

N° d'ordre :

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE & POPULAIRE  
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR & DE LA RECHERCHE  
SCIENTIFIQUE



UNIVERSITE DJILLALI LIABES  
FACULTE DES SCIENCES EXACTES  
SIDI BEL ABBES

# ***THESE DE DOCTORAT***

*Présentée par :*

**BENDEDOUCHE ZAHIRA**

*Spécialité : Sciences physiques*

*Option : Sciences des matériaux*

*Intitulée*

***Les calculs de premiers principes de la structure  
électronique des systèmes fortement corrélés :  
DFT+U méthode***

*Soutenue le 19/11 /2020*

*Devant le jury composé de :*

**Président : M<sup>r</sup> AMERI MOHAMMED**

*Prof. (Université de Sidi Bel-Abbès)*

**Examineurs :**

**M<sup>r</sup> BAGHDAD RACHID**

*Prof. (Université de Tiaret)*

**M<sup>r</sup> ABBAR BOUCIF**

*Prof. (Université de Sidi Bel -Abbès)*

**M<sup>me</sup> SAIDI NAWAL**

*MCA. (Université de Mostaganem)*

**M<sup>r</sup> DJERMOUNI MOSTEFA**

*MCA. (Centre Universitaire de Relizane)*

**Directeur de thèse : M<sup>r</sup> ZAOUI ALI**

*Prof. (Université de Sidi Bel-Abbès)*

**Année universitaire : 2019/2020**

## Remerciements

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

*Ce mémoire est le fruit des recherches que j'ai menées dans le laboratoire de Physique Computationnelle des Matériaux (LPCM). Il va de soit que je dois tout d'abord remercier Monsieur **ZAOUI Ali**, Professeur à la faculté des Sciences Exactes, qui m'a encadré tout au long de cette thèse. Je le remercie pour son aide scientifique, son soutien morale et pour les nombreux encouragements qu'il m'a prodiguée. Je le remercie de m'avoir fait partager ses brillantes intuitions et pour sa disponibilité permanente. Je lui exprime toutes mes reconnaissances.*

*J'adresse toute ma reconnaissance au Pr **AMERI Mohammed** de l'université de Sidi Bel Abbes qui m'a fait l'honneur de présider le jury de cette thèse.*

*Hospitalité oblige, j'exprime tout d'abord ma sincère gratitude au Docteur **SAIDI Nawal** de l'université de Mostaganem, Mr **BEGHDAD Rachid** professeur à l'université de TIARET, Mr **DJERMOUNI Mostefa** maitre de conférence à l'université de RELIZANE, sans oublier Mr **B.ABBAR** professeur à l'université de SIDI BEL ABBES, qui ont bien voulu être examinateurs et m'ont fait l'honneur de participer au jury.*

*Je tiens à remercier tous les membres du laboratoire **LPCM** pour leur aide, leur présence et soutien tout au long de ma thèse.*

*Je veux également adresser mes remerciements à chaque membre de ma famille de m'avoir encouragé, soutenu, cru en mes capacités et d'être de tout temps à mes côtés le long de ces années d'études.*

*Je témoigne enfin toute ma reconnaissance à tous ceux qui ont participé de près ou de loin à la réalisation de ce travail.*

*A la mémoire de mon père,*

*A ma très chère mère,*

*A mon époux,*

*A mes enfants,*

*A tous ceux qui me sont chers,...*

**Abstract :**

In this work, electronic structure of the recently synthesized compounds  $\text{La}_3\text{T}_4\text{As}_4\text{O}_2$  ( $T=\text{Ni}, \text{Cu}$ ) are studied using the *ab-initio* APW+*lo* method. A careful analysis of band structures and Fermi surfaces via the Local Density Approximation (LDA), the Generalized Gradient Approximation (GGA) and with the on-site Hubbard  $U_{\text{eff}}$  parameter (LDA/GGA+U) was performed. Calculations show that the GGA perfectly reproduces the ground state properties such as lattice constants, internal parameters, interatomic distances, angles, band structures and Fermi surfaces. The relationship between the "1111" and "122" structure types and "3442" structure is indicated and discussed. The GGA calculations show that the lattice constants ( $a_0$  and  $c_0$ ) satisfy the inter-growth conditions of the "3442" structure. We found a topological similarity between the Fermi surfaces of Ni-3442 and Ni-1111 systems which respect the five band model.

**Keywords:**

Pnictide oxides systems ; the new superconducting pnictide; *ab initio*, FP-LAPW+*lo*.

**Résumé**

Dans ce travail, la structure électronique des composés récemment synthétisés  $\text{La}_3\text{T}_4\text{As}_4\text{O}_2$  ( $T = \text{Ni}, \text{Cu}$ ) est étudiée en utilisant la méthode *ab-initio* APW + *lo*. Une analyse minutieuse des structures des bandes et des surfaces de Fermi via l'approximation de la densité locale (LDA), l'approximation du gradient généralisé (GGA) et avec le paramètre Hubbard  $U_{\text{eff}}$  sur site (LDA / GGA+U) a été réalisée. Les calculs montrent que le GGA reproduit parfaitement les propriétés de l'état fondamental telles que les constantes de réseau, les paramètres internes, les distances interatomiques, les angles, les structures de bande et les surfaces de Fermi. La relation entre les types de structure «1111» et «122» et la structure «3442» est indiquée et discutée. Les calculs GGA montrent que les constantes de réseau ( $a_0$  et  $c_0$ ) satisfont aux conditions d'intercroissance de la structure «3442». Nous avons trouvé une similitude topologique entre les surfaces de Fermi des systèmes Ni-3442 et Ni-1111 qui respectent le modèle à cinq bandes.

**Mots clés:**

Les systèmes oxypnictures ; les nouveaux pnictures supraconducteurs ; méthode *ab initio*, FP-LAPW+*lo*.

**ملخص**

في هذا العمل ، تتم دراسة التركيب الإلكتروني للمركبات التي تم تصنيعها مؤخرًا  $\text{La}_3\text{T}_4\text{As}_4\text{O}_2$  ( $T = \text{Ni}, \text{Cu}$ ) باستخدام طريقة *ab-initio* APW + *lo*. تم إجراء تحليل دقيق لهيكل الفرقة وأسطح فيرمي (Fermi) عبر تقريب الكثافة المحلية (LDA) وتقريب التدرج المعمم (GGA) ومع المعلمة Hubbard  $U_{\text{eff}}$  في الموقع (LDA / GGA+U). تظهر الحسابات أن GGA تستنسخ خصائص حالة الأرض تمامًا ، مثل ثوابت الشبكة ، والمعلمات الداخلية ، والمسافات بين الدول ، والزوايا ، وهيكل النطاق ، وأسطح فيرمي. تتم الإشارة إلى العلاقة بين أنواع البنية "1111" و "122" وهيكل "3442" ومناقشتها. توضح حسابات GGA أن ثوابت الشبكة ( $a_0$  و  $c_0$ ) تفي بشروط النمو البيني للهيكل "3442". لقد وجدنا تشابهًا طوبولوجيًا بين أسطح فيرمي لأنظمة Ni-1111 و Ni-3442 التي تحترم نموذج النطاق الخمسة.

**كلمات مفتاحية:**

أنظمة Oxypnicture ؛ الموصلات الكهربائية الفائقة الجديدة ؛ طريقة FP-LAPW + *lo*.

# Table des matières

Introduction générale .....	<b>01</b>
Bibliographie .....	07
<b>CHAPITRE 1 : Généralités</b>	
I.1.Introduction.....	09
I.2. Généralités sur les métaux de transition .....	10
I.2.1. Définition .....	10
I.2.2. Propriétés .....	10
I.3. Généralités sur les terres rares .....	12
I.3.1. Les lanthanides.....	13
I.3.1.1. Configuration électronique .....	13
I.3.1.2. Rayon ionique .....	14
I.3.1.3. État d'oxydation.....	14
I.3.1.4. Le lanthane .....	14
I.4. Quelques notions sur la supraconductivité.....	15
I.4.1. Phénomène de la supraconductivité.....	15
I.4.2. Bref historique .....	16
I.4.3. Comportement magnétiques des supraconducteurs .....	19
I.4.3.1. Diamagnétisme parfait( ou effet Messner) .....	19
I.4.3.2. Les longueurs caractéristiques .....	20
I.4.3.2.1. <i>Profondeur de pénétration</i> .....	20
I.4.3.2.2. <i>La longueur de cohérence</i> $\xi$ , .....	20
I.4.4. Types de Supraconducteurs .....	24
I.4.4.1. Supraconducteurs de type I.....	24
I.4.4.2. Supraconducteurs type II .....	24
I.4.5. Explication théorique du phénomène de la supraconductivité .....	25
I.4.5.1. Fondement de la théorie BCS .....	25
I.4.5.2. Chaleur spécifique .....	28
I.5. Les supraconducteurs non conventionnels.....	29

I.5.1. Les cuprates .....	29
I.5.2. Les pnictures .....	30
I.5.2.1. Description structurale .....	32
I.5.2.2. Propriétés générales des pnictures à base de Fer .....	35
I.5.2.3. Propriétés générales des pnictures à base de Nickel .....	36
I.6. La supraconductivité et ses applications .....	40
Bibliographie .....	42

