonté et surtout en un temps très court, contrairement aux piles habituelles.

CHAPITRE II

Méthode de calcul

II-1 : Introduction:

La description du comportement d'un tel matériau a connu plusieurs tentatives d'explication. Les premières tentatives ont commencé avec le modèle de Drude [21]. Ce dernier proposa une vision classique de l'électron dont le point de départ est la théorie cinétique des gaz appliquée à l'électron [22]. Cette approche est très instructive et importante. Pauli a apporté une amélioration au modèle de Drude en introduisant la notion de fermions dans son modèle. Puis, Fermi a développé les conséquences du principe d'exclusion de Pauli vers une formule générale de la statistique de particules indépendantes [23].

Partant d'un système mono-électronique à un système multiélectronique, les équations d'états deviennent plus en plus compliqués et difficile à résoudre basant sur des théories cités, et par conséquent il fallait chercher d'autres formalismes qui essaient de décrire mieux les propriétés d'un système, d'où la naissance de la théorie de la densité fonctionnelle (DFT) (density fonctionnel theory) vers les années 1967[24].

La théorie de la densité fonctionnelle « DFT » et les méthodes **ab-initio** qui en découlent sont maintenant devenues incontournables pour l'étude des propriétés des matériaux. Les progrès considérables dans les dix dernières années, à la fois dans le domaine de la théorie, des implémentations de cette théorie et des outils et méthodes informatiques, font que la modélisation de composés réels (à structures éventuellement complexes) devient parfaitement envisageable avec des moyens et un temps de calcul plus ou moins rapide.

II-2: Equation de Schrödinger:

L'équation de Schrödinger est l'équation fondamentale de la physique quantique, au même titre que le principe fondamental de la dynamique pour la physique classique. Elle exprime la conservation de l'énergie en termes quantiques.

L'équation de Schrödinger donnée par cette équation :

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

$$\hat{H} = T_n + T_e + V_{ne} + V_{ee} + V_{nn} \quad (\text{II-2})$$

H : Opérateur Hamiltonien exact du cristal résulte de la présence des forces électrostatique d'interaction : répulsion ou attraction suivant la charge des particules (noyaux, électrons).

$$\Psi(r_1, r_2, \dots, r_N) = \Psi_1(r_1) \Psi_2(r_2) \dots \Psi_N(r_N) \quad (\text{II-3})$$

Ψ : représente la fonction d'onde totale du système.

T_n et T_e : représentent respectivement l'énergie cinétique des noyaux et l'énergie cinétique des électrons.

$$T_n = -\sum_k^M \frac{\hbar^2}{2m_k} \nabla_k^2 \quad ; \quad T_e = -\sum_i^M \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 \quad (\text{II-4})$$

V_{ee} : l'énergie potentielle répulsive entre les électrons.

$$V_e = \sum_{i < j} U(\vec{r}_i, \vec{r}_j) = \sum_{i < j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (\text{II-5})$$

V_{ne} : l'énergie potentielle d'interaction entre les noyaux.

$$V_{ne} = -\sum_{i < j} \frac{Z_k e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_k|} \quad (\text{II-6})$$

V_{nn} : l'énergie d'attraction électrons-noyaux.

$$V_{nn} = \sum_{i < j} U(\vec{R}_i, \vec{R}_j) = \sum_{i < j} \frac{Z_i Z_j e^2}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|} \quad (\text{II-7})$$

La solution de l'équation (II-1) revient à la résolution d'un problème à N corps. Mais comment résoudre le problème à plusieurs corps ? Autrement dit, comment obtenir à partir de l'équation de Schrödinger les énergies les plus basses, c'est-à-dire le fondamental ? Il est impossible de répondre à cette question sans faire une série d'approximation. Il faut donc chercher une approximation supplémentaire par chance, la masse des noyaux et des électrons va nous permettre de justifier une approximation très utile qui est l'approximation de Bron Oppenheimer.

II-3 : Approximation de base :

II-3-1 : Approximation adiabatique de Born-Oppenheimer (1927) :

Les noyaux sont très lourds comparés aux électrons, par conséquent, leur vitesse est plus faible. Born et Oppenheimer [25] ont proposé un schéma qui permet de séparer le mouvement des noyaux de celui des électrons. En effet, lorsque le noyau se meut, les électrons vont répondre instantanément à ce mouvement en occupant toujours les états de cœur de leurs configurations nucléaires. Les positions des noyaux peuvent donc être considérées comme « figées » et deviennent invariables. Dans ce contexte, leur énergie cinétique T_n peut être négligée dans un premier temps et leur énergie potentielle répulsive V_{n-n} devient une constante.

On peut alors écrire l'Hamiltonien électronique selon l'équation suivante :

$$\hat{H} = T_e + V_{ne} + V_{ee} \quad (\text{II-8})$$

Grâce à cette approximation qui permet de séparer le mouvement des électrons à ceux des noyaux, le problème de la résolution de l'équation de Schrödinger se réduit à celui du comportement des électrons, mais il reste encore très complexe à cause des interactions électrons-électrons. Ces simplifications ne suffisent pas pour résoudre le problème, donc on a recouru à d'autres approximations complémentaires.

II-3-2 : Approximation de Hartree (1928) :

L'approximation introduite par Hartree [26] en 1928, consiste à substituer le système à N_e électrons en interaction par un système à N_e électrons indépendants. En tenant compte de cette approximation, chaque électron se déplaçant dans un champ moyen créé par les noyaux et les autres électrons du système. De ce fait, la fonction d'onde à N_e électrons se ramène à un produit de n fonctions d'ondes Ψ_i à un seul électron:

$$\Psi(\vec{r}) = \prod_{i=1}^n \Psi_i(\vec{r}_i) \quad (\text{II-9})$$

L'Hamiltonien électronique donné par l'équation (II-2), s'écrit comme la somme des hamiltoniens à un électron :

$$H_e = \sum_{i=1}^{N_n} \left(-\frac{1}{2} \vec{\nabla}_i^2 + \sum_{j>i}^{N_e} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} - \sum_{\alpha=1}^{N_n} \frac{Z_\alpha}{|\vec{r}_i - \vec{r}_\alpha|} \right) \quad (\text{II-10})$$

Cette approximation est basée sur l'hypothèse d'électrons libres ce qui revient à dire que le mouvement des électrons est supposé non corrélé. Hartree a introduit ce qu'il avait appelé méthode du champ auto-consistant (Self-Consistent Field method, SCF) comme un moyen qualitatif pour résoudre l'équation de Schrödinger (l'équation I-1), mais malgré tout sa cette approximation souffre cependant de différents problèmes: l'hamiltonien de départ n'est qu'une approximation de champ moyen et les électrons ne sont pas traités comme des fermions. La difficulté à décrire les électrons en interaction, nous oblige à passer par d'autres approximations pour résoudre ce problème.

II-3-3 : Approximation de Hartree-Fock (1930) :

L'approximation de Hartree-Fock [27] est l'extension de l'approximation de Hartree, incluant la symétrie de permutation des fonctions d'ondes qui mène à l'interaction d'échange. L'échange est dû au principe d'exclusion de Pauli, qui découle du principe de Heisenberg, lequel stipule que toute fonction d'onde pour un système donné doit être antisymétrique vis à vis de l'échange de deux particules. Fock a donc proposé d'exprimer la fonction d'onde d'un système à n électrons, en utilisant une combinaison linéaire des fonctions d'ondes des électrons indépendants, sous la forme générale d'un déterminant de Slater:

$$\Psi(r_1, r_2, \dots, r_N) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \Psi_1(\vec{r}_1) & \Psi_2(\vec{r}_1) & \dots & \dots & \Psi_N(\vec{r}_1) \\ \Psi_1(\vec{r}_2) & \Psi_2(\vec{r}_2) & \dots & \dots & \Psi_N(\vec{r}_2) \\ \vdots & \vdots & & & \vdots \\ \Psi_1(\vec{r}_n) & \Psi_2(\vec{r}_n) & \dots & \dots & \Psi_N(\vec{r}_n) \end{vmatrix} \quad (\text{II-11})$$

Où $\frac{1}{\sqrt{n!}}$ est le facteur de normalisation. $\Psi_i(\vec{r}_i)$ Représente la fonction d'onde d'un système de n électrons dans la représentation spin orbite.

Cette approximation conduit à des bons résultats, notamment en physique moléculaire, mais elle ne peut traiter que des systèmes avec peu d'électrons comme des petites molécules [28]. Elle ne tient pas compte aussi des effets de corrélations électroniques. C'est plus facile de comprendre la méthode de Hartree-Fock étant donné qu'elle est considérée comme la première étape dans l'évolution théorique de la DFT.

II-4 : Fondements de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) :

La DFT est la théorie qui a permis le développement considérable que l'on connaît du calcul ab-initio. Le principe fondamental de cette théorie réside dans le fait que toutes les propriétés d'un système à plusieurs particules en interaction peuvent être considérées comme une fonctionnelle de la densité de l'état fondamental $\rho_0(\mathbf{r})$. L'idée originale de la DFT a vu le jour dans les travaux de Thomas [29] et Fermi [30] en 1927. Bien que leurs approximations ne soient pas suffisamment appropriées pour des calculs de structure électronique, cette approche élucide la manière de fonctionnement de la DFT. Dans leur premiers travaux, Thomas et Fermi ont écarté les interactions entre les électrons, considérant ainsi le système comme un gaz homogène et son énergie cinétique comme fonctionnelle de la densité (locale). Les deux auteurs ont négligé les effets d'échange-corrélation qui surgissent entre les électrons, cependant ce défaut fut corrigé par Dirac [31] en 1930, qui a introduit l'approximation d'échange locale. Les théorèmes constituant la théorie de base de la fonctionnelle de la densité ont été formulés par Hohenberg, Kohn et Sham. Avant d'aborder les fondements de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité, il paraît essentiel de définir la quantité centrale de cette théorie : la densité électronique .

II-4-1 : Densité Electronique :

Lors de ce chapitre, nous avons défini les électrons comme étant des particules indissociables et indiscernables. En effet, un électron ne peut être localisée en tant que particule individuelle [32], par contre sa probabilité de présence dans un élément de volume peut être estimée et correspond à la densité électronique (ρ). Les électrons doivent donc être considérés dans leur aspect collectif (nuage électronique) et la densité électronique permet de connaître les régions de l'espace où les électrons séjournent le plus souvent. La densité électronique $\rho(r)$ est une fonction positive dépendant uniquement des 3 coordonnées (x,y,z) de l'espace. Cette quantité s'annule à l'infini et vaut N - nombre total d'électrons - lorsqu'elle est intégrée sur tout l'espace.

II-4-2 : Théorèmes et équations de Hohenberg et Kohn :

L'approche de Hohenberg et Kohn [33] vise à faire de la DFT une théorie exacte pour les systèmes à plusieurs corps, nous présentons leurs énoncés et nous les expliquerons brièvement dans ce qui suit.

Théorème 1 : « L'énergie totale de l'état fondamental E est une fonctionnelle unique de la densité des particules $\rho(r)$ pour un potentiel externe $V_{ext}(r)$ donné ».

Ce théorème met en évidence une correspondance unique entre le potentiel extérieur et la densité électronique. Puisque celle-ci fixe le nombre d'électrons, alors elle détermine aussi de manière

unique la fonction d'onde et par là les propriétés électroniques du système. Ainsi, pour un système donné, l'énergie s'écrit comme il suit :

$$E[\rho(\mathbf{r})] = \int V_{ext}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} + F[\rho(\mathbf{r})] \quad (\text{II-12})$$

Afin de calculer l'énergie d'état fondamental pour un potentiel externe donné, on doit utiliser le principe variationnel sur lequel se base le deuxième théorème de Hohenberg et Kohn.

Théorème 2 : Le second théorème de Hohenberg-Kohn stipule que l'énergie apparait comme une fonctionnelle de la densité, et que pour tout potentiel extérieur, la densité qui minimise cette fonctionnelle est la densité exacte de l'état fondamental et il s'énonce de la manière suivante:

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

La valeur minimale de l'énergie est normalisée par :

$$E_0 = E(\rho_0) = \min E[\rho(\mathbf{r})] \quad (\text{II-13})$$

La fonctionnelle de l'énergie totale E (écrite en termes de potentiel externe) qui résulte en tenant compte de ce deuxième théorème, est :

$$E[\rho(\vec{r})] = F_{HK}[\rho(\vec{r})] + \int \rho(\vec{r})U_{ext}(\vec{r})d\vec{r} \quad (\text{II-14})$$

$$F_{HK}[\rho(\vec{r})] = E_{cin}[\rho(\vec{r})] + E_{ee}[\rho(\vec{r})] \quad (\text{II-15})$$

$F_{HK}[\rho(\vec{r})]$ est la fonctionnelle de la densité pour n'importe quel système a plusieurs électrons. Elle peut être décomposée en deux termes, l'un purement cinétique, $T[\rho(\mathbf{r})]$, et l'autre comprenant l'interaction électron-électron, $V_{ee}[\rho(\vec{r})]$:

$$F[\rho(\vec{r})] = T[\rho(\vec{r})] + V_{ee}[\rho(\vec{r})] \quad (\text{II-16})$$

Sous cette forme, l'application et l'utilité de la DFT dépend de la forme de la fonctionnelle de densité $F[\rho]$, dont les deux théorèmes précédents ne donnent aucune indication. Il est alors nécessaire de trouver des approximations suffisamment « exactes » permettant de traiter $F[\rho]$.

Remarque : Les théorèmes de Hohenberg et Kohn ont été énoncés pour des systèmes non polarisés en spin, mais leur extension à des systèmes polarisés en spin est immédiate : E et les propriétés de l'état fondamental deviennent des fonctionnelles des deux densités de spin down et spin up :

$$E \equiv E[\rho_{\downarrow}, \rho_{\uparrow}] \quad (\text{II-17})$$

II-4-3 : Equations de Kohn et Sham :

En 1965, Kohn et Sham [34] ont eu l'idée de représenter un système de N électrons en interaction dans un potentiel extérieur V_{ext} par un système auxiliaire de N électrons sans interaction se déplaçant dans un potentiel effectif V_{eff} . Cette approche a pour but de déterminer les propriétés exactes d'un système à plusieurs particules en utilisant des méthodes à particules indépendantes, en pratique cette révolution en la matière a permis d'effectuer certaines approximations qui se sont révélées très satisfaisantes. L'approche de Kohn et Sham remplace le système à particules interagissant entre elles par un système moins complexe facilement résolvable, cela nous amène à réécrire le problème sous la forme de trois équations interdépendantes :

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

$$V_{eff}(r) = V_{ext}(r) + V_H[\rho(r)] + V_{xc}[\rho(r)] \quad (\text{II-18})$$

Avec $V_H[\rho(r)] = \frac{1}{2} \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} dr'$: le potentiel de Hartree.