## CHAPITRE II : Concepts de base du calcul *ab-initio*

II.1. Introduction .....	48
II.2. L'équation de Schrodinger .....	49
II.3. Approximation de Born-Oppenheimer .....	50
II.4. Approximation de Hartree (électron libre) .....	50
II.5. Approximation de Hartree- Fock.....	51
II.5.1. La corrélation.....	53
II.6. Théorie de fonctionnelle de la densité (DFT).....	53
II.6.1. Théorèmes de Hohenberg et Kohn .....	54
II.6.2. Approche de Kohn-Sham (1965).....	57
II.6.2.1. Trous d'échange et de corrélation .....	59
II.6.2.2. Equations indépendantes de Kohn et sham .....	61
II.6.3. La fonctionnelle d'échange et de corrélation.....	61
II.6.3.1 L'approximation de la densité locale ( LDA).....	62
II.6.3.2 L'approximation du gradient généralisé (GGA) .....	64
II.6.3.3 Limites de la méthode DFT apparition de la méthode DFT+U.....	64
II.6.3.4 Fondements de la méthode DFT+U.....	65
II.7. Résolution des équations de Kohn-Sham (procédure de calcul) .....	67
II.8. La méthode FP-LAPW .....	70
II.8.1. La méthode des ondes planes augmentées (APW).....	70
II.8.2. Principe de la méthode LAPW .....	72
II.8.2.1. Les rôles des énergies de linéarisation ( $E_l$ ).....	74
II.8.2.2. Développement en orbitales locales .....	74
II.8.3. La méthode LAPW+LO .....	75
II.8.4. La méthode APW+lo .....	75

II.8.5. Concept de la méthode FP-LAPW .....	76
Bibliographie .....	79

### CHAPITRE III : Résultats & Discussions

III.1. Introduction .....	82
III.2. Détails de calculs.....	83

#### **Partie A : Etude de la structure électronique des composés LaTAsO (T= Ni, Cu) de type 1111**

A.I. Introduction .....	86
A.2. Propriétés structurales .....	87
A.3. Propriétés électroniques .....	92
A.3.1. Les densités d'états totales DOS .....	92
A.3.2. Structures de bandes et surfaces de Fermi.....	94
A.3.3. Densité de charge .....	99

#### **Partie B : Etude de la structure électronique des composés LaT<sub>2</sub>As<sub>2</sub> (T= Ni, Cu) de type 122**

B.1. Introduction .....	100
B.2. Propriétés structurales .....	101
B.3. Les propriétés électroniques .....	105
B.3.1. Les densités d'états totales et partiels (DOS).....	105
B.3.2. Structures de bandes et surfaces de Fermi.....	107
B.3.3. Densité de charge.....	<b>112</b>

#### **Partie C : Etude de la structure électronique des composés La<sub>3</sub>T<sub>4</sub>As<sub>4</sub>O<sub>2</sub> (T=Ni, Cu) de type 3442**

C.1. Introduction .....	113
C.2. Propriétés structurales.....	114
C.3. Les propriétés électroniques .....	119
C.3.1. Les densités d'états totales et partielles (DOS) .....	119
C.3.2. Structures de bandes et surfaces de ferm.....	122
C.3.3. Densité de charge.....	126

**Partie D : Etude comparative entre la structure électronique des composés  
1111, 122 et celle des nouveaux composés  
 $\text{La}_3\text{T}_4\text{As}_4\text{O}_2$  (T=Ni, Cu) de type 3442**

D.1. Propriétés structurales .....	128
D.2. Propriétés électroniques .....	131
D-2-1. Les densités d'états totales (DOS).....	131
D.2.2. Les densités d'états partielles .....	132
D.2.3. Structures des bandes et surfaces de Fermi .....	133
Bibliographie .....	136
<b>Conclusion générale.....</b>	<b>140</b>



# Liste des figures

## CHAPITRE I. Généralités

<b>Figure I.1 :</b> Illustration des deux propriétés caractéristiques de la supraconductivité.....	16
<b>Figure I.2 :</b> Evolution des températures critiques depuis le début du siècle dernier .....	18
<b>Figure I.3 :</b> Comportement d'un supraconducteur et d'un conducteur parfait sous champ magnétique en fonction de la température .....	20
<b>Figure I.4 :</b> Représentation schématique de la surface critique	
<b>Figure I.5 :</b> Aimantation en fonction du champ appliqué. Supraconducteur de type I.....	23
<b>Figure I.6 :</b> Aimantation en fonction du champ appliqué. Supraconducteurs de type II...23	
<b>Figure I.7 :</b> Illustration du flux de champ magnétique appliqué dans un supraconducteur de type II dans les trois régions :(a) Etat supraconducteur (Etat Messner) ; (b) Etat mixte ; (c) Etat norma .....	24
<b>Figure I.8 :</b> Vortex dans un supraconducteur .....	24
<b>Figure I.9 :</b> Déformation du réseau lié a la présence d'un électro .....	26
<b>Figure I.10:</b> Schéma de la formation d'une paire de Cooper par l'intermédiaire des déformations du réseau... ..	26
<b>Figure I.11:</b> Dispersion schématique dans un métal normal (courbe grise) et dans un supraconducteur (courbe rouge) montrant l'ouverture d'un gap de symétrie isotrope.....	27
<b>Figure I.12:</b> Variations schématiques du gap et de la chaleur spécifique en fonction de la température dans la théorie BCS.....	28
<b>Figure I.13:</b> Tableau périodique des éléments sur lequel sont montrés les pnictogènes et les métaux de transition.....	31
<b>Figure I.14:</b> Cinq types de structures cristallines des matériaux pnictures à base de Fe. 32	
<b>Figure I.15:</b> Structure cristalline des composés $LnMOPn$ ( $M$ ou $T=$ Mn, Fe, Co, Ni, Cu ; $Pn=$ P, As ; $Ln=$ lanthanides.....	33
<b>Figure I.16:</b> Les structures cristallines qui contiennent les plans $Ni_2X_2$ présents dans les structures cristallines de type [a) PbO, b) $Cu_2Sb$ , c) $ZrCuSiAs$ , d) $ThCr_2Si_2$ , e) $Pr_3Cu_4P_4O_{20}$ , f) $U_3Ni_4Si_4$ ,g) $YNi_2B_2C$ .....	37

## CHAPITRE II. Concepts de base du calcul ab initio

<b>Figure II.1 :</b> Premier théorème de Hohenberg et Kohn.....	56
<b>Figure II.2 :</b> Second théorème de Hohenberg et Kohn.....	56
<b>Figure II.3 :</b> (a) : Système réel constitué de plusieurs électrons en interaction mutuelle; (b): Système fictif de fermions indépendants de même énergie et de même densité électronique que le système réel.....	57
<b>Figure II.4 :</b> Passage d'un problème à N électrons en interaction à un problème à N électrons indépendants.....	58
<b>Figure II.5 :</b> Représentation schématique de l'effet de l'échange (a) et de la corrélation (b).60	
<b>Figure II.6 :</b> Forme du trou d'échange et corrélation (a) et son approximation locale (b) ....	60
<b>Figure II.7 :</b> Schéma itératif de la procédure auto cohérente destinée à résoudre les équations de Kohn-Sham .....	69

<b>Figure II.8 :</b> Potentiel « Muffin-Tin » (MT).....	70
<b>Figure II.9 :</b> L'organigramme de la méthode FP-LAPW (code WIEN2K).....	78

### CHAPITRE III. Résultats & discussions

<b>Figure III.1 :</b> Structures cristallines des composés $LaTAsO$ ( $T=Ni, Cu$ ) de type 1111 (groupe d'espace $P4/nmm$ ).....	87
<b>Figure III.2 :</b> Variation de l'énergie totale en fonction du volume et $c/a$ pour le composé $LaNiAsO$ obtenus pour les quatre approximations : LDA, LDA+U, GGA, GGA+U. $U= eV$ .....	88
<b>Figure III.3 :</b> Variation de l'énergie totale en fonction du volume et $c/a$ pour le composé $LaCuAsO$ obtenus pour les quatre approximations : LDA, LDA+U, GGA, GGA+U. $U= 6 eV$ .....	89
<b>Figure III.4 :</b> Présentation schématique des angles dans la structure $LaTAsO$ de type 1111 ( $T= Ni$ ).....	90
<b>Figure III.5 :</b> Densités d'états totales des composés $LaTAsO$ déterminées par les quatre approches. (a) $T=Ni$ , (b) $T=Cu$ .....	92
<b>Figure III.6 :</b> Densité d'états partielles des composés $LaTAsO$ déterminées par l'approximation GGA. (a) $T=Ni$ , (b) $T=Cu$ .....	93
<b>Figure III.7 :</b> Densité d'états du composé $LaTAsO$ obtenue par GGA. (b) $T= Ni$ .....	94
<b>Figure III.8 :</b> Zone de Brillouin du système tetragonale montrant les points de haute symétrie.....	94
<b>Figure III.9 :</b> Structures de bandes et surfaces de fermi du composé $LaNiAsO$ calculées en utilisant les quatre approches : LDA, GGA, LSDA+U et GGA+U . $U=6 eV$ .....	95
<b>Figure III.10 :</b> Structures de bandes et surfaces de fermi du composé $LaCuAsO$ calculées en utilisant les quatre approches : LDA, GGA, L(S)DA+U et GGA+U . $U=6 eV$ .....	96
<b>Figure III.11 :</b> Structure de bande avec caractère du composé $LaNiAsO$ .....	97
<b>Figure III.12 :</b> Structure de bande calculée par GGA. (a) $LaNiAsO$ (nos calculs); (b) $LaONiP$ .....	98
<b>Figure III.13 :</b> Surface de Fermi obtenu par GGA. (c) $LaNiAsO$ (nos calculs) ; (d) $LaONiP$ .....	98
<b>Figure III.14 :</b> Densité de charge des deux composés $LaTAsO$ ( $T=Ni, Cu$ ) dans le plan (110).....	99
<b>Figure III.15 :</b> Structure cristalline des composés $LaT_2As_2$ ( $T=Ni, Cu$ ) de type 122 (groupe d'espace $I4/mmm$ ).....	102
<b>Figure III.16 :</b> Variation de l'énergie totale en fonction du volume et $c/a$ pour les composés $LaT_2As_2$ ( $T=Ni$ à gauche, $T= Cu$ à droite) obtenus par les quatre approximations : LDA, LDA+U, GGA, GGA+U. $U= 6 eV$ .....	103
<b>Figure III.17 :</b> Présentation schématique des angles dans les structures de type 122 ( $T= Ni, Cu$ ).....	104
<b>Figure III.18 :</b> Densités d'états totales des composés $LaT_2As_2$ déterminées par les quatre approches : (a) $T=Ni$ , (b) $T=Cu$ .....	106

<b>Figure III.19</b> : Densités d'états partielles des composés $LaT_2As_2$ déterminées par l'approche GGA, (a) $T=Ni$ , (b) $T=Cu$ .....	107
<b>Figure III.20</b> : Zone de Brillouin du système tetragonale ( $I4/mmm$ ) montrant les points de haute symétrie.....	107
<b>Figure III.21</b> : Structures de bandes et surfaces de Fermi du composé $LaNi_2As_2$ calculées en utilisant les quatre approches : LDA/GGA (+U), $U=6$ eV.....	109
<b>Figure III.22</b> : Structure de bande et surface de Fermi calculée par LDA. (a) Notre calcul : $LaNi_2As_2$ ; (b) calcul de la référence <sup>[66]</sup> : $LaNi_2P_2$ .....	110
<b>Figure III.23</b> : Structures de bandes et surfaces de Fermi du composé $LaCu_2As_2$ calculées en utilisant les quatre approches : LDA/GGA (+U), $U=6$ eV.....	111
<b>Figure III.24</b> : Densité de charge des deux composés $LaT_2As_2$ ( $T=Ni, Cu$ ) dans le plan (010).....	112
<b>Figure III.25</b> : Structures cristallines des composés $Ln_3T_4Pn_4O_2$ ( $T= Ni, Cu$ ) de type 3442 (groupe d'espace $I4/mmm$ ).....	114
<b>Figure III.26</b> : Variation de l'énergie totale en fonction du volume et c/a pour les composés $La_3T_4As_4O_2$ ( $T=Ni, Cu$ ) obtenus pour les quatre approximations, LDA/GGA+(U) : $U=6$ eV.....	116
<b>Figure III.27</b> : Représentation schématique des angles dans les structures de type 3442 ( $T=Ni/Cu$ ).....	118
<b>Figure III.28</b> : Densités d'états totales des composés $La_3As_4T_4O_2$ déterminées par les quatre approches : (a) $T=Ni$ , (b) $T=Cu$ .....	120
<b>Figure III.29</b> : Densités d'états totales et partielles du composé $La_3Ni_4P_4O_2$ obtenue par la fonctionnelle GGA .....	120
<b>Figure III.30</b> : Densités partielles du composé $La_3Ni_4As_4O_2$ obtenus par la fonctionnelle GGA.....	121
<b>Figure III.31</b> : Densités d'états partielles des composés $La_3T_4As_4O_2$ déterminées par l'approche GGA, (a) $T=Ni$ , (b) $T=Cu$ .....	121
<b>Figure III.32</b> : Zone de Brillouin de la structure tetragonale centré $I4/mmm$ montrant les points de haute symétrie .....	122
<b>Figure III.33</b> : Structures de bandes et surfaces de Fermi du composé $La_3Ni_4As_4O_2$ calculées en utilisant les quatre approches : LDA/GGA (+U), $U=6$ eV .....	123
<b>Figure III.34</b> : Structures de bandes et surfaces de Fermi du composé $La_3Ni_4As_4O_2$ calculées en utilisant les quatre approches : LDA/GGA (+U), $U=6$ eV .....	123
<b>Figure III.35</b> : Structure de bandes du composé $La_3Ni_4P_4O_2$ obtenu par GGA I. R. Shein (2009) .....	124
<b>Figure III.36</b> : Structure de bandes avec caractère du composé $La_3Ni_4As_4O_2$ obtenu par GGA.....	125
<b>Figure III.37</b> : Densité de charge des deux composés $La_3T_4As_4O_2$ ( $T=Ni, Cu$ ) dans le plan (010).....	127
<b>Figure III.38</b> : (1) Structures cristallines obtenues par diffraction des rayons X par K. Wang and <i>al.</i> <sup>[6]</sup> , (2) structure des trois composés étudiées obtenus par nos calculs .....	128
<b>Figure III.39</b> : Présentation schématique des angles dans les trois types de structure étudiés 1111, 122 et 3442.....	130
<b>Figure III.40</b> : Densités d'états totales des trois composés 1111, 122, 3442 obtenues par les quatre approches .....	131
<b>Figure III.41</b> : Densités d'états totales de tous les composés étudiés obtenues par l'approche GGA-PBE.....	131
<b>Figure III.42</b> : Densités d'états (DOS) des composés $La_3T_4As_4O_2$ ( $T=Ni, Cu$ ) et de leurs composés constitutifs 1111 et 122 calculées par l'approche GGA-PBE.....	132

**Figure III.43** : Structures de bandes des composés 3442, 1111 et 122 à base de Ni et Cu avec les surfaces de Fermi correspondantes obtenues par l'approche GGA.....133

**Figure III.44** : Comparaison entre les surfaces de Fermi des quatre composés approches GGA **(a)** LaNiAsO, **(b)** La<sub>3</sub>Ni<sub>4</sub>As<sub>4</sub>O<sub>2</sub>, **(c)** LaCuAsO et **(d)** La<sub>3</sub>Cu<sub>4</sub>As<sub>4</sub>O<sub>2</sub> .....134

# Liste des tableaux

## CHAPITRE I. Généralités

<b>Tableau 1.1</b> : les différentes familles dans le tableau périodique .....	11
<b>Tableau 1.2</b> : Les éléments terres rares.....	13
<b>Tableau 1.3</b> : Configuration électronique des lanthanides .....	14

## CHAPITRE III. Résultats & discussions

<b>Tableau III.1</b> : Les différents paramètres d'entrée de nos calculs.....	84
<b>Tableau III.2</b> : Les paramètres structuraux et les modules de compressibilité des composés $\text{LaTAsO}$ ( $T=\text{Ni, Cu}$ ) calculés par les quatre approches : LDA/GGA(+ $U$ ), $U=6$ eV.....	90
<b>Tableau III.3</b> : Distances interatomiques ( $\text{\AA}$ ) et angles ( $^\circ$ ) dans la structure $\text{LaTAsO}$ ( $T=\text{Ni,Cu}$ ) calculés par les quatre différentes approches.....	91
<b>Tableau III.4</b> : Les paramètres structuraux et les modules de compressibilité des composés $\text{LaT}_2\text{As}_2$ ( $T=\text{Ni, Cu}$ ) calculés par les quatre approches : LDA/GGA(+ $U$ ), $U=6$ eV.....	104
<b>Tableau III.5</b> : Distances interatomiques ( $\text{\AA}$ ) et angles ( $^\circ$ ) dans la structure $\text{LaT}_2\text{As}_2$ ( $T=\text{Ni, Cu}$ ) calculés par les quatre différentes approches.....	104
<b>Tableau III.6</b> : Les paramètres structuraux et les modules de compressibilité des composés $\text{La}_3\text{T}_4\text{As}_4\text{O}_2$ ( $T=\text{Ni, Cu}$ ) calculés par les quatre approches : LDA/GGA(+ $U$ ), $U=6$ eV.....	117
<b>Tableau III.7</b> : Distances interatomiques $d(\text{\AA})$ et angles ( $^\circ$ ) des structures $\text{La}_3\text{As}_4\text{T}_4\text{O}_2$ ( $T= \text{Ni, Cu}$ ) calculées par les quatre approches.....	118
<b>Tableau III.8</b> : Etude comparative entre les paramètres de réseaux des trois systèmes.....	129
<b>Tableau III.9</b> : Etude comparative entre les distances interatomiques et les angles des trois systèmes.....	130

## Introduction générale

Le domaine de la recherche de nouveaux matériaux et de leurs propriétés physiques ou chimiques devient aujourd'hui un enjeu majeur de l'industrie. Ces matériaux font l'objet de plusieurs études expérimentales et théoriques. Pour bien interpréter les résultats de ces études et comprendre l'origine microscopique des différentes propriétés physiques, il est indispensable de faire appel aux simulations grâce à l'évolution des techniques numériques et à la performance des nouveaux ordinateurs.

En effet, Les simulations quantiques permettent aujourd'hui d'explorer un grand nombre de propriétés microscopiques et macroscopiques de la matière telles que : la supraconductivité, le magnétisme, les propriétés mécaniques, thermodynamiques, électroniques et structurales, ...etc. Moyennant certaines approximations pratiques, la modélisation permet de prédire, uniquement par calcul *ab-initio* (ou du premier-principes), des systèmes de plus en plus larges avec des précisions croissantes et de proposer à priori de nouveaux matériaux possédant des propriétés optimisées. À l'origine, on parle de méthodes *ab-initio* puisqu'elles sont basées simplement sur les équations de la mécanique quantique et non sur des modèles empiriques et des constantes expérimentales. La comparaison des résultats obtenus avec les expériences disponibles permet de valider la pertinence des approches théoriques dont les simulations ne sont que des mises en œuvre numérique. L'objectif des études *ab-initio* est donc triple : aider à comprendre les données expérimentales, servir de guide pour l'expérimentation et faire des prédictions pour des nouveaux matériaux. Les seules difficultés pouvant être soulevées concernant ces approches quantiques sont d'un côté leur coût informatique et d'un autre celles liées au choix approprié des approximations à mettre en œuvre ainsi qu'à celles de la base des fonctions d'essai à appliquer : des choix qui dépendent entièrement de la nature des problèmes à résoudre.