$V_{xc}[\rho(r)] = \frac{\partial E_{xc}[\rho(r)]}{\partial \rho(r)}$: Le potentiel d'échange et corrélation.

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

$$\left(-\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{eff}(r) \right) \phi_i(r) = \epsilon_i^{KS} \phi_i(r) \quad (\text{II-19})$$

Avec $\epsilon_i^{KS} \phi_i(r)$ sont les énergies propres et les fonctions d'ondes propres, respectivement.

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

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^N f_i |\phi_i(r)|^2 \quad (\text{II-20})$$

La méthode de kohn et sham donne des solutions exactes du problème à N électrons en interactions, si la fonctionnelle d'échange et corrélation $[(\rho)]$ est connue. Il est donc nécessaire de proposer une expression explicite pour la fonctionnelle d'échange et corrélation.

II-4-4 : Résolution des équations de Kohn-Sham :

Après la détermination du terme d'échange et de corrélation, il nous reste maintenant de résoudre l'équation de Kohn et Sham :

$$H_{sp}\varphi(r) = \varepsilon_i\varphi_i(r) \quad (\text{II-20})$$

Tel que : $H_{sp} = \left(\frac{-\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0} \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} dr' + V_{xc} + V_{ext} \right)$ est l'hamiltonien de Kohn et Sham pour une seule particule.

$$\left(\frac{-\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0} \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} dr' + V_{xc} + V_{ext} \right) \varphi_i(r) = \varepsilon_i\varphi_i(r) \quad (\text{II-21})$$

Il existe diverses méthodes pour résoudre les équations de Kohn et Sham. On différencie ces méthodes selon : le potentiel d'interaction électron-noyau (v_{ext}), le potentiel d'échange corrélation et la base d'onde sur laquelle sont développées les fonctions d'onde.

Dans cette thèse on a choisi un type de représentation, celui de (FP-LAPW) (Full potential – linearized augmented plane wave) qu'on va voir en détail dans la partie suivante.

Dans la méthode FP-LAPW, les orbitales de Kohn et Sham peuvent être écrits sous la forme :

$$\varphi(r) = \sum C_{i\alpha} \varphi_{\alpha}(r) \quad (\text{II-22})$$

Où : $\varphi_{\alpha}(r)$ sont les fonctions de base et les $C_{i\alpha}$ sont les coefficients de l'expansion.

La solution de l'équation de Kohn et Sham est obtenue pour les coefficients $C_{i\alpha}$ pour les orbitales occupées qui minimisent l'énergie totale. La résolution de l'équation de Kohn et Sham pour les

points de symétrie dans la première zone de Brillouin permet de simplifier les calculs. Donc la résolution se fait d'une manière itérative en utilisant un cycle d'itérations auto-cohérent, la procédure habituelle est décrite sur le schéma de la Fig. II.3. On commence par injecter la densité de charge initiale ρ_0 pour diagonaliser l'équation séculaire $(H - \varepsilon_i S)$: Tel que H représente la matrice Hamiltonien et S la matrice de recouvrement.

Ensuite, la nouvelle densité de charge peut être construite avec les vecteurs propres de l'équation séculaire en utilisant la densité de charge totale qui peut être obtenue par une sommation sur toutes les orbitales occupées. Si les calculs ne concordent pas, on mélange les deux densités de charge ρ_{in} et ρ_{out} de la manière suivante :

$$\rho_{in}^{i+1} = (1 - \alpha)\rho_{in}^i + \alpha\rho_{out}^i \quad (\text{II-23})$$

Où l'indice i représente le nombre d'itération(i) et α le paramètre de mixage. la procédure des itérations est poursuivie jusqu'à ce que la convergence soit atteinte.

Nous résumons ce cycle par les étapes suivantes (voir la fig. II-1) .

- Commencer par une densité d'essai pour la première itération .
- Calculer la densité et du potentiel d'échange corrélation pour un point.
- Résoudre l'équation de Kohn-Sham.
- Calculer la nouvelle densité.
- Vérifier le critère de convergence (en comparant l'ancienne et la nouvelle densité).
- Calculer les différents grandeurs physiques (Energie, forces, ...) ; Fin de calcul.

Nous avons maintenant une méthode pratique pour résoudre le problème électronique des états fondamentaux, si la densité électronique est donnée, toutes les propriétés d'un système peuvent être calculées via l'approche de Kohn-Sham. Ceci est devenu possible grâce au modèle des électrons indépendants. Cependant, la fonctionnelle de l'énergie d'échange-corrélation demeure inconnu et ne peut être exprimée d'une façon exacte.

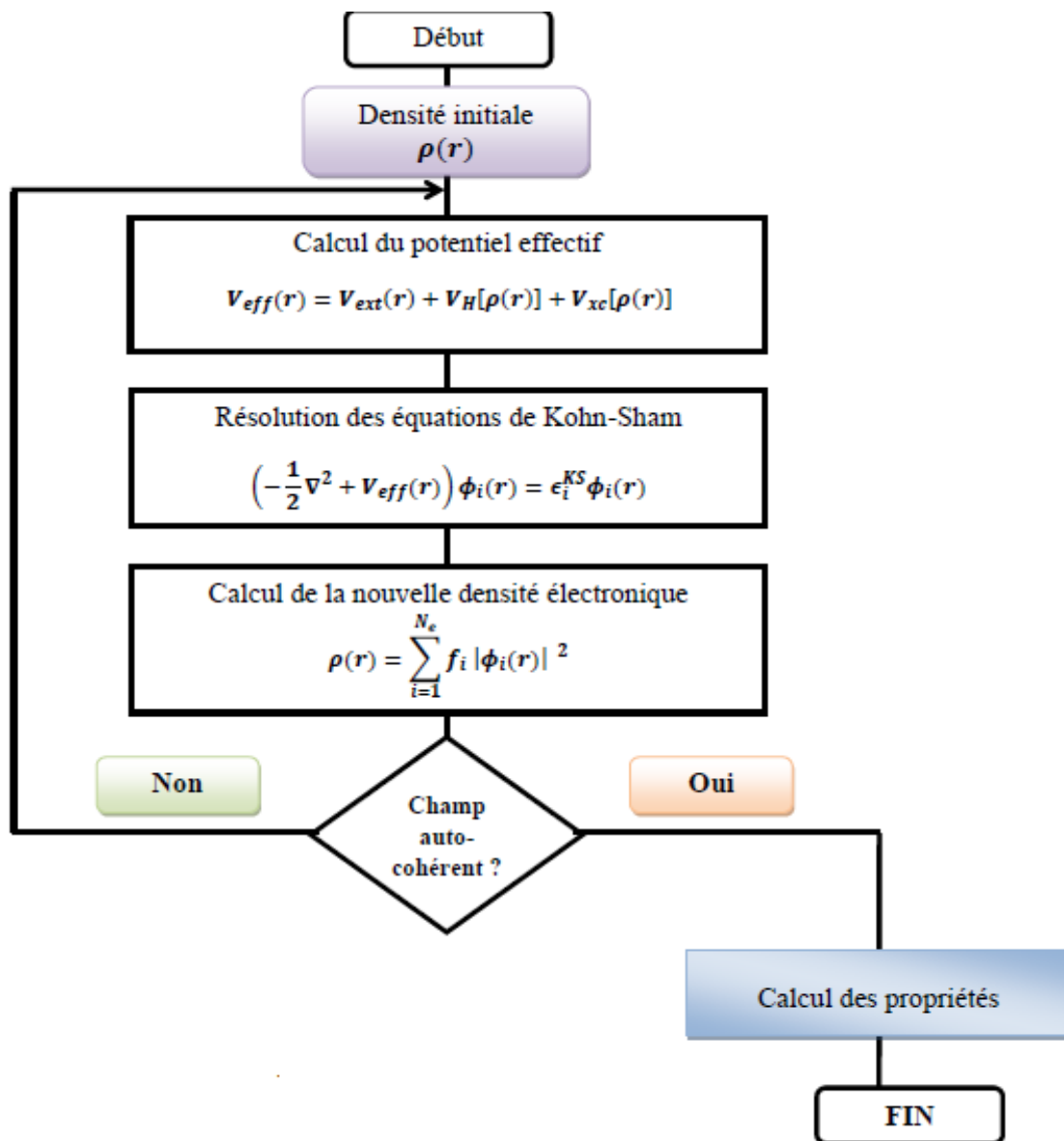


Figure II-1: Le processus itératif pour la résolution des équations de Kohn-Sham.

Cette méthode est formellement exacte, mais pour le calcul pratique de l'énergie d'échange et de corrélation, qui est une fonctionnelle de la densité, nécessite l'introduction de certaines approximations.

II-5 : Approximations de l'échange corrélation dans la DFT :

La théorie DFT est, au stade des équations de Kohn et Sham, une théorie parfaitement exacte dans la mesure où la densité électronique qui minimise l'énergie totale est exactement la densité du système à N électrons en interaction. La difficulté principale dans le développement du formalisme de Kohn-Sham réside dans la construction des fonctionnelles d'échange-corrélation *EXC*. Il faut alors avoir

recours à une approximation pour l'évaluer. Il existe de nombreuses approximations de la fonctionnelle d'échange-corrélation. Afin de permettre la résolution des équations de Kohn-Sham, trois classes de fonctionnelles sont disponibles. La première fonctionnelle propre DFT, proposée dans ce sens est l'approximation de la densité locale (LDA). Elle a été proposée dans le document original de Kohn-Sham en 1965, mais la philosophie était déjà présentée dans la théorie de Thomas-Fermi-Dirac [34]. D'autres approximations ont par la suite été proposées afin d'améliorer le traitement de l'échange-corrélation proposé au niveau de LDA. Ces fonctionnelles constituent des tentatives de prises en compte de la non-homogénéité, comme dans les approximations du gradient généralisé (*Gradient Generalized Approximation* GGA), et la TB-mBJ.

II-5-1 : Approximation de la densité locale (LDA) :

L'approximation LDA [35] (en anglais Local Density Approximation) est l'approximation la plus simple qui présente la continuité de la démarche de Kohn et Sham. L'idée de la LDA est de considérer le potentiel d'échange-corrélation comme une quantité locale définie en un point r , dépendant faiblement des variations de la densité autour de ce même point r . L'approximation LDA consiste à considérer la densité comme étant équivalente à celle d'un gaz d'électrons homogènes. L'énergie d'échange-corrélation s'exprime selon l'équation suivante :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(r)] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(r)] d^3r \quad (\text{II-24})$$

Avec : $\varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(r)]$ est l'énergie d'échange et de corrélation d'un gaz d'électrons uniforme de densité $\rho(r)$ constante. La fonctionnelle $\varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(r)]$ peut être considérée comme la somme d'une contribution d'échange et de corrélation, telle que:

$$\varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(r)] = \varepsilon_x^{LDA}[\rho(r)] + \varepsilon_c^{LDA}[\rho(r)] \quad (\text{II-25})$$

Où: $\varepsilon_x^{LDA}[\rho(r)]$ fonctionnelle d'échange et $\varepsilon_c^{LDA}[\rho(r)]$: fonctionnelle de corrélation

La partie échange est calculée via la fonctionnelle d'énergie d'échange formulée par Dirac [36] (symbolisée par S fait que cette expression fut reprise par Slater) :

$$\varepsilon_x^{LDA}[\rho(r)] = -\frac{3}{4\pi r_s} \left(\frac{9\pi}{4}\right)^{1/3} \quad (\text{II-26})$$

Pour la partie de corrélation, aucune expression analytique explicite de ce type n'est connue. Plusieurs paramétrisations différentes ont été proposées depuis le début des années 1970 ; Barth et Hedin (1972) [37], Vosko et *al* (1980) [38], et Perdew et Zunger (1981) [39]. Les résultats les plus précis sont basés sur les simulations de Monte-Carlo quantiques de Ceperley et Alder [40]. Rappelons que la LDA permet de décrire seulement l'état fondamental des systèmes électroniques mais pas les états excités. Les largeurs de bande d'énergies interdites des semi-conducteurs et des isolants sont sous-estimées dans cette approximation. Pour certains systèmes à fort effets de corrélations (bandes f ou d étroites), l'approximation LDA ne permet pas de décrire correctement les propriétés du système. En particulier, les composés de métaux de transition de type isolants de Mott-Hubbard ou isolants à transfert de charge sont prédits métalliques.

II-5-2 : Approximation du Gradient Généralisé (GGA) :

L'approximation du gradient généralisé (GGA: Generalized Gradient Approximations) [41-42] apporte une amélioration par rapport à la LDA. Dans l'approximation locale, le potentiel d'échange et de corrélation ne dépend que de la densité (r^{\rightarrow}) alors que dans l'approximation GGA, le potentiel s'exprime en fonction de la densité électronique locale (r^{\rightarrow}) et de son gradient $\nabla(r^{\rightarrow})$. L'expression du terme échange-corrélation s'écrit dans sa forme générale :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(r)] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}^{GGA}[\rho(r), |\nabla \rho(r)|] d^3 r \quad (\text{II-27})$$

Où : $\varepsilon_{xc}^{GGA}[\rho(r), |\nabla \rho(r)|]$ représente l'énergie d'échange-corrélation par électron dans un système d'électrons en interaction simultanée de densité inhomogène.

En particulier, il existe plusieurs versions de la GGA : WC (Wu-Cohen) [43] et EV (Engel Vosko) [44], la plus utilisée actuellement en physique du solide est la fonctionnelle PBE de Perdew, Burke et Ernzerhof [45]. Ces méthodes non-empiriques sont simples et précises. L'utilisation de la GGA permet en effet d'accroître la précision des calculs par rapport à la LDA et permet d'améliorer les paramètres de maille des cristaux et les énergies de cohésion. En revanche, en raison de son caractère local, l'amélioration n'est pas toujours systématique. La GGA ne parvient pas à traiter correctement les systèmes caractérisés par des interactions de Van der Waals, liées à des corrélations de longue portée.