Dans certains matériaux, les interactions entre les électrons (dues à la répulsion coulombienne) sont très importantes et peuvent donner lieu à des propriétés physiques remarquables. L'intérêt porté à ce type de matériau a ouvert une nouvelle branche de la physique du solide : *la physique des systèmes fortement corrélés*. Ces systèmes regroupent plusieurs familles de composés : les oxydes de cuivre (ou cuprates), les fermions lourds, les

cobaltites ou encore les manganites et les pnictures de fer. De nombreuses propriétés physiques très intéressantes ont été découvertes dans ces matériaux à fortes corrélations électroniques telle que la supraconductivité à haute température critique, la magnétorésistance géante...etc.

La supraconductivité est un phénomène qui a été observé pour la première fois par Kamerlingh Onnes en 1911 <sup>[1]</sup>. Il a été découvert tout d'abord dans les métaux simples, puis observé dans les alliages métalliques. Ce phénomène a peu à peu révélé sa présence dans des matériaux ternaires et quaternaires complexes aux caractéristiques très variées (composés organiques, oxydes métalliques... etc). La compréhension et la maîtrise des principes de la supraconductivité est à l'origine de nombreuses applications. L'absence de toute résistance du matériau supraconducteur d'une bobine électrique permet plus particulièrement de générer des champs magnétiques très intenses (plusieurs teslas). L'Imagerie par Résonance Magnétique (IRM), qui a révolutionné le diagnostic médical et la compréhension du cerveau, nécessite des champs magnétiques intenses qui peuvent être obtenus grâce à la maîtrise de ce phénomène; les transports, les télécommunications, l'électronique, l'informatique, peuvent également exploiter ses propriétés.

Aujourd'hui, l'un des problèmes majeurs de la physique moderne est la recherche de matériaux supraconducteurs de haute température critique et la compréhension du ou des mécanismes qui les contrôlent. La clé de la supraconductivité à haute température critique ( $HT_C$ ) a longtemps été d'avoir un système avec une seule bande active  $d_x^2 - y^2$  présentant de fortes corrélations électroniques ainsi qu'une forte interaction antiferromagnétique (comme c'est le cas des cuprates). Cependant, la découverte en 2008 de la supraconductivité  $HT_C$  dans des systèmes multi-bandes et fortement corrélés à base de fer, par l'équipe du japonais Hideo Hosono <sup>[2]</sup>, a montré qu'il existe d'autres voies possibles pour trouver des matériaux supraconducteurs à des températures élevées. Malgré l'abondance des publications à ce sujet, l'explication du mécanisme menant à cet état demeure débattue à ce jour. En fait, plusieurs questions demeurent quant à la structure électronique de ces matériaux.

Les systèmes oxypnictures à base de métaux de transition et de terres rares offrent une plate-forme prometteuse pour comprendre les propriétés physiques des nouveaux composés pnictures supraconducteurs apparus en 2008 où une température critique  $T_C \approx 56$  K a été découverte <sup>[3]</sup>. Leurs structures cristallines possèdent toutes en commun la présence de « plans » atomiques régulièrement espacés selon l'axe  $c$  et consistent en l'arrangement

périodique selon les axes  $a$  et  $b$  d'une structure où un atome  $T$  ( $T$ =métal de transition) est en coordination tétraédrique avec quatre atomes  $Pn$  [ $Pn$  = pnictogène (P, As, Sb)]. Les longueurs de liaison  $T-Pn$  et les angles de liaison  $Pn-T-Pn$  dans les couches covalentes présentes dans ces composés oxypnictures ont fait l'objet de discussion auprès des chercheurs étant donné leurs influences chimiques importantes sur les propriétés électroniques, essentiellement sur la supraconductivité [4, 5]. Les couches variables appelées des couches réservoirs qui séparent ces plans atomiques « $TPn$ » sont formées par des charges positives [4-8] qui sont, soit des couches formées par des molécules soit par simplement des plans d'atomes. Ces couches sont à l'origine de la classification des différentes familles bien connues de supraconducteurs à base de  $T$ . On parlera alors, en référence à la stœchiométrie des composés : de la famille 11 (ex : FeSe, FeTe), de la famille 122 (ex : BaFe<sub>2</sub>As<sub>2</sub>, EuFe<sub>2</sub>As<sub>2</sub>), de la famille 1111 (ex : LaOFeP, LaNiAsO, SrFFeAs) et d'autres familles plus complexes qui ont été reportées dans la littérature [9, 10].

Les composés de type ZrCuSiAs ou  $LnTPnO$  ( $Ln$  : terre rare ou actinide,  $T$ = métal de transition,  $Pn$  : pnictogène) de la famille (1111), possèdent une structure tétragonale (groupe d'espace  $P4/nmm$ ). Ils ont été sous surveillance minutieuse depuis la découverte récente de la supraconductivité dans le composé LaFeOP [11]. C'est la plus grande famille d'oxypnictures [2, 12-21]. Différentes substitutions ont permis de faire un dopage en électron, par conséquent une température critique  $T_C = 43K$  a été atteinte sous une pression de 4GPa pour le composé LaO<sub>1-x</sub>F<sub>x</sub>FeAs [22],  $T_C = 55K$  pour le composé SmFeAsO<sub>1-x</sub>F<sub>x</sub> [23] et  $T_C = 56K$  pour le composé Gd<sub>1-x</sub>Th<sub>x</sub>OFeAs [3]. En procédant de la même façon, un dopage en trou a été réalisé et une température critique  $T_C = 25K$  a été observé dans le composé La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>OFeAs [24]. Beaucoup de combinaisons sont possibles entre le choix du lanthanide, du métal de transition, du pnictogène et les possibilités de dopage en substituant chacun des éléments par d'autres éléments de valence différents ou non. Dans cette famille d'oxypnictures, les composés à base de Nickel (LaNiPnO :  $Pn=P, As$ ), subissent une transition supraconductrice à une température  $T_C < 5K$ , ( $Pn = P$  :  $T_C = 2.7K$  qui peut atteindre une température  $T_C = 3.78K$  sous une pression de 1.67 GPa et  $Pn = As$  :  $T_C = 2.34K$  qui peut atteindre une  $T_C = 3.14K$  sous une pression de 0.75 GPa) [15, 25-27]. De même, une déficience en atome d'oxygène dans ces composés peut jouer un rôle équivalent à la stratégie de dopage en améliorant la température critique  $T_C$  jusqu'à 4.1K dans le composé LaNiAsO<sub>1-δ</sub> pour  $δ = 0.3$  [28].

La famille 122 de type ThCr<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> [29, 30] (structure tétragonale,  $I4/mmm$  n°139) a démontré aussi une gamme remarquable de propriétés physiques et chimiques. Un énorme



intérêt pour ce groupe de matériaux a été attiré récemment par la découverte de la supraconductivité à haute température à proximité du magnétisme dans une série de pnictures ternaires à base de fer  $AFe_2Pn_2$  où  $A$  métal alcalin(eux) terreux ( $Ba_{1-x}K_xFe_2As_2$ ;  $T_C=38$  K) [31, 32].

Motivé par ces découvertes, d'autres recherches, d'autres structures et d'autres séries de composés ont été synthétisés toujours à la recherche d'une température critique  $T_C$  élevée. La famille 3442 de type  $Ln_3T_4Pn_4O_2$  est une autre phase d'oxy-pnicture avec un empilement de couches de type fluorite  $[T_2Pn_2]$  liées de manière covalente (motif structural commun vu dans toutes les familles des oxy-pnictures supraconducteurs) et de type anti-fluorite  $[Ln_2O_2]$ . L'analyse par diffraction des rayons X confirme que le groupe spatial  $I4/mmm$  n°139 décrit tous ces nouveaux composés [5, 33]. Leur structure cristalline, avec une distribution asymétrique de couches réservoirs de charges autour des couches supraconductrices  $[T_2Pn_2]$ , est l'unique caractère séparant cette phase de toutes les phases mentionnées auparavant. De plus, elle représente une convolution de la structure des familles 122 et 1111 des pnictures [34].

Cette famille d'oxy-pnictures a été synthétisée pour la première fois en 1996 à base de terre rare  $Ln=La$ , de métal de transition  $T=Cu$  et  $Pn=P$  par R. J. Cava et al. [35]. Cependant, aucune supraconductivité au-dessus de 2K n'a été reportée pour ce composé jusqu'à présent [35, 36]. Les couches dans cette structure pour  $Ln=La$  alternent comme suit :  $[T_2Pn_2]^{\delta-} / La^{3+} / [T_2Pn_2]^{\delta-} / [La_2O_2]^{2+} / [T_2Pn_2]^{\delta-} / La^{3+} \dots$ ; de sorte que chaque couche  $[T_2Pn_2]^{\delta-}$  est placée en sandwich entre des couches avec différents états de charge.

Récemment, plusieurs composés de la même famille ont pu être synthétisés [5, 33-34, 36-37]. En faisant varier uniquement l'élément terre rare, des propriétés physiques variables pour ( $T = Cu$ ,  $Ln = La, Ce, Pr$  et  $T = Ni$ ,  $Ln = La, Ce, Pr, Nd, Sm$ , avec  $Pn=As$ ) ont été obtenues. Les données affinées de la diffraction des rayons X (XRD) pour ces composés suggèrent un manque d'oxygène possible, ce qui entraîne la stœchiométrie  $Ln_3T_4As_4O_{2-\delta}$  [5]. Comme dans le cas des composés analogues à base de phosphore [33], cette déficience  $\delta$  en oxygène semble être une caractéristique générale dans ces systèmes 3442. Les composés  $Ln_3T_4As_4O_{2-\delta}$ , pour  $Ln = La$  et  $T = Cu/Ni$ , montrent un comportement paramagnétique de Pauli et une supraconductivité à  $T_C = 1.7$  K a été reporté uniquement dans le composé  $La_3Ni_4As_4O_{2-\delta}$  [5]. Aucun des composés synthétisés de cette famille à base des autres terres rares n'est supraconducteur. Par contre, un comportement magnétique complexe est observé.  $Ce_3Cu_4As_4O_{2-\delta}$  se distingue parmi tous les composés présentés, le seul non métal [5]. A noté

qu'une supraconductivité a été observée également à faible température critique  $T_C = 2.2\text{K}$  auparavant dans le composé analogue  $\text{La}_3\text{Ni}_4\text{P}_4\text{O}_2$  [33].

Compte tenu de leur structure cristalline, leur faible métallicité et leur comportement magnétique complexe, les composés  $\text{Ln}_3\text{T}_4\text{As}_4\text{O}_{2-\delta}$  sont étroitement liés aux supraconducteurs pnictures de Fe et représentent des candidats potentiels pour la supraconductivité. Cependant, le métal de transition  $T$  pour lequel la phase 3442 est stabilisée diffère de Fe et aucune supraconductivité à haute température ne se produit. Au lieu de cela, en faisant varier les terres rares et les métaux de transition dans les composés  $\text{Ln}_3\text{T}_4\text{As}_4\text{O}_{2-\delta}$ , les résultats montrent une variation des propriétés magnétiques et de transport [5].

A notre connaissance, très peu de calculs *ab-initio* sur cette série de composés 3442 ont été réalisés jusqu'à présent [38, 39]. Dans le but de contribuer à une meilleure exploration et connaissance de cette famille, dans cette thèse et sur la base des calculs des premiers principes utilisant la méthode FP-LAPW basée sur la DFT (théorie de la fonctionnelle de la densité) implantée dans le code Wien2k [40], nous avons déterminé les propriétés structurales et électroniques de ces composés  $\text{La}_3\text{T}_4\text{As}_4\text{O}_2$  à structure lamellaire, à base de lanthane pour  $T=\text{Ni}, \text{Cu}$ . Des calculs ont été également faits pour déterminer ces propriétés pour les composés quaternaires et ternaires :  $\text{LaTAsO}$  et  $\text{LaT}_2\text{As}_2$  ( $T=\text{Ni}, \text{Cu}$ ) de la famille 1111 et 122 respectivement. Trouver des points communs entre les trois familles permet de relever certains critères qui favoriseraient peut être une supraconductivité à plus haute température dans ces composés.

Pour étudier l'effet des corrélations dans ces matériaux et celui des différentes fonctionnelles sur nos résultats, nous avons utilisé l'approximation de la densité locale (LDA) et la l'approximation du gradient généralisé de Perdew-Burk-Ernzerhof (PBE-GGA), en tenant compte aussi du paramètre Hubbard via les formalismes LSDA+ $U$  et la PBE-GGA+ $U$ . Ainsi, nous pourrions établir une comparaison des paramètres structuraux, obtenus par les quatre différentes approximations, avec les résultats théoriques et expérimentaux de la littérature. Pour étudier en détails la structure électronique de ces matériaux, nous avons utilisé les outils nécessaires pour mieux comprendre leur physique à travers le calcul de la densité de charge, des structures de bandes, des densités d'états et des surfaces de Fermi.

Notre thèse se compose de trois chapitres. Nous avons consacré le premier chapitre à quelques généralités sur les matériaux pnictures à base de Fe, Ni et Cu. Nous passerons en

revue leur structure et les propriétés les plus intéressantes obtenues dans cette famille, en particulier le phénomène de la supraconductivité. Le deuxième chapitre est réservé à la description de la méthode théorique utilisée dans ce travail. Nous présenterons les fondements de la théorie de la fonctionnelle de la densité, les différentes fonctionnelles représentant le potentiel d'échange et de corrélation ainsi que la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (*FP-LAPW*) implémentée dans le code *Wien2k*. Le troisième chapitre de cette thèse est destiné aux détails de calcul et à la discussion des résultats que nous avons obtenus. Ce dernier chapitre est subdivisé en quatre parties :

La première est consacrée à l'étude des propriétés structurales et électroniques des composés  $\text{LaTAsO}$  ( $T=\text{Ni}/\text{Cu}$ ) de type 1111.

La deuxième sera consacrée à l'étude des propriétés structurales et électroniques des composés  $\text{LaT}_2\text{As}_2$  ( $T=\text{Ni}/\text{Cu}$ ) de type 122.

Dans la troisième partie de ce chapitre, nous étudierons les propriétés structurales et électroniques des composés  $\text{La}_3\text{T}_4\text{As}_4\text{O}_2$  ( $T=\text{Ni}/\text{Cu}$ ) de la nouvelle famille de type 3442.

On terminera par une étude comparative entre les trois types de composés, qui sera présentée dans la quatrième et dernière partie de ce chapitre.

Pour clôturer cette thèse de Doctorat, une conclusion générale sera présentée en dernier qui résumera les résultats obtenus et nous permettra de mettre les points sur la qualité, l'importance et l'intérêt de ces matériaux.

## Bibliographie

- [1] H. K. Onnes, *Van Wetenschappen (Amsterdam)* **14**, 113-818 (1912).
- [2] Y. Kamihara, T. Watanabe, M. Hirano, and H. Hosono, *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 3296-3297 (2008).
- [3] C. Wang, L. Li, S. Chi, Z. Zhu, Z. Ren, Y. Li, Y. Wang, X. Lin, Y. Luo, S. Jiang, X. Xu, G. Cao and Z. Xu, *EPL.*, **83**, 67006 (2008).
- [4] V. Vildosola, L. Pourovskii, R. Arita, S. Biermann, and A. Georges, *Phys. Rev. B* **78**, 064518 (2008).
- [5] J. K. Wang, A. Marcinkova, C.-W. Chen, H. He, M. Aronson, and E. Morosan, *Phys. Rev.* **89**, 094405 (2014).
- [6] M. V. Sadovskii, *Usp. Fiz. Nauk* **178**, 1243 (2008); *Phys. Usp.* **51**, 1201 (2008).
- [7] A. L. Ivanovskii, *Phys. Usp.* **51**, 1229 (2008).
- [8] Y. A. Izyumov and E. Z. Kurmaev, *Usp. Fiz. Nauk* **178**, 1308 (2008); *Phys. Usp.* **51**, 1261 (2008).
- [9] D. Johrendt, H. Hosono, R.-D. Hoffmann and R. Pottgen, *Z. Kristallogr.* **226**, 435-446 (2011).
- [10] T. C. Ozawa and S. M. Kauzlarich, *Sci. Technol. Adv. Mater.*, **9**, 033003 (2008).
- [11] Y. Kamihara, H. Hiramatsu, M. Hirano, R. Kawamura, H. Yanagi, T. Kamiya and H. Hosono, *J. Am. Chem. Soc.* **128**, 10012 (2006).
- [12] A. T. Nientiedt, W. Jeitschko, P. G. Pollmeier and M. Brylak, *Z. Naturforsch B*, **52**, 560 (1997).
- [13] B. I. Zimmer, W. Jeitschko, J. H. Albering, R. Glaum and M. Reehuis, *J. Alloys Compd.*, **229**, 238 (1995).
- [14] P. Quebe, L. J. Terbüchte and W. Jeitschko, *J. Alloys Compd.*, **302**, 70 (2000).
- [15] T. Watanabe, H. Yanagi, T. Kamiya, Y. Kamihara, H. Hiramatsu, M. Hirano and H. Hosono, *Inorg. Chem.*, **46**, 7719 (2007).
- [16] D. Kaczorowski, J. H. Albering, H. Noël and W. Jeitschko, *J. Alloys Compd.*, **216**, 117 (1994).
- [17] J. H. Albering and W. Jeitschko, *Z. Naturforsch. B* **51**, 257 (1996).
- [18] A. T. Nientiedt and W. Jeitschko, *Inorg. Chem.*, **37**, 386 (1998).
- [19] A. Lincke, T. Nilges and R. Pöttgen, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **632**, 1804 (2006).