II- 5-3 : Approximations de la densité locale (LSDA) et du gradient généralisé (GGA) avec polarisation du spin :

Pour les systèmes magnétiques (ceux à couches d, f incomplètes), les densités électroniques dépendent de la polarisation de spin : $\rho\uparrow$ et $\rho\downarrow$ qui représentent respectivement les densités électroniques de spin majoritaire et minoritaire. L'énergie d'échange-corrélation est fonctionnelle de deux densités de spin haut et bas (spin Up et spin down) et elle est définie de la manière suivante [46,47]:

$$ExcLSDA[\rho\uparrow(r),\rho\downarrow(r)]=\int\rho(r) excLSDA[\rho\uparrow(r),\rho\downarrow(r)]d3r \quad (II.28)$$

$$ExcGGA[\rho\uparrow(r),\rho\downarrow(r)]=\int\rho(r) excGGA[\rho\uparrow,\rho\downarrow,\nabla\rho\uparrow(r),\nabla\rho\downarrow(r)]d3r \quad (II.29)$$

Avec : $\rho = \rho\uparrow + \rho\downarrow$

II-6 : La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP- LAPW) :

II-6-1 : Introduction :

L'étude qualitative des solides, comme la détermination des structures de bandes, l'énergie de cohésion, la densité de charge...etc., est l'un des problèmes les plus ardues.

Cependant plusieurs efforts ont été concentrés dans ce domaine pour une détermination précise de ces propriétés. La connaissance de la dépendance en vecteur du réseau réciproque de la zone de Brillouin \vec{K} , de la relation de dispersion $E_n(\vec{K})$ de toutes les bandes de valence et de conduction ainsi que les fonctions d'ondes associées aux transitions inter bandes ne peuvent se modéliser que sous l'analyse des éléments de symétrie de la structure cristalline, et sous un choix judicieux du potentiel cristallin réel. La structure de bandes d'un solide est définie comme étant la dépendance de l'énergie de l'électron $\varepsilon_n(k)$ en fonction du vecteur d'onde.

Dans l'approximation du spectre d'énergie d'un électron dans le cristal, le spectre d'énergie peut être déterminé à partir de l'équation de Schrödinger :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(r) \right] \Psi(r) = E\Psi(r) \quad (II-30)$$

Dans ce qui suit nous tenterons de présenter les concepts fondamentaux des ondes planes augmentées avec linéarisation FP- LAPW. Nous montrons également les différentes versions de cette méthode et les principales étapes de leurs développements en terme de linéarisation, potentiel total, orbitales locales et mixture des bases. Une fois les équations de la DFT sont définies, il existe plusieurs techniques pour résoudre ces équations.

Les bases naturelles pour le calcul des fonctions d’ondes de l’électron dans un solide périodique sont des ondes planes (PW) correspondantes aux fonctions de Bloch. Ces ondes planes sont toutefois des mauvaises bases pour décrire la variation rapide des fonctions d’ondes auprès des noyaux. Afin de surmonter cette difficulté, ces ondes planes (PW) peuvent être augmentées.

Un exemple de cette approche a conduit à la méthode des ondes planes augmentées avec linéarisation(LAPW) qui est largement utilisée dans le domaine de la matière condensée et par conséquent sera l’objet du présent chapitre.

II-6-2 : La méthode des ondes planes augmentées (APW) :

En 1937 [48] Slater expose les ondes planes augmentées (APW) comme fonctions de bases pour résoudre les équations d’un électron qui correspondent aux équations de Kohn et Sham dans la DFT. L’introduction de telles bases est dû au fait que près du noyau atomique, le potentiel et les fonctions d’ondes sont similaires à ceux d’un atome : ils variaient fortement, mais presque à symétrie sphérique. Entre les sphères, le potentiel et les fonctions d’ondes sont lentement variables. Ainsi dans cette méthode l’espace peut être divisé en deux régions distinctes (figure II-30) :

- (1) Les sphères qui ne se chevauchent pas, sont centrées sur chaque atome. Dans cette région la base est constituée des solutions radiales de l’équation de Schrödinger.
- (2) La région interstitielle qui est décrite par des ondes planes.

$$\varphi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_{\vec{G}} C_{\vec{G}} e^{i(\vec{G}+\vec{K}) \cdot \vec{r}} \dots\dots\dots r \rangle R_{\alpha} \\ \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) \cdot Y_{lm}(r) \dots\dots\dots r \in I \end{cases} \tag{II-31}$$

où $\varphi(r)$ est la fonction d'onde radiale, Ω le volume de la cellule, \vec{r} est la position dans la sphère, \vec{K} vecteur d'onde dans la première zone de Brillouin et $U_l(r)$ est la solution de l'équation de Schrödinger :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} rU_l(r) = 0 \quad (\text{II-32})$$

$C_{\vec{G}}$ et A_{lm} sont les coefficients d'expansion de la fonction d'onde, E_l est le paramètre de l'énergie, et $V(r)$ est la composante sphérique du potentiel dans la sphère.

Les fonctions radiales $U_l(r)$ de l'équation (II-32), sont orthogonales à n'importe quel état propre de l'hamiltonien qui s'annule aux limites de la sphère. Slater a préposé une approximation appelée « Muffin tin », qui stipule que le potentiel est constant dans la région interstitielle et à une symétrie sphérique dans les sphères MT (Fig II-2). Dans la méthode APW, la condition de continuité aux limites des sphères de la double représentation définie dans l'équation (II-32) doit être assurée.

Cependant, les coefficients A_{lm} ont été définis en termes de coefficients $C_{\vec{G}}$ des ondes planes, et après quelques calculs algébriques, on obtient :

$$A_{lm} = \frac{4\pi \cdot i^l}{\Omega^{1/2} U_l(r)} \sum_{\vec{G}} C_{\vec{G}} \cdot j_l(|K + \vec{g}| R_\alpha) \cdot Y_{lm}^*(K + \vec{G}) \quad (\text{II-33})$$

L'origine est prise au centre de la sphère, et les coefficients A_{lm} sont déterminés à partir de ceux des ondes planes $C_{\vec{G}}$ et les paramètres d'énergies E_l . Ces trois paramètres sont appelés coefficients

vibrationnels de la méthode APW. Les coefficients individuels d'indice \vec{G} qui sont des ondes planes dans la région interstitielle deviennent des fonctions radiales dans les sphères, on obtient alors les ondes planes augmentées (APW). La méthode (APW), ainsi construite présente quelques difficultés liées à la fonction U_l qui apparaît au dénominateur de l'équation (II-33). En effet, il y a des valeurs du paramètre de l'énergie E_l , pour lesquelles $U_l(r)$ s'annule aux limites

de la sphère MT, entraînant un découplage des ondes planes par rapport aux fonctions radiales : c'est ce qu'on appelle le problème de l'asymptote.

Afin de surmonter ce problème, plusieurs modifications ont été apportées à la méthode APW, notamment celles proposées par Koelling [49] et par Anderson [50]. Cette modification consiste à représenter la fonction d'onde $\varphi(r)$ à l'intérieur des sphères par une combinaison linéaire des fonctions radiales $U_l(r)$ et leurs dérivées $U_l'(r)$, donnant ainsi naissance à la méthode FP- LAPW (Full Potential Linearized Augmented Plane Wave).

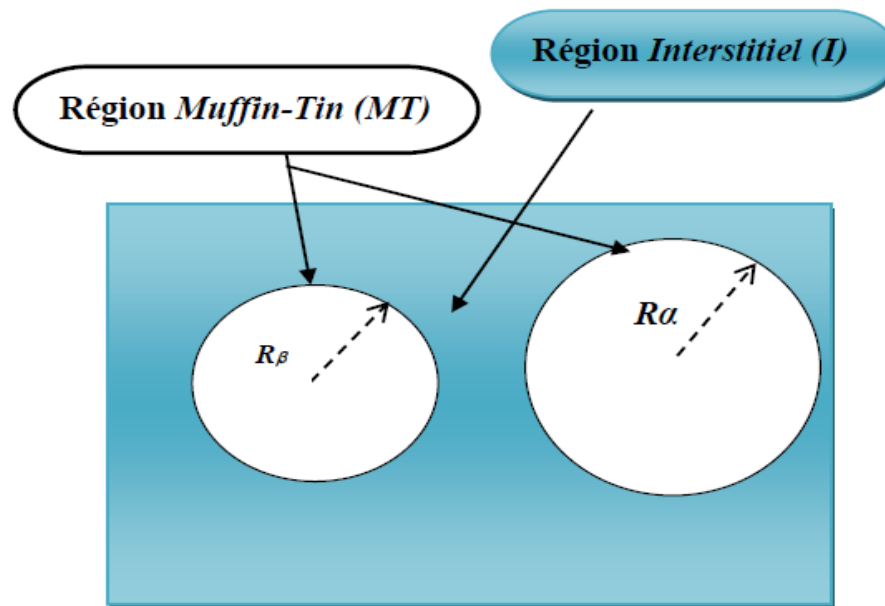


Figure II-2 : Schéma de la représentation de la maille élémentaire en sphère atomique (α) et en région interstitielle (I)

II-6-3 : Méthode des ondes planes augmentées avec linéarisation (LAPW) :

Plusieurs améliorations ont été faites sur l'APW pour résoudre le problème de la dépendance de la base en énergie, mais la première était celle de la linéarisation instaurée par Andersen, conduisant ainsi à la méthode des ondes planes augmentées linéarisées FP LAPW, qui est une

méthode précise, rapide, elle permet le traitement des éléments contenant les états semi cœur et elle évite les problèmes de l'APW. Dans la méthode FP- LAPW, les fonctions de base à l'intérieur des

sphères sont des combinaisons linéaires des fonctions radiales $U_l(r)$ et leurs dérivées $U_l'(r)$ multipliées par les harmoniques $Y_{lm}(r)$:

$$\varphi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^2} \sum_G C_G \cdot e^{i(G+K)r} \dots\dots\dots r > I \\ \sum_{lm} \left[A_{lm} U_l(r, E_l) + B_{lm} U_l'(r, E_l) \right] \cdot Y_{lm}(r) \dots\dots\dots r \in S \end{cases} \quad (\text{II-34})$$

où B_{lm} sont les coefficients correspondants à la fonction $U_l'(r)$ et sont de même nature que les coefficients A_{lm} . A l'intérieur des sphères les fonctions de base sont des combinaisons linéaires des fonctions radiales $U_l(r)$ et leurs dérivées augmentées $U_l'(r)$, qui sont solution de l'équation radiale.

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r U_l(r) = r U_l'(r) \quad (\text{II-35})$$

La méthode LAPW fournit une base suffisamment flexible pour décrire les fonctions propres avec des énergies propres au voisinage de l'énergie de linéarisation ; ces énergies sont obtenues avec une seule diagonalisation, contrairement à la méthode APW, ce qui réduit le temps de calcul. Les ondes planes augmentées linéarisées sont des fonctions d'ondes planes

dans la zone interstitielle de la cellule unité correspondant aux fonctions d'onde radiales à l'intérieur des sphères avec la condition que ces fonctions de base et leurs dérivées soient continues aux frontières.

Dans la méthode LAPW aucune forme d'approximations sont faites pour le potentiel cristallin V_G , et par conséquent, une telle procédure est souvent appelée potentiel total LAPW (Full Potential

Linearized Augmented Plane Wave). La combinaison de $U_l(r)$ et $U_l(r)$ constitue la procédure appelée linéarisation de la fonction radiale. $U_l(r)$ et $U_l(r)$ sont obtenus en intégrant l'équation de Schrödinger (II-1) pour une grille radiale de points à l'intérieur des sphères. La méthode LAPW a beaucoup de liberté variationnelle à l'intérieur des sphères que la méthode APW.

Cette grande flexibilité est due à la présence de deux fonctions radiales au lieu d'une seule, dans ce cas, le potentiel non-sphérique peut être traité sans aucune difficulté, ce qui impose la condition de continuité et de dérivabilité des fonctions de base et par conséquent un grand nombre d'ondes planes est nécessaire pour assurer la convergence. En outre la procédure de l'apparition de la fonction radiale $U_l(r)$ dans le dénominateur du coefficient A_{lm} de l'équation (II-35) conduit à un découplage entre les ondes planes et les fonctions radiales dans le cas où cette fonction s'annule aux limites de la sphère c'est ce qu'on appelle le problème d'asymptote.

Ce problème d'asymptote est surmonté par la présence de la fonction $U_l(r)$ différente de zéro. Aux bords de la sphère, on impose la continuité des fonctions radiales et de leurs dérivées par rapport aux ondes planes, les ondes planes augmentées de cette façon, représentent les fonctions de base de la méthode LAPW. Les vecteurs propres Ψ_i des équations de Kohn et Sham sont développés dans ces bases de LAPW selon

$$\Psi_i = \sum_n C_n \varphi_n \quad (\text{II-36})$$

Où les coefficients C_n sont déterminés par le principe variation de Rayleigh Ritz. La convergence de cette base est contrôlée par l'énergie cinétique $R_{mt} K_{\max} = Cte$, où R_{mt} est le rayon le plus petit des sphères atomiques de la cellule unité et K_{\max} est la magnitude (module) maximal du vecteur d'onde K_n .

II-6-4. : Méthode des ondes planes augmentées plus orbitales locales (APW +Lo) :

A l'intérieur des sphères, les fonctions de base LAPW sont mieux adaptées que les fonctions APW. En effet, les fonctions de base utilisées pour décrire les sphères dépendent du paramètre ε_l , donc il est essentiel de comprendre comment choisir ce paramètre et quelle conséquence à ce choix sur les résultats de calculs. Si ce paramètre d'énergie ε_l diffère peu de l'énergie de bande E , une combinaison linéaire reproduira mieux la fonction radiale que les fonctions APW. Par conséquent $U_l(r)$, peut être développée en fonction de sa dérivée $U_l'(r)$ et de l'énergie ε_l

$$U_l(E, r) = U_l(E, r) + (E - \varepsilon_l) U_l'(E, r) + O((E - \varepsilon_l)^2) \quad (\text{II-37})$$

Les erreurs sur la fonction d'onde sont de l'ordre de $O((E - \varepsilon_l)^2)$ et de $O((E - \varepsilon_l)^4)$ sur les énergies de bande. Malgré cet ordre d'erreurs, les fonctions LAPW forment une bonne base qui permet, avec un seul paramètre ε_l d'obtenir toutes les bandes de valence dans une grande région d'énergie. Lorsque cela n'est pas possible, on peut généralement diviser en deux parties la fenêtre énergétique. En général, si $U_l(r)$ est égal à zéro à la surface de la sphère, sa dérivée sera différente de zéro. Par conséquent, le problème de la continuité de la sphère MT ne se posera pas dans la méthode FP-LAPW.

Ces stratégies fonctionnent bien dans plusieurs cas, cependant, elles ont échoué dans d'autres. Cet ordre est attribué à la présence des états de cœur étendus, appelés états semi cœur. Les fonctions $U_l(r)$ et $U_l'(r)$ sont orthogonales à n'importe quel état du cœur strictement limité à la sphère MT.

Mais la présence des états de cœur étendus entraîne une orthogonalité inexacte entre les fonctions augmentées $U_l(r)Y_{lm}$, $U_l'(r)Y_{lm}$ et les états du cœur.

En effet, la condition d'orthogonalité n'est satisfaite que dans le cas où il n'y a pas d'état de cœur avec le même l et par conséquent, on prend le risque de confondre les états de semi cœur avec les états de valence ce qui produit l'apparition d'une fausse composante appelée bande fantôme dans le spectre. Ces bandes fantômes se produisent au dessus de la valeur propre de

l'état du cœur, et apparaissent souvent dans la partie de bande de valence du spectre, car les fonctions radiales avec E_l ne sont pas adaptées à représenter les fonctions d'ondes semi cœur.

La solution idéale pour éliminer ces bandes fantômes est d'utiliser une extension d'orbitales locales (Lo) qui permet un traitement précis des états de cœur et des états de valence dans une seule fenêtre d'énergie, en ajoutant plus de liberté variationnelle pour un certain .

II-6-5 : Potentiel Total :

L'approximation muffin tin (MTA) a été fréquemment utilisée pour les systèmes métalliques à haute coordination, par exemple, les métaux cubiques à faces centrées, par contre pour les solides à liaisons covalentes, cette approximation présente une grave divergence avec l'expérience. Alors dans chaque cas, un traitement du potentiel total est nécessaire.

Dans la méthode FP- LAPW, le potentiel et la densité de charge sont développés en :

- harmoniques du réseau à l'intérieur de chaque sphère atomique.
- séries de Fourier dans la région interstitielle.

$$V(r) = \begin{cases} \sum_{lm} V_{lm}(r) \cdot Y_{lm}(r) \dots\dots\dots r \in S \\ \sum_{\vec{K}} V_{\vec{K}} \cdot \exp(i K \cdot r) \dots\dots\dots r \in I \end{cases} \tag{II-38}$$

\vec{r} est pris par rapport à l'origine de la cellule unité.

II-6-6 : Densité de charge :

La fonction d'onde obtenue à partir de la résolution de l'équation de Schrödinger est utilisée pour calculer la densité de charge électronique d'un matériau. Le carré de son module représente la probabilité de trouver l'électron dans un volume donné $d\Omega$.

$$\rho(r) = \int \rho(r) \cdot d\Omega = \int \sum_{nk} |\Psi_{nk}(r)|^2 d\Omega \tag{II-39}$$

La distribution de charge des électrons dépend en grande partie de l'état considéré. De ce fait, cette densité de charge électronique $\rho(r)$ est maximale au centre de liaison de l'orbitale liante entre les deux atomes, par contre, l'orbitale anti liante se caractérise par un minimum de la densité de charge entre les noyaux.

La densité de charge totale est obtenue par une sommation sur toutes les orbitales occupées.

$$\rho(r) = \sum_n \rho_n(r) = 2e \sum_{nk} \left| \Psi_{nk}(\vec{r}) \right|^2 \quad (\text{II-40})$$

où $\Psi_{nk}(\vec{r})$ est la fonction d'onde de l'électron de valence, n indice de la bande et \vec{K} le vecteur d'onde. La densité de charge est calculée dans différentes directions et plans cristallographiques. Dans les matériaux $A^N B^{N-8}$ qui cristallisent généralement dans une structure de type Zinc blende, la densité de charge est mieux représentée.

- soit suivant la direction $\langle 111 \rangle$ où la densité de charge totale $\rho(r)$ est représentée en fonction de la distance inter-atomique x. C'est suivant cette direction que nous pouvons observer le mieux le comportement de la densité de charge dans la région de la liaison entre les deux atomes.

- soit dans le plan (110) qui contient les deux atomes dans les cellules adjacentes (Fig II-3).

Dans la représentation de la densité de charge en schéma de contours, on peut étudier sa variation selon une projection dans un plan qui permet de représenter une liaison complète passant par les deux atomes logés dans une même cellule.

Suivant ces deux représentations, nous aurons le maximum d'informations sur la nature de la liaison chimique et les états de valence. La densité de charge de valence à deux composantes [51], la charge interstitielle représentée par les étoiles de \vec{K} et, la charge des sphères représentée par les harmoniques du réseau dans une grille radiale.

1- La densité interstitielle :

La densité de charge interstitielle est donnée par :

$$\rho(r) = \sum_{K,J} W(\vec{K}, r) \sum_{\vec{G}} \Phi_{G,K,J} \Phi_{G,K,J}^* e^{i(\vec{G}-\vec{G}').r} \quad (\text{II-41})$$

où r est limité à la région interstitielle, $\Phi_{G,K,J}$ représente les coefficients du vecteur propre de la J^{ieme} bande, $W(K, J)$ est un poids qui inclut le poids du point \vec{K} .

2- la densité de charge sphérique dans une sphère est donnée par l'expression suivante :

$$\begin{aligned} \rho(r) = \sum_V \rho_V(r) K_V(r) &= \sum_{kj} W(k, j) \sum_{Glm} \sum_{l_1} a_{lm}^*(G) a_{lm}(G) U_l(r) U_{l_1}(r) + \\ &b_{lm}^*(G) a_{lm}(G) \dot{U}_l(r) U_{l_1}(r) + a_{lm}^*(G) b_{l_1 m}(G) U_l(r) \dot{U}_{l_1}(r) + \\ &b_{lm}^*(G) b_{l_1 m}(G) \dot{U}_l(r) \dot{U}_{l_1}(r) \} Y_{lm}^*(r) Y_{l_1 m}(r) \end{aligned} \quad (\text{II-42})$$

Avec $A_{lm} = \sum_G C_G a_{lm}(G)$ et $B_{lm} = \sum_G C_G b_{lm}(G)$

La sommation sur \vec{K} doit être faite dans toute la zone de Brillouin. La densité de charge dans les sphères est déterminée dans les mailles radiales à l'aide des coefficients harmoniques du réseau. Les densités de charge à l'intérieur des sphères sont construites à partir des vecteurs propres des bandes de la première zone de Brillouin.

II-7-8 : Le code Wien2k :

Le code Wien est un programme développé par Blaha, Schwarz et leurs collaborateurs [52] qui permet d'effectuer des calculs de la structure électronique des solides en utilisant la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT).

Il est fondé sur la méthode FP-LAPW Ce code a trouvé un grand nombre d'applications tel que, le gradient du champ électrique [53, 54], les systèmes supraconducteurs à haute température [55] les surfaces des métaux de transition [56] et même les molécules [57].

Wien2k consiste en différents programmes indépendant qui sont liés par le C-SHELL SCRIPT. Le rôle des différents programmes est montré dans la figure (4.2).

I. Initialisation : Pour déterminer les propriétés physiques d'un matériau donné, il est nécessaire de générer les données de départ tels que : le rayon de muffin -tin, les opérations de symétrie du groupe,...etc. Ces éléments sont générés par une série de petits programmes.

- **NN** Un programme qui détermine les distances entre les plus proches voisins.
- **LSTART** Un programme qui génère les densités atomiques et, détermine la façon de traitement des différentes orbitales dans le calcul de la structure de bande, comme des états du cœur avec ou sans orbitales locales.
- **SYMMETRY** Il génère les opérations de symétrie du groupe spatial, détermine le groupe ponctuel des sites atomiques individuels, génère l'expansion LM pour des harmoniques du réseau et détermine les matrices de rotation locale.
- **KGEN** Il génère une maille k dans la zone de Brouillin.
- **DSTART** Il génère une densité de départ pour le cycle SCF, par la superposition des densités atomiques générées dans LSTART .

II. Calcul des propriétés : Un cycle self consistant et initialisé et, répété jusqu'à ce que le critère de convergence soit atteint. Ce cycle s'inscrit dans les étapes suivantes :

LAPW0 Génère le potentiel pour la densité.

LAPW1 Calcule les bandes de valence, les valeurs propres et les vecteurs propres.

LAPW2 Calcule les densités de valence pour les vecteurs propres.

LCORE Calcule les états du cœur et les densités.

MIXER Mélange les densités de valence et du cœur pour produire une nouvelle densité.

Le cycle s'arrête lorsque le critère de convergence sur la nouvelle densité de charge est atteint.

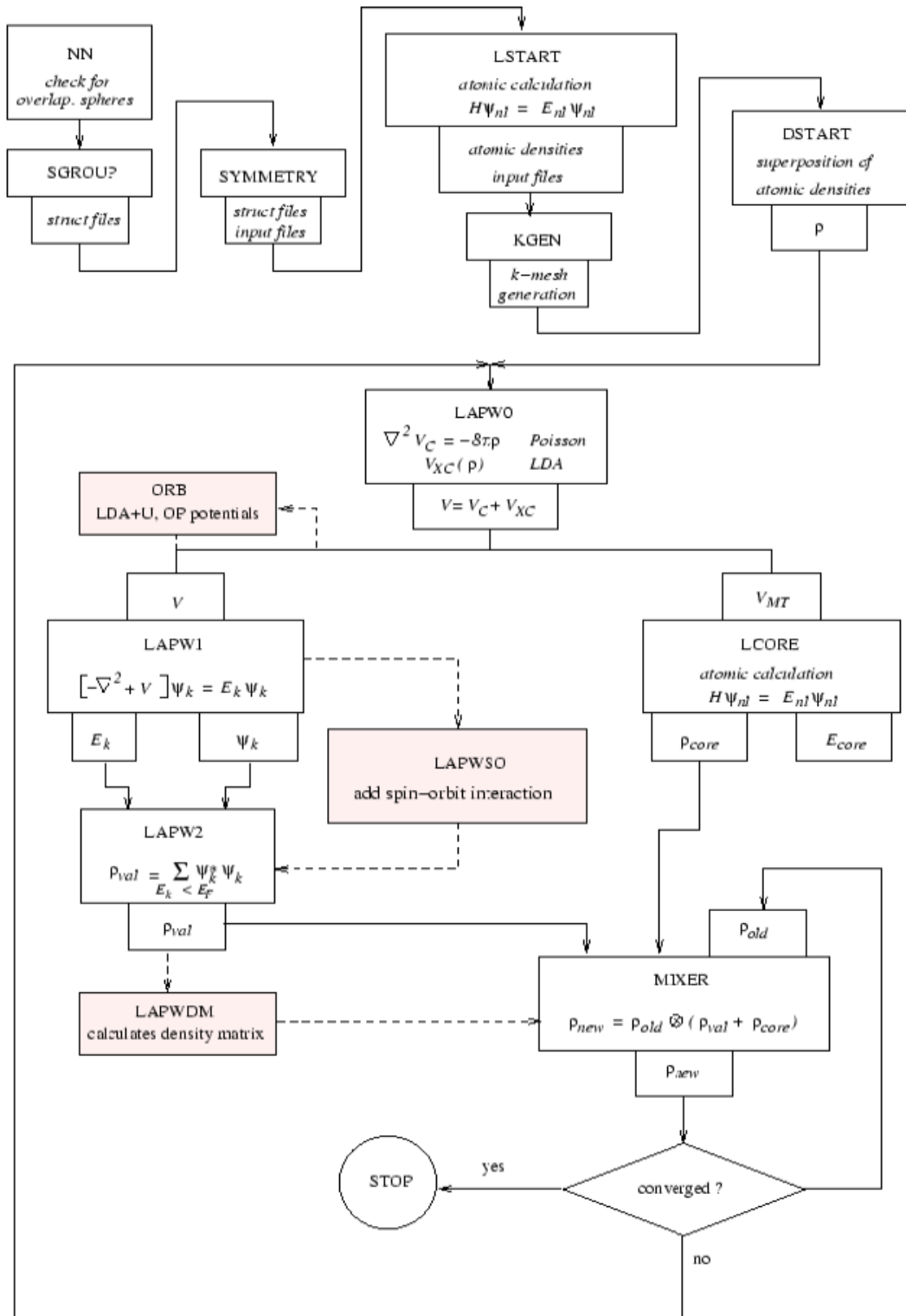


Figure II-3 :wien2k.

CHAPITRE III

Resultats et Discussions

III-1 : Introduction :

Ce chapitre est consacré aux résultats et discussions du binaire *FeAs* et son ternaire *LiFeAs* obtenus par la méthode de calculs FP-LAPW appliqués dans le cadre de la DFT.

Dans la partie I, nous étudions les propriétés structurales, électroniques et magnétiques du composé binaire Orthorhombique *FeAs* à la température ambiante et sous la pression hydrostatique nulle.

Dans la partie II, nous concentrons notre étude sur l'effet de la substitution de l'atome du métal alcalin lithium Li dans l'arséniure de fer (*FeAs*), cette substitution donne le ternaires *LiFeAs* dont nous calculons leurs propriétés structurales électronique et magnétiques sous la pression nulle.

III-2 : Détails de calcul :

Dans ce travail, nous avons utilisé des calculs relativistes avec la méthode FP-LAPW (par le code *Wien2k* [39,40]) basée sur la théorie de la fonctionnelle de densité [41] avec les approximations de la LDA et la GGA utilisant le critère de Perdew, Brouke et Erzeznof [42]. Nous adaptons la forme de Ceperley-Alder [43] pour l'énergie d'échange et de corrélation paramétrisée par Perdew et Wang [44]. Les fonctions de base, sont développées en des combinaisons de fonctions d'harmoniques sphériques à l'intérieur des sphères non-chevauchées entourant les sites atomiques (Sphères de muffin-tin) et en série de Fourier dans la région interstitielle. Dans la région de muffin tin, le développement radial en l du potentiel non-sphérique et de la densité de charge est effectué jusqu' à la valeur $l_{\max} = 10$. Afin d'obtenir la convergence des valeurs propres, les fonctions d'ondes dans la région interstitielle sont étendues en ondes planes avec une coupure a $K_{\max} \cdot R_{mt} = 8$ (où R_{mt} est le rayon moyen des sphères de muffin-tin). Dans ces calculs, nous avons traité les états Fe ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$), As ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$), Li ($1s^2 2s^1$) comme des états de cœurs et le reste, c'est à dire Fe($3d^6 4s^2$), As ($4s^2 3d^6, 4p^1$), Li ($2s^1$) comme étant des états de valence.