- [20] P. Wollesen, J. W. Kaiser and W. Z. Jeitschko., *Naturforsch. B* **52**, 1467 (1997).
- [21] D. D. Charkin, P. S. Berdonosov, V. A. Dolgikh and P. J. Lightfoot. *Alloys Compd.*, **292**, 118 (1999).
- [22] H. Takahashi, K. Igawa, K. Arii, Y. Kamihara, M. Hirano and H. Hosono, *Nature* **453** (2008) 376.
- [23] Z.-A. Ren, W. Lu, J. Yang, W. Yi, X.-L. Shen, Z. Li, G.-C. Che, X.-L. Dong, L.-L. Sun, F. Zhou, Z.-X. Zhao, *Chin. Phys. Lett.* **25**, 2215–2216 (2008).
- [24] H. H. Wen, G. Mu, L. Fang, H. Yang and X. Y. Zhu, *Europhys. Lett.*, **82**, 17009 (2008)
- [25] T. Watanabe, H. Yanagi, Y. Kamihara, T. Kamiya, M. Hirano and H. Hosono, *J. Solid State Chem.*, **181**, 2117 (2008).
- [26] M. Tegel, D. Bichler and D. Johrendt: *Solid State Sci.* **10**, 193 (2008).
- [27] H. Okada, Y. Takahashi, K. Igawa, K. Arii, H. Takahashi, T. Watanabe, H. Yanagi, Y. Kamihara, T. Kamiya, M. Hirano, H. S. Nakano, T. Kikewaga, *J. Phys. Soc. Jpn.* **77**, 119-120 (2008).
- [28] L. M. Chen , B. Xu, Y. Zhang, X.Y. Zhang , Z. P. Chen , R. Zhang , X. Wang . *Journal of Alloys and Compounds*, **601**, 19–24 (2014).
- [29] R. Hoffmann, C. Zheng, *J Phys Chem.*, **89**, 4175 (1985).
- [30] G. Just, P. Paufler, *J Alloys Comp.*, **232**, 1 (1996)
- [31] M. Rotter, M. Tegel, D. Johrendt, I. Schellenberg, W. Hermes, E. Pöttgen, *Phys. Rev. B* **78**, 020503(R) (2008).
- [32] M. Rotter, M. Tegel, D. Johrendt. *Phys Rev Lett.*, **101**, 107006 (2008).
- [34] T. Klimczuk, T. M. McQueen, A. J. Williams, Q. Huang, F. Ronning, E. D. Bauer, J. D. Thompson, M. A. Green, and R. J. Cava, *Phys. Rev. B* **79**, 012505 (2009).
- [35] R. J. Cava, H. W. Zandbergen, J. J. Krajewski, T. Siegrist, H. Y. Hwa, P. Ramirez, and B. Batlogg, *J. Solid State. Chem.*, **129**, 25 (1997).
- [36] T. Bartsch, C. Benndorf, H. Eckert, M. Eul and R. Pottgen, *Z. Naturforsch.*, **71b**, 149–155 (2016).
- [37] M. Eul, D. Johrendt, and R. Pottgen, *Z. Naturforsch.*, **64b**, 1353 (2009)
- [38] I. R. Shein and A. L. Ivanovskii, *JETP Letters*, **89**, 285–289 (2009).
- [39] J. K. Wang, S. Wu, Y. Qiu, J. A. Rodriguez-Rivera, Q. Huang, C. Broholm, and E. Morosan, *Phys. Rev. B* **94**, 064430 (2016)
- [40] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, WIEN2K, An Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties, Vienna University of Technology, Vienna, 2001.

# I. Généralités

## I.1. Introduction

Les matériaux à base d'ions de métaux de transition ont toujours été une source d'intérêt en raison des nouvelles propriétés électroniques, magnétiques et structurales qu'ils possèdent. L'effet des corrélations électron-électron sur la structure électronique de ces matériaux à basse énergie et sa relation avec la supraconductivité non conventionnelle représente actuellement un aspect central de la recherche. L'exploration des matériaux a conduit à plusieurs découvertes notables, dont la supraconductivité à température élevée dans les cuprates en 1986 (Bednorz et Muller) <sup>[1]</sup> et plus récemment avec la découverte de la supraconductivité dans les matériaux pnictures à base de terres rares et métaux de transition  $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$  en 2008 <sup>[2]</sup> (Kamihara et al.). Deux préoccupations doivent motiver les recherches :

- 1) Améliorer les matériaux existants, tant pour ceux qui sont utilisés pour les applications que pour ceux qui représentent une plateforme d'études fondamentales.
- 2) Rechercher de nouveaux composés (de nouvelles compositions et de nouvelles structures) pour :
  - ✓ mieux comprendre la supraconductivité et accéder à des températures critiques  $T_C$  plus élevée;
  - ✓ chercher d'autres types de couplages électron-électron menant au phénomène de supraconductivité autre que celui faisant intervenir les phonons;
  - ✓ étudier la coexistence de la supraconductivité avec le magnétisme ou les ondes de densité de charges par exemple.

Avant de donner un aperçu général sur les matériaux pnictures à base de terres rares et de métaux de transition qui nous intéressent particulièrement, nous allons d'abord présenter quelques généralités.

## I.2. Généralités sur les métaux de transition

### I.2.1. Définition

Un métal de transition est, selon la définition de l'IUPAC (*L'Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée*), «un élément chimique dont les atomes ont une sous-couche électronique  $d$  incomplète ou qui peuvent former des cations dont la sous-couche électronique  $d$  est incomplète». Cette définition correspond à des éléments partageant un ensemble de propriétés communes.

La définition de l'IUPAC conduit à ranger comme métaux de transition les éléments des groupes 3 à 11 du tableau périodique, y compris la plupart des lanthanides et des actinides, tandis que les éléments du groupe 12, Zinc (Zn), Cadmium (Cd), Mercure (Hg) et Copernicium (Cn), en sont exclus : ces derniers forment en effet des liaisons avec les électrons de leur sous-couche  $ns$ , où  $n$  est le numéro de la période, laissant leur sous-couche  $(n-1)d$  complète, avec 10 électrons. En pratique, et par commodité, les manuels et de très nombreux ouvrages incluent les éléments du groupe 12 parmi les métaux de transition bien qu'ils ne répondent pas à la définition de l'IUPAC, ce qui permet d'assimiler les métaux de transition aux éléments du bloc  $d$  hors lanthanides et actinides; ces derniers, qui répondent pour la plupart à la définition de l'IUPAC, sont parfois qualifiés de *métaux de transition internes*, mais ne sont généralement pas présentés comme des métaux de transition. Voir **(Tableau I.1)**

### I.2.2 Propriétés

Les métaux de transition se caractérisent par la présence des états « $d$ ». D'après la définition de l'IUPAC, ils se décomposent en trois séries : les séries  $3d$ ,  $4d$  et  $5d$ . Leurs configurations électroniques sont le plus souvent  $3d^n4s^2$ ,  $4d^n5s^2$  et  $5d^n6s^2$ . A noter que pour ces éléments les états  $ns$  commencent à être occupés avant que les états  $(n-1)d$  ne se saturent.

1<sup>ère</sup> Série : Les métaux  $3d$  qui regroupe les éléments allant du Scandium (Sc) au Cuivre (Cu)

2<sup>ème</sup> Série : Les métaux  $4d$  qui regroupe les éléments du l'Yttrium (Y) à l'argent (Ag)

3<sup>ème</sup> Série : Les métaux  $5d$  qui regroupe les éléments du Lanthane (La) à l'Or (Au)

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1	H																	He
2	Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
3	Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
4	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
5	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
6	Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
7	Fr	Ra	Lr	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn	Nh	Fl	Mc	Lv	Ts	Og

* La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb
* Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No

Li	<u>Métaux alcalins</u>	B	<u>Métalloïdes</u>
Be	<u>Métaux alcalino-terreux</u>	H	<u>Non-métaux</u>
La	Lanthanides	F	<u>Halogènes</u>
Ac	<u>Actinides</u>	He	<u>Gaz nobles</u>
Sc	<u>Métaux de transition</u>	Mt	Nature chimique inconnue
Al	<u>Métaux pauvres</u>		

**Tableau I.1** : Les différentes familles dans le tableau périodique de Mendeleïev

La première série contient les métaux les plus utilisés dont certains sont des aimants c'est-à-dire qu'ils présentent la propriété remarquable de posséder une aimantation spontanée en l'absence de champ magnétique en dessous de la température de Curie: ils sont ferromagnétiques (Fer, Cobalt, Nickel). Leur magnétisme est dû aux électrons itinérants (c'est-à-dire délocalisés dans le Cristal)  $3d$  qui forment une bande d'énergie très étroite et incomplète. Leur moment magnétique est essentiellement dû à la différence entre le nombre d'électrons de spin majoritaire et de spin minoritaire qui peuplent ces bandes  $3d$  et sont très sensibles à l'environnement des atomes et à la présence des surfaces et des interfaces. Ces



métaux de transition forment de nombreux alliages entre eux et avec d'autres métaux, notamment avec les lanthanides.

Comme tous les métaux, ce sont de bons conducteurs d'électricité. Ils sont solides dans les conditions normales de température et de pression, avec une masse volumique et une température de fusion élevées. Ils ont le plus souvent des propriétés catalytiques remarquables, aussi bien sous leur forme atomique que sous leur forme ionique. Ils peuvent former une grande variété d'espèces ioniques dans une gamme d'états d'oxydation étendue, grâce à la faible différence d'énergie entre ces différents états d'oxydation, ce qui donne lieu à des complexes diversement colorés en raison des différentes transitions électroniques au sein de la sous-couche *d* incomplète. Ils sont également susceptibles de former de nombreux composés paramagnétiques sous l'effet d'électrons non appariés dans la sous-couche *d*. La plupart des métaux de transition sont attaqués par les acides mais il existe aussi des métaux «nobles» non attaqués (Cu, Ag, Au).

### I.3. Généralités sur les terres rares

Les terres rares désignent 17 métaux de la table périodique des éléments : le groupe des 15 lanthanides (éléments de numéros atomiques compris entre 57 et 71, du lanthane au lutétium) auquel on ajoute, du fait de propriétés chimiques voisines (même colonne de la classification périodique), l'yttrium et le scandium (**Tableau I.2**). C'est leur grande dispersion à la surface du globe et leur découverte progressive qui leur a valu cet adjectif de «rare».

De couleur blanc argenté ou gris, ces métaux sont très brillants et s'oxydent facilement au contact de l'air. Bénéficiant de propriétés électroniques, magnétiques, optiques et catalytiques très recherchées dans l'industrie des nouvelles technologies (Le plus important utilisateur est l'industrie des aimants permanents), ces éléments font aujourd'hui partie des métaux dits stratégiques en raison de leur utilisation intensive dans la fabrication de produits de haute technologie <sup>[3, 4]</sup> : Supraconducteurs à haute température, céramiques et alliages en milieux extrêmes, batteries alcalines équipant les véhicules électriques hybrides.

Rare Earth Elements  
by Geology.com

H	Rare Earth Elements																He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	La-Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	Ac-Lr	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt									
Lanthanides																	
La Ce Pr Nd Pm Sm Eu Gd Tb Dy Ho Er Tm Yb Lu																	
Actinides																	
Ac Th Pa U Np Pu Am Cm Bk Cf Es Fm Md No Lr																	

**Tableau I.2 :** Les éléments terres rares

### I.3.1. Les lanthanides

On les désigne parfois sous le symbole chimique collectif  $Ln$ , qui représente alors n'importe quel lanthanide.

#### I.3.1.1. Configuration électronique

Les lanthanides possèdent un même cortège électronique externe (ou valence) qui leur confère une cohérence dans le comportement physique et chimique. Leurs propriétés électromagnétiques proviennent de leur configuration électronique qui correspond à celle d'un gaz rare le Xe, à laquelle des électrons s'ajoutent sur les orbitales  $4f$ ,  $6s$  et  $5d$ . Ainsi, le remplissage de l'orbitale interne  $4f$  croît régulièrement du lanthane jusqu'au lutétium.

#### Tableau I.3

Les lanthanides sont paramagnétiques\*, à l'exception du lanthane, de l'ytterbium et du lutétium, qui n'ont pas d'électron célibataire.

\* Les substances dont la susceptibilité magnétique est positive sont appelées des substances paramagnétiques.

Lanthanide	Configuration électronique
La	[Xe] 5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup>
Ce	[Xe] 5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup> 4f <sup>1</sup>
Pr	[Xe] 5d <sup>0</sup> 6s <sup>2</sup> 4f <sup>3</sup>
Nd	[Xe] 5d <sup>0</sup> 6s <sup>2</sup> 4f <sup>4</sup>
Pm	[Xe] 5d <sup>0</sup> 6s <sup>2</sup> 4f <sup>5</sup>
Sm	[Xe] 5d <sup>0</sup> 6s <sup>2</sup> 4f <sup>6</sup>
Eu	[Xe] 5d <sup>0</sup> 6s <sup>2</sup> 4f <sup>7</sup>
Gd	[Xe] 5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup> 4f <sup>7</sup>
Tb	[Xe] 5d <sup>0</sup> 6s <sup>2</sup> 4f <sup>9</sup>
Dy	[Xe] 5d <sup>0</sup> 6s <sup>2</sup> 4f <sup>10</sup>
Ho	[Xe] 5d <sup>0</sup> 6s <sup>2</sup> 4f <sup>11</sup>
Er	[Xe] 5d <sup>0</sup> 6s <sup>2</sup> 4f <sup>12</sup>
Tm	[Xe] 5d <sup>0</sup> 6s <sup>2</sup> 4f <sup>13</sup>
Yb	[Xe] 5d <sup>0</sup> 6s <sup>2</sup> 4f <sup>14</sup>
Lu	[Xe] 5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup> 4f <sup>14</sup>

**Tableau I.3 : Configuration électronique des lanthanides**

### *1.3.1.2. Rayon ionique*

Le rayon ionique des lanthanides est lié au remplissage de l'orbital 4f. Il diminue régulièrement le long de la série, pendant que le nombre d'électrons sur l'orbital 4f augmente. Cette réduction est appelée contraction lanthanidique.

### *1.3.1.3. État d'oxydation*

Les lanthanides (terres rares) sont généralement trivalentes dans les conditions naturelles en transférant les électrons des couches 5d et 6s, à l'exception du Cérium et de l'Europium qui peuvent prendre en plus un autre état ionique.

### *1.3.1.4. Le lanthane*

Le Lanthane est après le Cérium, la deuxième terre rare la plus abondante. Comme d'autres terres rares, il est utilisé pour des alliages magnétiques dans des composés supraconducteurs, comme composant des phosphores des tubes cathodiques, comme «dopant» dans les cristaux pour lasers et comme composé fluorescent (phosphate de lanthane LaPO<sub>4</sub>), étudié pour les marquages anti-fraude.

- Données atomiques

Numéro atomique	Masse atomique	Configuration électronique	Structure cristalline	Rayon métallique pour la coordinence 12
57	138,9 g.mol <sup>-1</sup>	[Xe] 5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup>	hexagonale de paramètres a = 0,3770 nm et c = 0,1216 nm	187,7 pm

- Données physiques

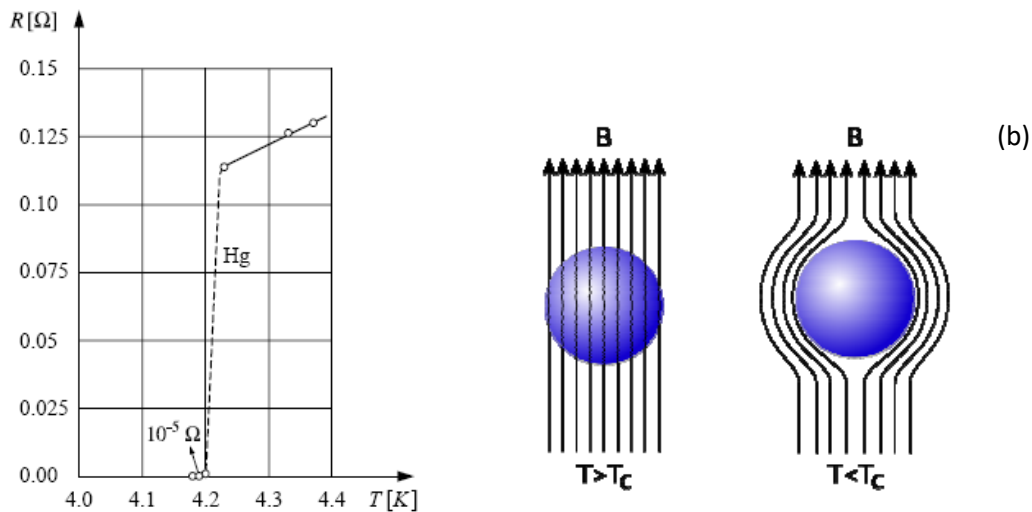
Masse volumique	Dureté	Température de fusion	Température d'ébullition	Conductibilité électrique	Conductibilité thermique	Solubilité dans l'eau
6,145 g.cm <sup>-3</sup>	2,5	920°C	3 454°C	1,26.10 <sup>6</sup> S.m <sup>-1</sup>	13,5 W.m <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup>	décomposé

## I.4. Quelques notions sur la supraconductivité

### I.4.1. Phénomène de la supraconductivité

La supraconductivité est un état où se retrouvent certains matériaux au-dessous d'une certaine température de transition appelée température critique ( $T_C$ ). Cet état se caractérise par une conduction d'électricité parfaite sans aucune résistance et un diamagnétisme parfait (expulsion du champ magnétique, phénomène appelé effet Meissner). **Figure I.1.** Ces propriétés sont déjà largement exploitées pour diverses applications technologiques.

Depuis sa découverte dans le mercure par le physicien néerlandais Heike Kamerlingh Onnes et son équipe en 1911<sup>[5]</sup>, la supraconductivité a été observée dans de nombreux métaux, alliages et composés synthétiques. Les recherches continuent dans l'espoir de découvrir un jour la supraconductivité à température ambiante.



**Figure I.1:** Illustration des deux propriétés caractéristiques de la supraconductivité <sup>[6]</sup>  
 (a) Courbe de la résistivité du Mercure en fonction de la température montrant la transition supraconductrice à 4,2K, (b) Image de l'expulsion du champ magnétique dans l'état supraconducteur.

#### I.4.2. Bref historique

En 1911, Heike Kamerlingh Onnes découvre par hasard avec son équipe le phénomène de supraconductivité sur le mercure trois ans après avoir réalisé la première liquéfaction de l'hélium possible à une température inférieure à 4 K. Il découvre par la suite plusieurs autres supraconducteurs et fut récompensé par le prix Nobel en 1913<sup>[5]</sup>.

En 1933, Walter Meissner et Robert Ochsenfeld <sup>[7]</sup> découvrent une autre propriété, outre la résistance qui tombe à 0K, les matériaux supraconducteurs expulsent le champ magnétique de leurs corps : *c'est l'effet Meissner*. Cet effet a lieu tant que le champ appliqué est inférieur à un champ critique  $H_c$ .

En 1935, les frères London (Fritz et Heinz) <sup>[8]</sup> développèrent, en s'appuyant sur différentes observations, la première théorie phénoménologique satisfaisante de la supraconductivité, en ajoutant aux équations de Maxwell de l'électromagnétisme des équations constitutives prenant en compte les résultats expérimentaux concernant la résistance nulle et l'effet Meissner. Ils montrent ainsi que le champ magnétique ne pénètre qu'à la surface du supraconducteur où il décroît exponentiellement sur une distance  $\lambda_L$  dite longueur de pénétration de London <sup>[7, 9]</sup>.

En 1950, Lev Landau et Vitali Ginzburg proposent la première description phénoménologique de la supraconductivité <sup>[10]</sup> basée sur une fonction d'onde unique décrivant l'état de l'ensemble des électrons cohérents d'un supraconducteur. Ils ont introduit ainsi une nouvelle longueur caractéristique appelée longueur de cohérence qui représente la distance sur laquelle s'établit l'état supraconducteur. Leur théorie a permis d'expliquer les sauts de chaleur spécifique à la transition supraconductrice.