Pour la structure cristalline orthorhombique du binaire *FeAs*, nous avons utilisé pour des rayons de muffin – tin R_{MT} de 1.85, 1.75 Bohr, respectivement pour le fer (Fe) et l'arsénique (As).

Pour la structure cristalline orthorhombique du binaire **FeAs**, nous avons utilisé pour des rayons de muffin – tin R_{MT} de 1.85, 1.75 Bohr, respectivement pour le fer (Fe) et l'arsénique (As).

Pour la solution solide du ternaire **LiFeAs**, nous avons choisie des rayons R_m de 1.85, 1.75 et 1.35 Bohr respectivement pour le fer (Fe), l'arsénique (As) et le lithium (Li).

L'optimisation structurale du binaire **FeAs** dans la phase Orthorhombique est caractérisée par les paramètres de maille a, b et c , avec quatre atomes par cellule unitaire positionnés à $(0, 0, 0)$, $(0.39895, 0.99961, 0.5)$, $(0.89895, 0.5, 0)$, $(0.5, 0.49961, 0.5)$, $(0.62404, 0.196863, 0, 0)$, $(0.77491, 0.80098, 0.5)$, $(0.27491, 0.69863, 0)$ et $(0.12404, 0.30098, 0.5)$ [65], dans une structure Orthorhombique. Elle s'effectue, en calculant l'énergie totale en fonction du volume V .

Les paramètres du réseau à l'équilibre sont calculés en ajustant l'énergie totale en fonction du volume, par l'équation de Murnaghan [66] donnée par :

$$E(V) = E_0 + \left[\frac{B_0 V}{B'(B'-1)} \right] \left[B_0 \left(1 - \frac{V_0}{V} \right) + \left(\frac{V_0}{V} \right)^{B_0} - 1 \right] \quad (\text{III-1})$$

$$V = V_0 \left[1 + \frac{B'}{B_0} \right]^{-1/B} \quad (\text{III-2})$$

La constante du paramètre de maille à l'équilibre est donnée par le minimum de la courbe

$E_{tot}(a)$.

Le module de compressibilité B est déterminé par :

$$B = V \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \quad (\text{III-3})$$

Où E , B et V_0 sont, respectivement, l'énergie totale, le module de compressibilité et le volume à l'équilibre.

III-Partie I : calcul des Propriétés Structurales, Electroniques et magnétiques de matériaux binaire *FeAs*:

III-I-1 : Propriétés Structurales du binaire *FeAs*:

La détermination des paramètres structuraux à l'équilibre constitue l'étape première et fondamentale dans tout calcul. L'énergie totale a été calculée en variant le volume dans le but de déterminer les paramètres (a , b , c) du réseau et le module de compressibilité B_0 à l'équilibre. Les courbes obtenues ont été ajustées par l'équation d'état de Murnaghan :

$$E(V) = E_0 + \left[\frac{B_0 V}{B'(B' - 1)} \right] \left[B_0 \left(1 - \frac{V_0}{V} \right) + \left(\frac{V_0}{V} \right)^{B_0} - 1 \right]$$

Où E_0 et V_0 sont l'énergie et le volume à l'équilibre, B_0 et B' représentent respectivement le module de compressibilité et la dérivée de pression.

III-I-1-1 Stabilité structurale du binaire *FeAs* :

En utilisant les paramètres de réseau expérimentaux et les positions atomiques optimisées. Nous commençons notre étude par une comparaison des phases zinc blende et Orthorhombique du binaire *FeAs* afin de déterminer la phase la plus stable dont l'énergie est minimale.

La Figure **III-I-1** montre les structures zinc blende et Orthorhombique du binaire *FeAs*

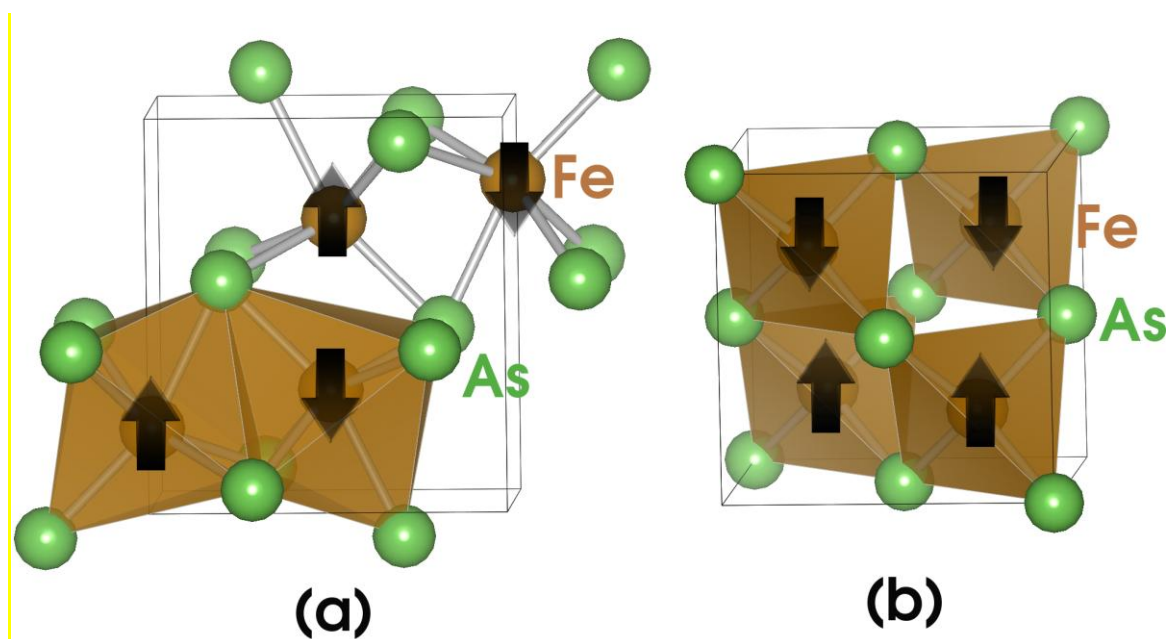


Figure III-I-1 : (a) Structure des FeAs de type O avec état fondamental
Commande FM indiquée. b) Structure des FeAs au zincblende
avec des flèches indiquant l'état fondamental de l'ordre FM.

La figure (III.I.2) représente la variation de l'énergie totale en fonction du volume ajustée à l'aide de l'équation d'état de Murnaghan pour le binaire FeAs dans les deux phase Zincblende et Orthorhombique

La phase la plus stable correspond à celle qui a une énergie totale la plus petite (comme les énergies sont négatives, il s'agit en fait de l'énergie la plus grande en valeur absolue).

Par conséquent on voit la structure orthorhombique est la structure d'énergie la plus basse, ce qui suggère qu'il pourrait s'agir de la phase stable

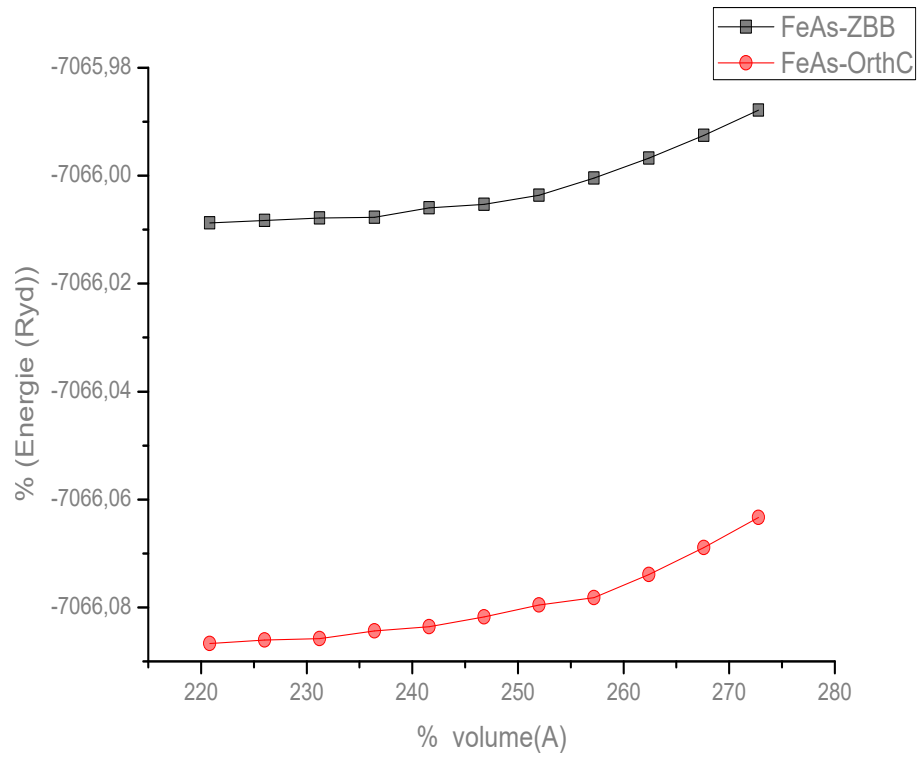


Figure III-I-2 : Variation de l'énergie totale en fonction du volume pour FeAs dans les Zinc blende et Orthorhombique .

III-I-1-1 : Stabilité magnétique du binaire FeAs :

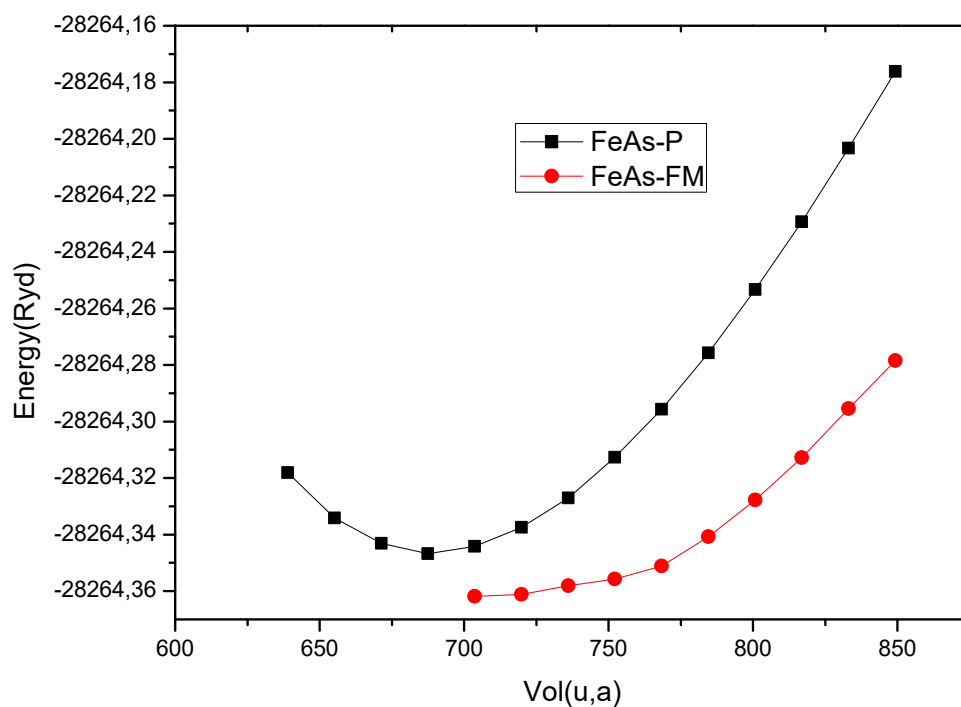


Figure III.I.3 : Variation de l'énergie totale en fonction du volume pour FeAs dans les Etats paramagnétique et Ferromagnétique.

Les valeurs de paramètre de réseaux calculés par l'approximation GGA sont meilleurs que celles calculées par LDA, par rapport aux valeurs trouvées par d'autres calculs.

Les calculs des paramètres du réseau par l'approximation GGA sont sous-estimés d'environ 6%, 21% et 9% respectivement pour et les constantes de réseau a , b et c .

Les calculs des paramètres du réseau par l'approximation LDA sont sous-estimés d'environ 8%, 21% et 11% respectivement pour et les constantes de réseau a , b et c .

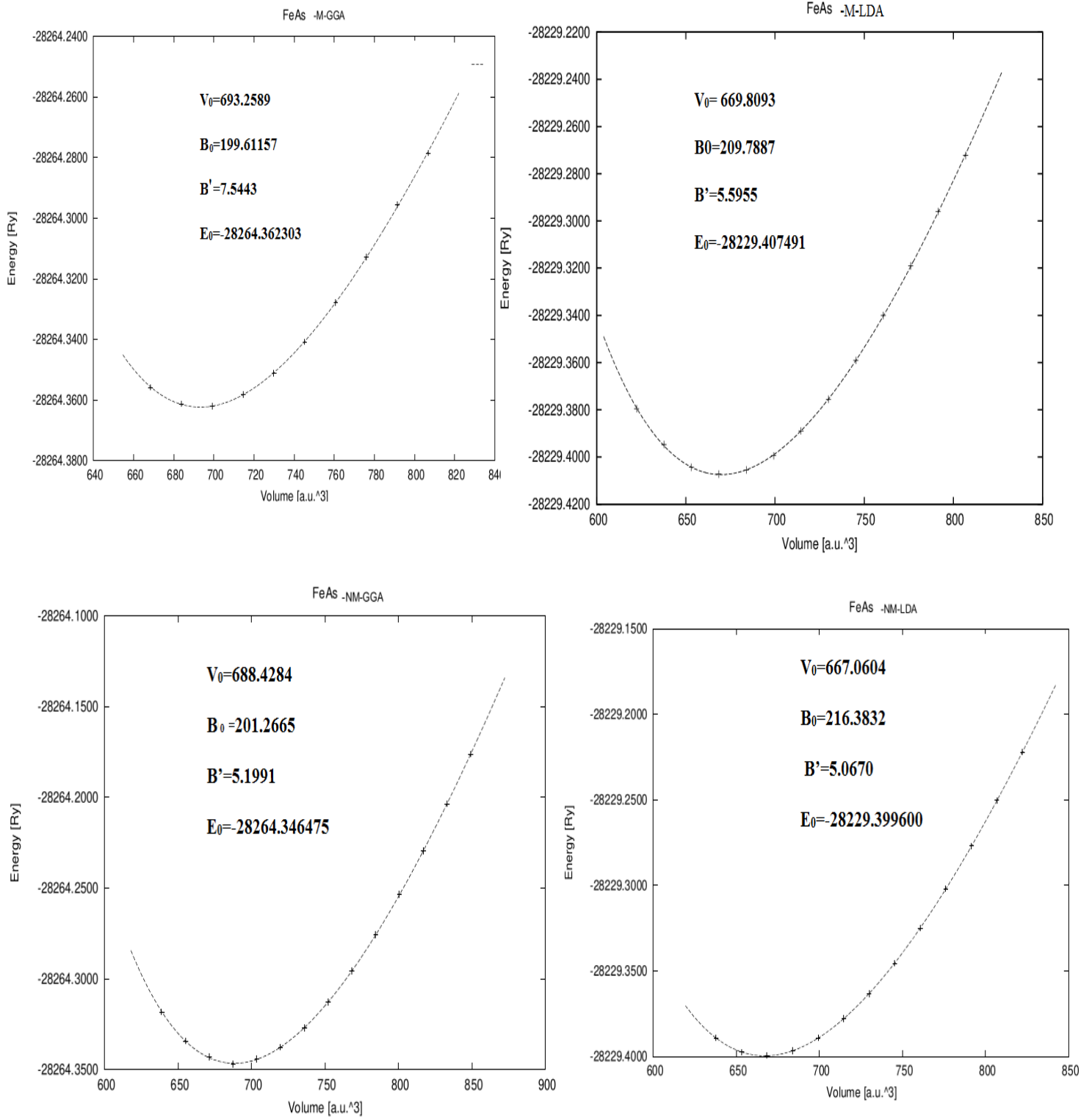


Figure III-I-4 : présentent la variation de l'énergie totale en fonction du volume ajustée à l'aide de l'équation d'état de Murnaghan de la structure du binaire *FeAs* non magnétique (sans spin) et ferromagnétique (avec spin) avec l'approximation GGA et LSDA.

Tableau III-I-1 Calcul des propriétés structurales du binaire *FeAs* non magnétique (sans spin) et ferromagnétique (avec spin) avec l'approximation GGA et LSDA

Matériaux	Paramètres	Etat Magnétique					
		FM		NM		D'autres Calculs	Expérimental
		GGA	LDA	GGA	LDA		
<i>FeAs</i>	$V_0(\text{Å}^3)$	102.627	99.155	101.912	98.748	182.958	110.635
	$d_{(Fe \rightarrow As)}$	2.4486	-	-	-	-	-
	$(a, b, c)(\text{Å})$	5.658	5.561	5.505	5.376	7.5828 ^[67]	6.0278 ^[67]
		3.109	3.117	3.304	3.259	3.7914 ^[67]	5.4420 ^[67]
		5.832	5.713	5.601	5.633	6.3639 ^[67]	3.3727 ^[67]
	b/a	0.5495	0.5606	0.6003	0.6063	-	-
	c/a	1.0307	1.0274	1.0173	1.0478	-	-
	$B(\text{GPa})$	199.611	209.788	201.266	216.383	174 ^[68]	-
	$B'(\text{GPa})$	7.5443	5.595	5.1991	5.0670	-	-
$E_0(\text{Ryd})$	-28264.362	-28229.407	-28264.346	-28229.399	-28271.251 ^[65]	-	

III-I-2 : Propriétés Electroniques du binaire *FeAs* :

III-I-2-1 : Structure de bande du binaire *FeAs* :

Les structures de bande de la phase Orthorhombique du binaire *FeAs* calculées avec les approximations GGA et LDA à la pression normale le long de principal x points de haute symétrie de la zone de Brillouin sont montrées dans les figures. **III-I-1**.

Ces structures de bande sont calculées sur la base des constantes des paramètres de maille d'équilibre.

Ces figures montrent qu'il y a un chevauchement des bandes de valence avec les bandes de conduction. Donc on dit que ce composé binaire Orthorhombique *FeAs* présente un caractère métallique.

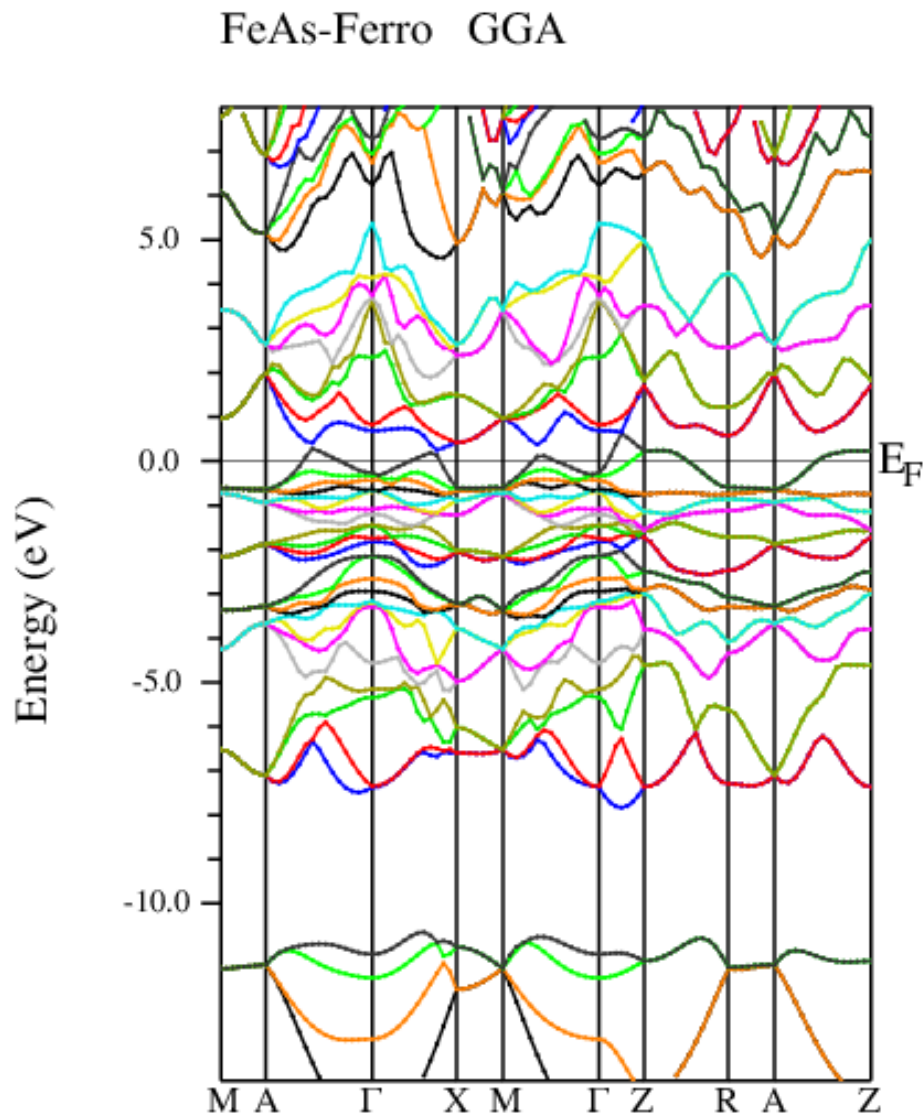


Figure III-I-5: le structure de bande de phase orthorhombique de *FeAs*.

III-I-2-2 : Densité d'état (DOS) du binaire *FeAs* :

Un essentiel ingrédient dans la détermination des propriétés électroniques des solides est la distribution d'énergie des électrons de bandes de valence et de conduction.

Les quantités théoriques telles que l'énergie totale du solide, la position du niveau de Fermi, et les probabilités d'existence des électrons nécessitent des calculs détaillés de la densité électronique des états (DOS). Les calculs du DOS exigent un degré de précision très élevé avec l'utilisation d'un grand nombre de points k dans la zone de Brillouin. Dans nos calculs nous avons considéré un nombre $K = 1000$ pour la phase orthorhombique du binaire *FeAs* .

Comme il est montré sur La figure (III.I.4), le DOS total du *FeAs* est dominé par les orbitales d .

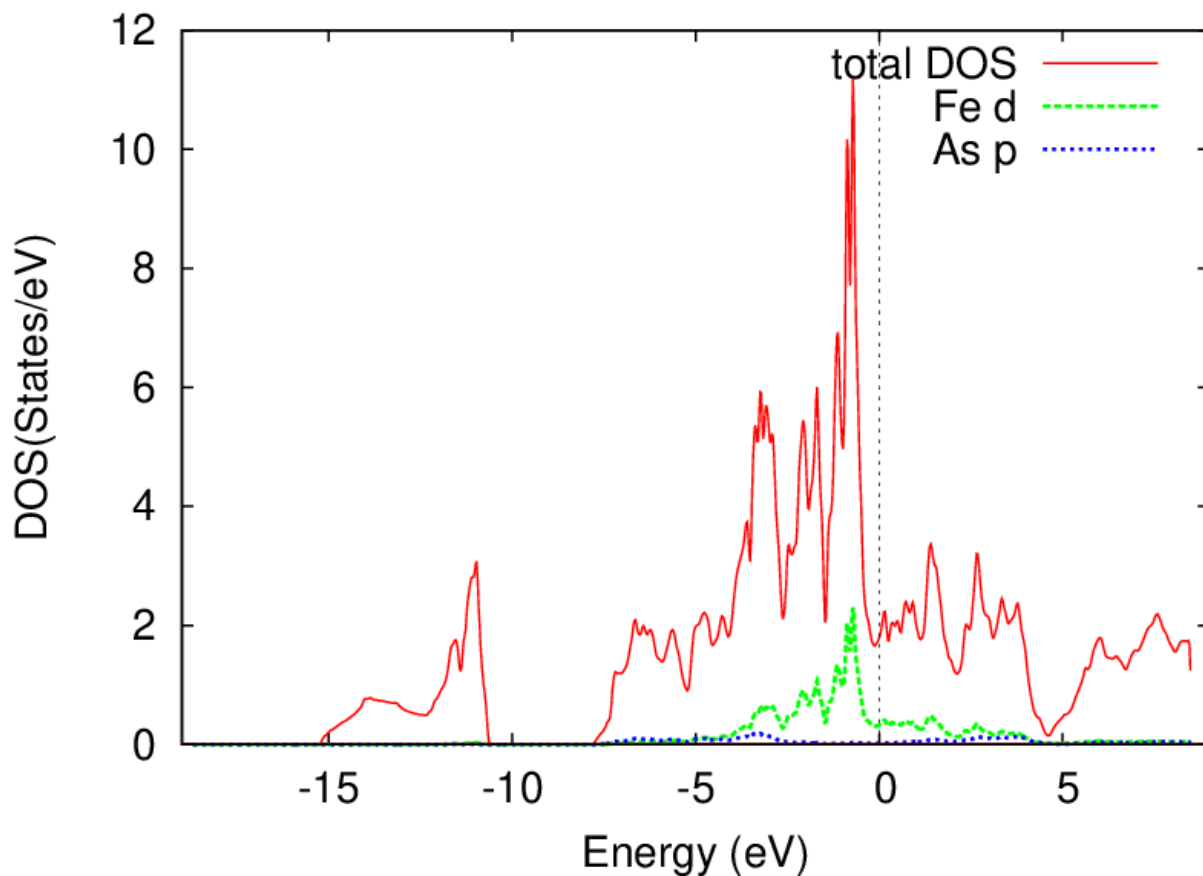


Figure III-I-6 : Densité d'état totale et partielle dans la phase Orthorhombique du binaire *FeAs*.

III.I.2 Propriétés magnétiques du binaire *FeAs* :

Pour les systèmes magnétiques, les calculs à spins polarisés sont effectués en utilisant le concept des électrons à spin-up et spin-down séparément.

Les résultats montrent que le moment magnétique calculé par les deux approximations

GGA et LSDA a pour valeurs respectives $0.623\mu_B$ et $0.567\mu_B$

Ces valeurs trouvées sont en bon accord avec d'autres valeurs théoriques $0.62\mu_B$ [69] et expérimentales $0.58\mu_B$ [70].

Le caractère ferromagnétique du binaire *FeAs* est essentiellement dû à la présence de l'atome de fer (*Fe*) qui présente aussi un caractère ferromagnétique.

III-Partie II: calcul des Propriétés Structurales, Electroniques et magnétiques de matériaux Supraconducteur du ternaire *LiFeAs*:

III-II-1 : Propriétés Structurales du ternaire *LiFeAs*:

Les calculs des paramètres du réseau par l'approximation GGA sont sous estimés d'environ 1%, 1% et 5% respectivement pour et les constantes de réseau a, b et c.

Les calculs des paramètres du réseau par l'approximation LDA sont sous estimés d'environ 3%, 3% et 6% respectivement pour et les constantes de réseau a, b et c.

Les calculs des modules de compressibilité $B(GPa)$ par l'approximation GGA et LDA d'environ 18%, 38% respectivement.

Comparativement aux valeurs expérimentales, on constate que les résultats trouvés pour les paramètres de réseaux par l'approximation GGA sont meilleurs.

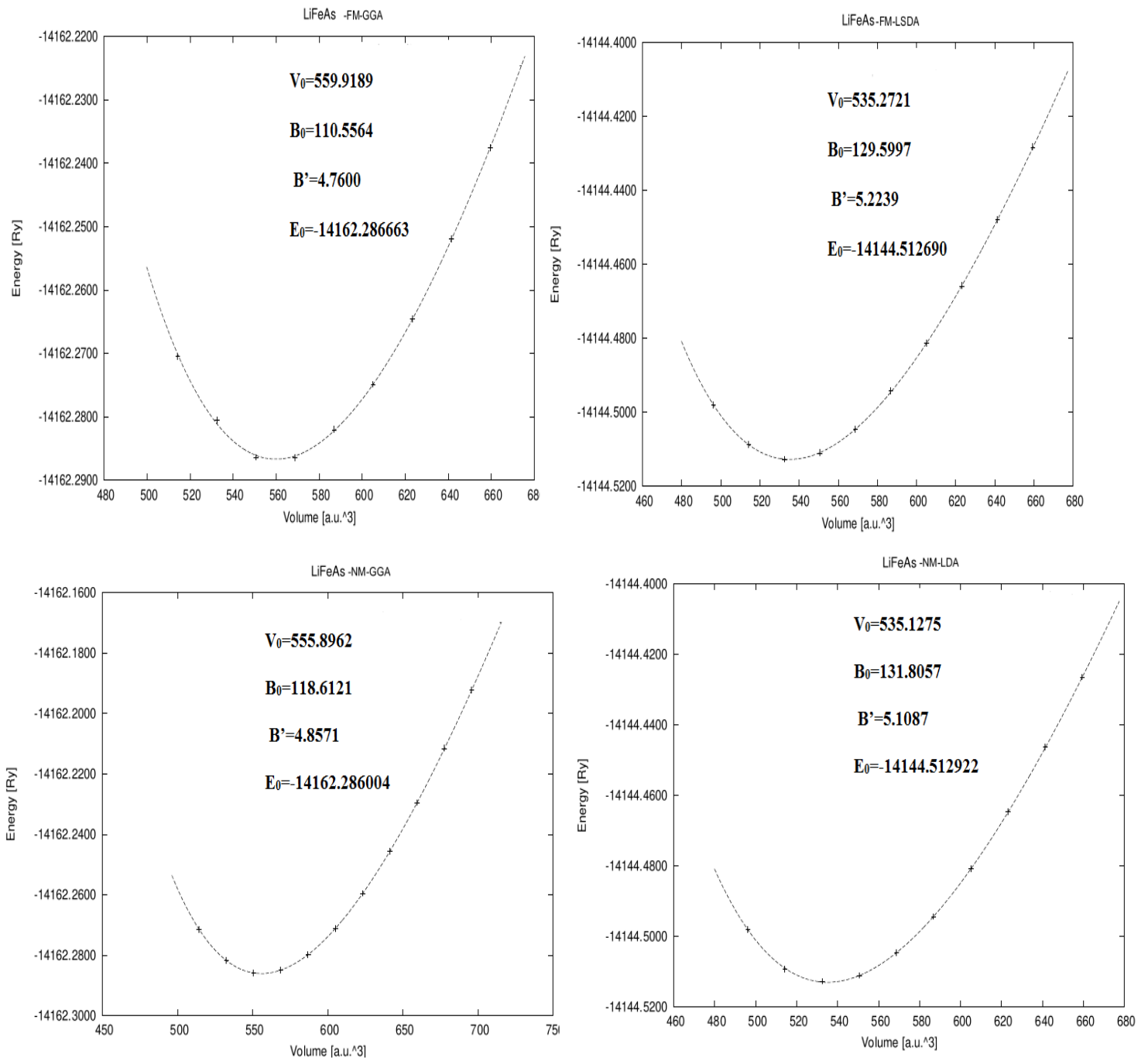


Figure III-I -1 : présentent la variation de l'énergie totale en fonction du volume ajustée à l'aide de l'équation d'état de Murnaghan de la structure du ternaire *LiFeAs* non magnétique (sans spin) et ferromagnétique (avec spin) avec l'approximation GGA et LSDA.

Tableau III-II-1 Calcul des paramètres $a(A^\circ)$, $b(A^\circ)$, $c(A^\circ)$ de maille, le module de compressibilité $B(GPa)$ et sa dérivée $B'(GPa)$ par rapport à la pression dans la phase tetragonale du ternaire **LiFeAs**.

III-II-2 : Propriétés Electroniques du ternaire **LiFeAs**:

Matériaux	Paramètres	Etat Magnétique					
		FM		NM		D'autres Calculs	Expérimental
		GGA	LDA	GGA	LDA		
FeAs	$V_0(\text{Å}^3)$	102.627	99.155	101.912	98.748	182.958	110.635
	$d_{(Fe \rightarrow As)}$	2.4486	-	-	-	-	-
	$(a, b, c)(\text{Å})$	5.658	5.561	5.505	5.376	7.5828 ^[67]	6.0278 ^[67]
		3.109	3.117	3.304	3.259	3.7914 ^[67]	5.4420 ^[67]
		5.832	5.713	5.601	5.633	6.3639 ^[67]	3.3727 ^[67]
	b/a	0.5495	0.5606	0.6003	0.6063	-	-
	c/a	1.0307	1.0274	1.0173	1.0478	-	-
	$B(GPa)$	199.611	209.788	201.266	216.383	-	-
	$B'(GPa)$	7.5443	5.595	5.1991	5.0670	-	-
$E_0(Ryd)$	-28264.362	-28229.407	-28264.346	-28229.399	-	-	
LiFeAs	$V_0(\text{Å}^3)$	82.888	79.239	82.292	79.218	87.840 ^[71]	89.579 ^[72-73]
	$d(Fe - As)$ $d(Li - As)$ $d(Li - Fe)$	2.452	-	-	-	2.416 ^[74]	
		2.842				2.759 ^[74]	
		2.921				2.90 ^[74]	
	$(a, b, c)(\text{Å})$	3.710	3.652	3.695	3.649	3.77 ^[75]	3.791 ^[76]
		3.710	3.652	3.695	3.649	3.77 ^[75]	3.791 ^[76]
		6.021	5.924	6.024	5.945	6.33 ^[75]	6.364 ^[76]
	c/a	1.623	1.622	1.63	1.629	-	-
	$B(GPa)$	110.5564	129.599	118.612	131.805	93.4 ^[77]	-
$B'(GPa)$	4.760	5.223	4.857	5.1087	-	-	
$E_0(Ryd)$	-14162.286	-14144.512	-14162.286	-14144.512	-	-	

III-II-2-1 Structure de bande du ternaire **LiFeAs**:

Les structures de bande de la phase tétraédrique du ternaire *LiFeAs* calculées avec les approximations GGA et LDA à la pression normale le long de principaux points de haute symétrie de la zone de Brillouin sont montrées dans les figures. **III-II-1**.

Ces structures de bande sont calculées sur la base des constantes des paramètres de maille d'équilibre.

Ces figures montrent qu'il y a un chevauchement des bandes de valence avec les bandes de conduction. Donc on dit que ces composés ternaires tétraédrique *LiFeAs* présentent un caractère métallique.

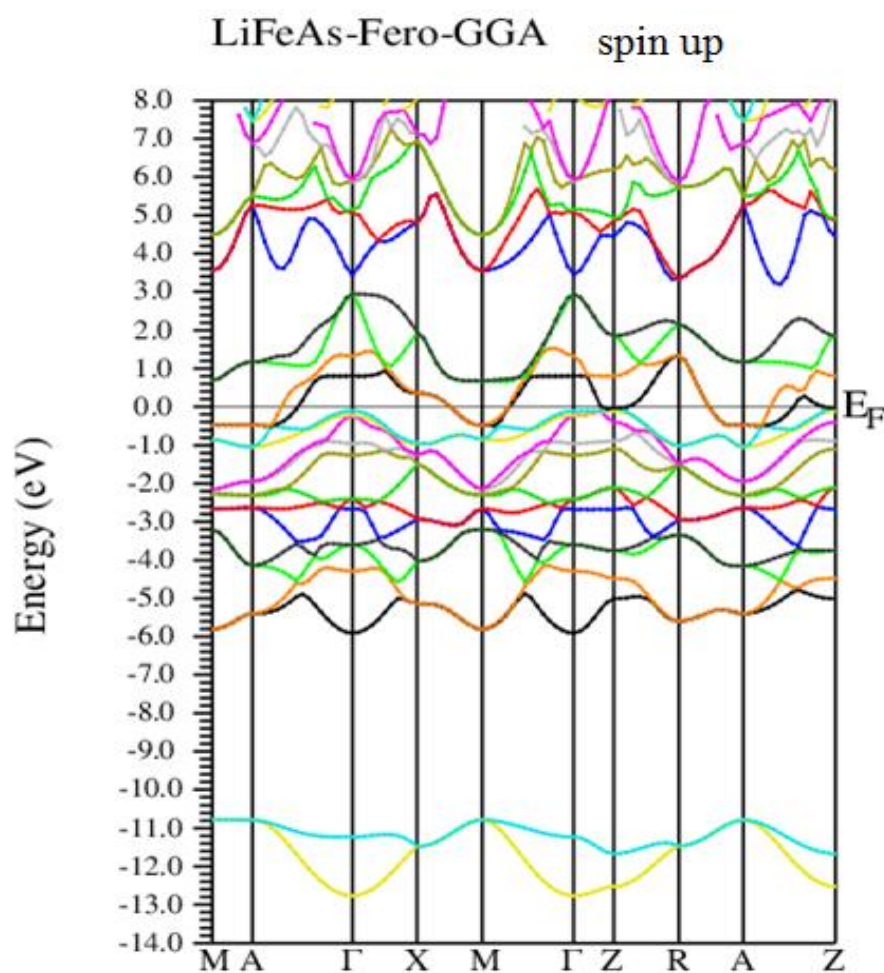


Figure III-II-2: le structure de bande de phase tetragonale de *LiFeAs*.

III-II-2-2 : Densité d'état (DOS) du ternaire $LiFeAs$:

Pour étudier l'effet de l'insertion du lithium sur les propriétés électroniques de l'Arséniure de Fer ($FeAs$), nous avons introduit qu'un atome de Li, 4 atomes de Fe et 4 atomes d'As dans la super cellule et calculé la structure de la bande ainsi que le DOS pour les orbitales polarisées et non polarisées.

Dans ce cas, il a été constaté que les niveaux supplémentaires avaient été introduits entre les points M et A, de sorte que l'écart est réduit et que la structure apparaît dans le DOS. L'écart de l'état normal réduit lors d'un dopage avec Li.

La structure de bande de 4 Fe 4 As 1 Li est illustrée à la figure (III-II-2) A. La comparaison de la structure de bande de 4 Fe 4 As avec celle de 4 Fe 4 As 1 Li montre que le DOS augmente également lors du dopage au Li

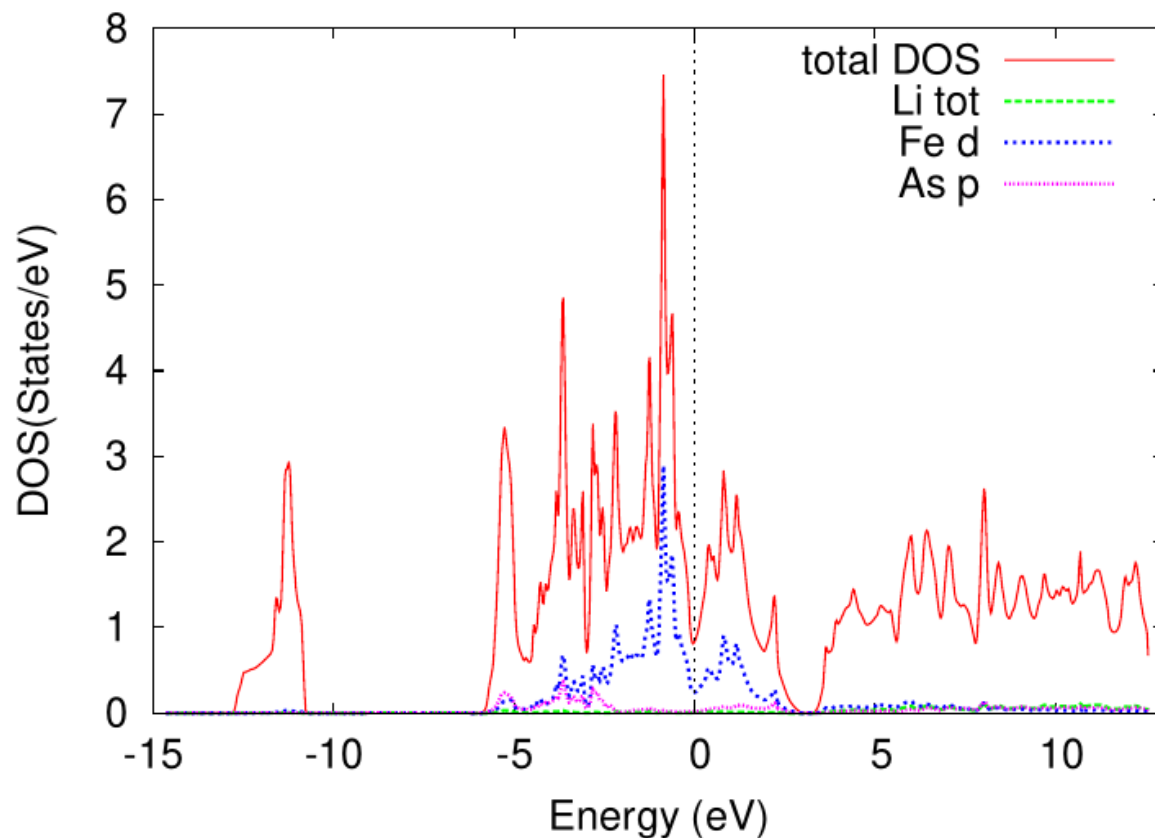


Figure III-II-3 : Densité d'état totale et partielle dans la phase tétragonale du ternaire $LiFeAs$.

III-II-3 Propriétés magnétiques du ternaire *LiFeAs* :

Pour les systèmes magnétiques, les calculs à spins polarisés sont effectués en utilisant le concept des électrons à spin-up et spin-down séparément.

Les résultats montrent que le moment magnétique calculé par les deux approximations GGA et LSDA a pour valeurs respectives $0.0073\mu_B$ et $-0.01501\mu_B$.

Ces valeurs trouvées sont en bon accord avec d'autres valeurs théoriques $0.53\mu_B$.

le tableau III-I-2 .Effet de l'insertion d'atome de lithium sur le moment magnétique de *FeAs*.

Moment magnétique de spin $\mu(\mu_B)$ des matériaux FeAs et LiFeAs				
Materiaux	Nos Calcul		Autre calcul	Experimental
	GGA	LSDA		
<i>FeAs</i>	0.623	0.567	0.62 ^[78]	0.58 ^[79]
<i>LiFeAs</i>	0.0073	-0.01501	0.53 ^[80]	-0.000

Les résultats montrent que le moment magnétique est de $0.623\mu_B$ dans Orth-FeAs et de $0.0073\mu_B$ dans Tetra LiFeAs. Ces valeurs sont en bon accord avec les données expérimentales disponibles et les études théoriques (Tableau III-II-2). Notre moment de rotation calculé pour LiFeAs est inférieur de 7% au moment expérimental, qui contient une composante orbitale.

Conclusion

Générale

Conclusion Générale

Dans ce travail, nous avons étudiés les propriétés structurales, électroniques et magnétiques des matériaux supraconducteurs FeAS et LiFeAs par l'utilisation de la méthode (ab-initio) du premier principe.

La stabilité structurale de ces matériaux est obtenue par la minimisation de l'énergie totale par l'utilisation de la théorie de la fonctionnelle de la densité et les approximations GGA et LDA pour le calcul du potentiel d'échange et corrélation

Notre étude a montré que :

L'insertion de l'atome de lithium dans la matrice FeAs a affecté les propriétés structurales, électroniques et magnétiques :

- L'insertion du lithium dans le binaire FeAs réduit les paramètres de la structure (volume).
- Nos calculs révèlent que la structure de bande et DOS du FeAS subit une modification particulièrement près du niveau de Fermi, du fait que le lithium est incorporé dans le réseau de l'Arséniure de Fer (FeAs).
- L'insertion du lithium dans l'Arséniure de Fer provoque une forte réduction du moment magnétique (effet magnétique) .
- Le ternaire LiFeAs se révèle comme un fort ferromagnétique, comme le fer (Fe).

Référence

- [1] Onnes, H. Kamerlingh, " The Superconductivity of Mercury " Comm. Phys. Lab. Univ. Leiden, Nos. 122 and 124, 1911.
- [2] J. Bobroff, La Science au présent, Encyclopaedia Universalis, 2004.
- [3] H. Hosono. J. Phys. Soc. Jpn. The Physical Society of Japan. (2008)
- [4] Y. Kamihara, T. Watanabe, M; Hirano, and H. Hosono. *Journal of the American Chemical Society*, 130(11) : 3296–3297. (2008).
- [5] J. Paglione , and R.L. Greene, *Nature Physics*. (2010).
- [6] K. Ishida, Y. Nakai, and H. Hosono et al en 2009. A Progress Report. *Journal of the Physical Society of Japan*, 78 :062001. (2009)
- [7] J. Dai, Q. Si, J.-X. Zhu, and E. Abrahams .Proceedings of the *National Academy of Sciences*, 106 : 41180. (2009).
- [8] Kamihara Y et al: J. Am. Chem. Soc. Vol. 130 (2008), p.3296
- [9] Igor I. Mazin: Nature, vol. 464 (2010), p.183
- [10] Sadovskii M. V. (2008). *Physics-Uspekhi*. 51, 1201–1227.
- [11] L. Chauvière. Thèse. Université Paris Diderot. Date de soutenance 27 octobre 2011.
- [12] M.D. Lumsden and A.D. Christianson. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 22 :203203. (2010).
- [13] G. Hägg, Z. Krist. 68 (1928) 470: Z. Krist. 71 (1929) 134: Nova Acta Regiae Soc. Sci. Upsaliensis Ser. IV 7 (1929) N ° 1.
- [14] K. E. Fylking, Ark. Kemi, Mineral. Geol. B11 (1935) N ° 48.
- [15] K. Selte et A. Kjekshus, Acta Chem. Scand. 23 (1969) 2047.
- [16] K. Selte, A. Kjekshus et F. Andresen, Acta. Chem. Scand. 26 (1972) 3101.
- [17] R. D. Heyding et L. D. Calvert, Can. J. Chem. 35 (1957) 449.
- [18] R. Mahesh, M. Rajagopalan et B. Palanivel, «Effet dopant sur la structure de bande électronique et les propriétés magnétiques de MFeAs (M = Li, Na) », *International Journal of Computational Science et ingénierie des matériaux*, vol. 4, non. 1, p. 1550005, 2015.

Référence

- [19] I. R. Shein et A. L. Ivanovskii, «Propriétés élastiques de laFeAsO, SrFe₂As₂ et LiFeAs polycristallins de base phases pour les nouveaux supraconducteurs FeAs », Physique technique Lettres, vol. 35, non. 10, pages 961 à 963, 2009.
- [20] Pr . A .Brlayachi .Matériaux supraconducteurs.UNV Mohmaed V .Faculté des SC . Rabat
- [21] H.Mathieu, Physique des semi-conducteurs et des composants électroniques,Masson, Paris, 1996
- [22] P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. 136, B864(1964).
- [23] Ludwig Boltzmann, Leçons sur la théorie des gaz, Gauthier- Villars, 1902-1905 (Réédition Jacques Gabay(1987).
- [24] R. Brendel, D. Bormann, J. Appl. Phys., vol. 71, p. 1, (1992).
- [25] M. Born and J. R. Oppenheimer, Ann. Phys. 87, 457 (1927).
- [26] D. R. Hartree. Proc. Cambridge Phil. Soc. Math. Phys. Sci., 24 : 89 426,(1928).
- [27] V. Fock, Z. Phys. 61, 126 (1930); 62, 795 (1930).
- [28] N.Richard, CEA/DAM-Direction Ile de France (2002).
- [29] L. H. Thomas. Proc.Cambridge Phil. Roy. Soc. 23, 542 (1927).
- [30] E. Fermi. Rend.Accad.Naz.Lincei. 6, 602 (1927).
- [31] P. A. M. Dirac, Proc. Cambridge Phil. Roy. Soc. 26:376-385, (1930).
- [32] W. Heisenberg, *Z. Physik* **43**, 172 (1927).
- [33] Hohenberg and W. Kohn. Phys. Rev. B, 136 :864-870, (1994).
- [34] L. J. Sham and W. Kohn. Phys. Rev. 145, 561 (1965).
- [35] R.M. Ceperly and B.J.Provincia, Plenum, New York (1985).
- [36] J. C. Slater, Phys. Rev. 81, 385 (1951).

Référence

- [37] U. Van Barth and L. Hedin, J. Phys. C 5, 1629 (1972).
- [38] S.H. Vosko, L. Wilk and M. Nusair, Can. J. Phys. 58 (1980) 1200.
- [39] J.P. Perdew and A. Zunger, Phys. Rev. B 23 (1981) 5048.
- [40] D.M. Ceperley and B.J. Alder, Phys. Rev. Lett. 45 (1980) 566.
- [41] J. P. Perdew, Phys. Rev. Lett. 55, 1665 (1985).
- [42] Rémi Arras, Structure électronique au voisinage des défauts de la magnétite et des interfaces Fe₃O₄/MgO(001), thèse doctorat, université de Toulouse(2010).
- [43] W. Zhigang and R. E. Cohen. Phys. Rev. B 73, 235116 (2006).
- [44] Y. Wang and J. P. Perdew, Phys. Rev. B. 45, p 13298 (1992).
- [45] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhoft, Phys. Rev. Lett. 77, p 3865 (1996).
- [46] P. M. Marcus, Int. J. Quant. Chem. Symp. 1, 567(1967).
- [47] N. Elyashar and D.D. Koelling, Phys. Rev. B. 13, 5362 (1976).
- [48] J. C. Slater, Phys. Rev. 51, 846 (1937).
- [49] D. D. Koelling and G. O. Abrman, J. Phys. F 5, 2041 (1975).
- [50] O. k. Andersen, Phys. Rev. B 12, 3060 (1975}.
- [51] D.J Singh, Planes waves, pseudo potential and the LAPW method, Washinton (1994).
- [52] N.E. Christensen and I. Gorczyca, Phys. Rev. B 50, 4397 (1994).
- [53] K. Kim, W. R. L. Lambrecht, and B. Segall, Phys. Rev. B 53, 16 310 (1996).
- [54] R. Andre, J. Cibert, L.S. Dang, J. Zeman and M. Zigone, Phys. Rev. B 53, 6951 (1996)
- [55] P. Rodriguez-Hernandez, M. Gonzalez-Diaz, and A. Munoz, Phys. Rev. B 20, 14707 (1995)
- [56] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka, and J. Luitz, An augmented plane wave plus local orbitals program for calculating crystal properties, Vienna University of Technology, Austria (2001) ISBN 3-9501031-1-2.

Référence

- [57] P. Blaha and K. Schwarz, *Hyperf. Interact.* **52**, 153 (1989)
- [58] J.P. Perdew and Y. Wang, *Phys. Rev. B* **45**, 13 244 ,(1992).
- [59] S.H. Jhi and J. Ihm, *phys.stat.sol. (b)* 191, 387 (1995).
- [60] H. J .Monkhorst and J . D. Pack, *Phys. Rev. B* **13**, 5188 (1976)
- [61] F.D. Murnaghan, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 30 ,5390, (1944)
- [62] C. Stampft, C.G. Van de Walle, *Phys. Rev. B* 59 ,5529,(1999).
- [63] M.B. Kanoun, A.E. Merad, J. Cibert, H. Aourag, *Solid-State Electron.* 48
1601et 1606, (2004).
- [64] Kwiseon Kim, Walter R.L. Lambrecht, Benjamin Segall, *Phys. Rev. B* **5** 16316,(1996)
- [65] Phys.-Techn. Institute UrBr Russian Ac. Sci.,. 426001, Izhevsk, Kirova str., 132, RUSSIA
- [66] F. D. Murnaghan, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 30, 5390 (1944).
- [67] Dobysheva Lyudmila V andArzhnikov Anatoly K,Phy-Techn.InstitutUrBrRussianAc.Su;
426001,Izhev SK,Kirova Str., 132,Russia
- [68] M. Brahmia, B. Bennecer, and A. Hamidani, "Pressure effect on the electronic and optical properties of the FeP 2 and FeAs 2 compounds," *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 74, pp. 1336-1340, 2013.
- [69] Dobysheva Lyudmila V. a and Arzhnikov Anatoly K.b *Phys.-Techn. Institute UrBr
Russian Ac. Sci.,. 426001, Izhevsk, Kirova str., 132, RUSSIA*
- [70] E. E. Rodriguez, C. Stock, K. L. Krycka, C. F. Majkrzak, P. Zajdel, K. Kirshenbaum, N.
- [71] A. Reuss and Z. Angew, "Calculation of the yield strength of mixed crystals due to the plasticity condition for single crystals," *Journal of Applied Mathematics and Mechanics*, vol. 9, no. 1, pp. 49–58, 1929.
- [72] M. J. Pitcher, D. R. Parker, P. Adamson et al., "Structure and superconductivity of LiFeAs," *Chemical Communications*, vol. 45, p. 5918, 2008.

Référence

- [73] D. R. Parker, M. J. Pitcher, P. J. Baker et al., “Structure, antiferromagnetism and superconductivity of the layered iron arsenide NaFeAs,” *Cheminform*, no. 40, p. 2189, 2009.
- [74] Michael J. Pitcher, Dinah R. Parker, Paul Adamson, Sebastian J. C. Herkelrath, Andrew T. Boothroyd, Richard M. Ibberson, Michela Brunelli, and Simon J. Clarke, Supplementary Material (ESI) for Chemical Communications This journal is (c) The Royal Society of Chemistry 2008
- [75] X.C.Wang, Q.Q.Liu, Y.X.LV, W.B..Gao, L.X.Yang, R.C.Yu, F.Y.Li, C.Q.Jin
Solide state communication s 148(2008)538-540
- [76] Tapp J.H., Tang Z.J., Lv B., Sasmal K., Lorentz B., Chu P.C.W. and Guloy A. M., 2008, LiFeAs: An intrinsic FeAs-based superconductor with $T_c = 18$ K, *Physical Review B*, vol. 78, Article Number 060505
- [77] I.R.Shein; qndQL.Ivqnovskii. Institut of solid State Chemistry, Uralbranch of the Russian Academy of Sciences, Eekaterinburg, GPs-145, 620990, Russian
- [78] Zhengquan Hu, Weiwei Xu, Cai Chen, Yufeng Wen, and Lili Liu, *Advances in materials Sciences and Engineering*, Volume 2018, Article ID 3219685, page 9
- [79] P. Butch, S. R. Saha, J. Paglione and M. A. Green: *Phys. Rev. B* Vol. 83 (2011), 134438
- [80] Yong-Feng Li and Bang-Gui Liua, Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China Beijing National Laboratory for Condensed Matter Physics, Beijing 100190,

Résumé

Dans ce travail nous avons étudié les propriétés structurales, électroniques et magnétiques, des matériaux supraconducteurs FeAs et LiFeAs en utilisant la méthode des ondes planes augmentées linéarisées avec un potentiel total (FP-LAPW) dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) implémentée dans le code Wien2k. Le potentiel d'échange et de corrélation a été traité par différentes approximations GGA et LDA. Les résultats obtenus ont montré que ces deux matériaux sont stables dans la phase ferromagnétique (FM).

Pour les propriétés électroniques nos résultats indiquent que dans LiFeAs on assiste à l'apparition des niveaux d'énergie entre les de haute symétrie M et A.

الملخص

في هذا العمل قمنا بدراسة الخصائص الهيكلية والإلكترونية والمغناطيسية للمواد فائقة التوصيل FeAs و LiFeAs ، و ذلك باستخدام طريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطيا مع الكمون الكلي (FP-LAPW) في إطار نظرية الكثافة الوظيفية (DFT) المزودة في برنامج Wien2k. كمون التبادل والترابط عولج بتقريبات مختلفة GGA و LDA. أظهرت النتائج التي تم الحصول عليها أن هاتين المادتين مستقرة في طور المغنطيسي (FM). بالنسبة للخصائص الإلكترونية ، تشير نتائجنا إلى أنه في LiFeAs نرى ظهور مستويات الطاقة بين التماثل العالي M و A.

Abstract

In this work we have studied the structural, electronic and magnetic properties of superconducting materials FeAs and LiFeAs, using the linearized augmented plane wave method with a total potential (FP-LAPW) as part of the Functional density theory (DFT) implemented in the Wien2k code. The exchange and correlation potential was treated by different approximations GGA and LDA. The results obtained showed that these two materials are stable in the ferromagnetic phase (FM). For the electronic properties our results indicate that in LiFeAs we see the appearance of the energy levels between the high symmetry M and A.