Suite à la théorie de Ginzburg-Landau, Alexeï Abrikosov montra l'existence de deux catégories de supraconducteurs (appelés type I et type II) et prédit l'apparition de réseaux de vortex dans les supraconducteurs de type II. Il a reçu avec Ginzburg le prix Nobel en 2003 pour ce travail <sup>[11]</sup>.

En 1957, une théorie parvint à expliquer le phénomène de manière convaincante : Elle est nommée : théorie (BCS) aux noms de ceux qui l'ont élaborée : John Bardeen, Léon Cooper et John Schrieffer. Cette théorie a permis une description microscopique de ce nouvel état supraconducteur à basse température, suite à la formation de paires d'électrons appelée « paires de Cooper » qui forment ainsi des bosons interagissant avec des phonons. Une énergie minimale d'excitation du système apparaît alors, il s'agit du gap, qui joue le rôle du paramètre d'ordre dans la transition de phase entre l'état métallique normal et l'état supraconducteur. Pour leur travail, les auteurs ont reçu le prix Nobel de physique en 1972 <sup>[12]</sup>.

Les premiers matériaux testés présentaient des températures critiques très basses, ce qui rendait les applications difficiles à concevoir pendant plusieurs décennies. Cette supraconductivité qualifiée de conventionnelle ou classique et bien expliquée par la théorie BCS, avait atteint une température maximale de 23,2K avec Nb<sub>3</sub>Ge <sup>[13]</sup>.

En 1986, Berdnortz et Muller découvrent la supraconductivité au dessus de 30 K dans un oxyde à base de Lanthane, Baryum et Cuivre <sup>[1]</sup>. Cette découverte fut suivie en 1987, par celle de l'YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub> appelé aussi YBCO avec une T<sub>C</sub>= 90 K. Cela a excité la communauté scientifique par les perspectives technologiques qu'offrait une supraconductivité accessible à une température de l'Azote liquide (T=77,7 K). Une nouvelle classe de matériaux est apparue : Les cuprates, des supraconducteurs à haute température critique qui ont remis en question de nombreux concepts bien établis de la physique. Depuis, un nombre très important de travaux a été développé, tant pour la recherche de nouveaux matériaux à plus haute température critique que pour la compréhension des mécanismes responsables de ces hautes

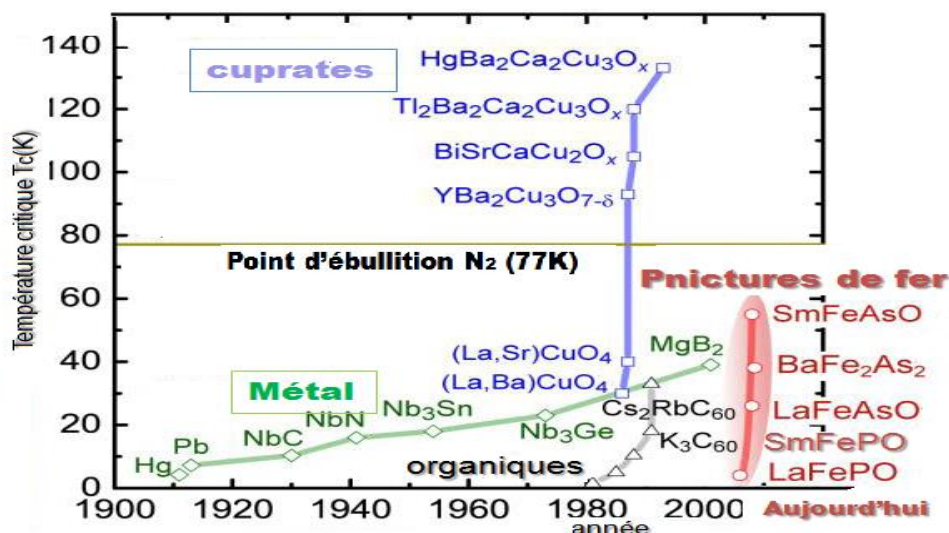
$T_C$ . Dans les conditions usuelles, les cuprates ont atteint une température critique de 135 K correspondants à  $-138^\circ\text{C}$ .

En 2001, la supraconductivité du di-borure de magnésium  $\text{MgB}_2$  est découverte. Ce composé binaire avait été synthétisé par Virginia Russell et *al.* en 1953 <sup>[14]</sup> et possède une température critique de 39K. Il ne s'agit pas d'un supraconducteur à haute température critique, mais contrairement aux supraconducteurs les plus connus, il permet d'envisager la supraconductivité pas chère. De plus, les derniers résultats de recherche montrent que le matériau peut être désormais utilisé pratiquement.

En 2008, des scientifiques ont réussi à synthétiser une nouvelle famille de supraconducteurs à haute température critique : Les pnictures (  $T_C = 55\text{K}$ , soit  $- 218^\circ\text{C}$ ) de type  $\text{LnOFeAs}$  (où  $\text{Ln}$  est une terre rare) dopés avec du Fluor sur le site d'Oxygène, possèdent des propriétés différentes des cuprates. Ces matériaux suscitent également beaucoup d'intérêt depuis leur découverte.

Enfin, dernièrement en 2015, un record a même était atteint en température critique (203K soit  $-70^\circ\text{C}$ ) dans du sulfure d'hydrogène( $\text{H}_2\text{S}$ ) sous très haute pression de l'ordre du million de bars (1,5 mégabar) <sup>[15]</sup>.

Dans la **Figure I.2** sont représentés les différents matériaux supraconducteurs découverts depuis le début du siècle dernier ainsi que leurs températures critiques.



**Figure I.2:** Evolution des températures critiques depuis le début du siècle dernier.

### I.4.3. Comportement magnétiques des supraconducteurs

Dans l'état supraconducteur, le matériau, lorsqu'il est parcouru par un courant électrique ne présente aucune dissipation d'énergie même lorsqu'un champ magnétique est appliqué. Une boucle supraconductrice fermée sur elle-même pourrait ainsi être parcourue par un courant qui resterait pratiquement constant. C'est le principe des aimants permanents pour RMN et imagerie médicale à RMN (IRM).

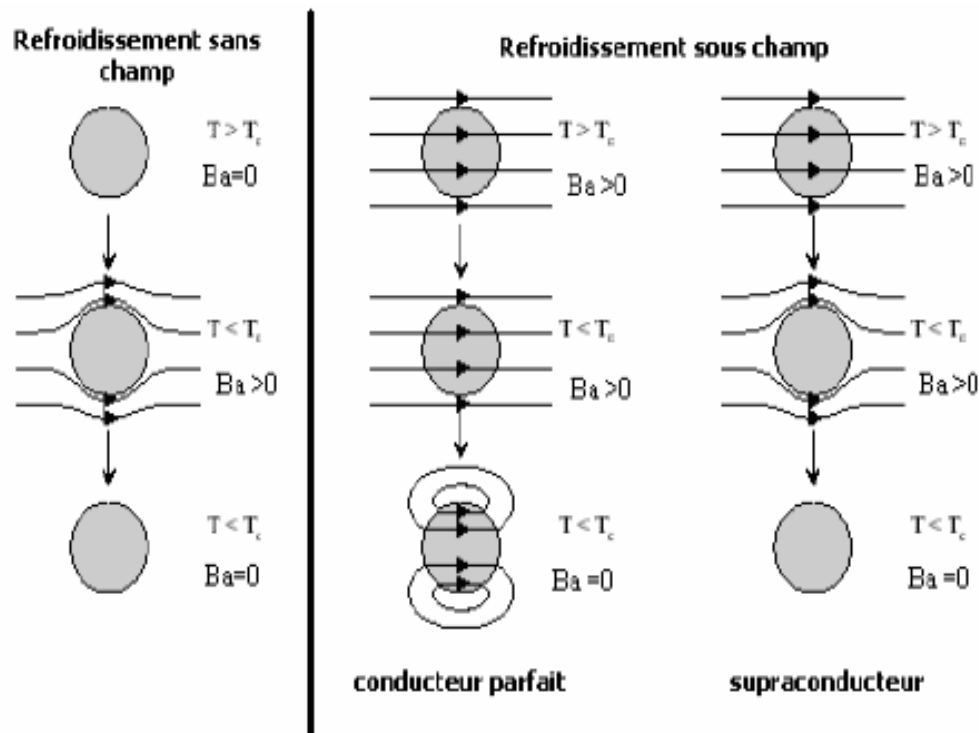
#### I.4.3.1. Diamagnétisme parfait (ou effet Meissner)

En 1933, Meissner et Ochsenfeld montrent que les supraconducteurs ont une propriété caractéristique qui est la capacité de pouvoir expulser totalement un champ magnétique extérieur. C'est l'effet Meissner <sup>[7]</sup> (**Figure I.1**). Ce comportement montre le caractère inhabituel des supraconducteurs par rapport aux conducteurs parfaits (définis comme un conducteur ayant une conductivité infinie ne contenant rien pour diffuser les électrons) <sup>[6]</sup>.

Lorsqu'un supraconducteur est amené en dessous de sa température critique en présence d'un champ magnétique extérieur, celui-ci est expulsé du matériau. La même chose se produit si l'on refroidit le supraconducteur puis on applique un champ magnétique. Dans les deux cas, cette expulsion est attribuée aux courants électriques qui se développent et annulent le champ à l'intérieur de l'échantillon. On dit qu'ils font écran à la pénétration du champ dans l'échantillon et on les appelle courants d'écrantage.

Le comportement d'un conducteur parfait est différent. En l'absence de tout champ, lorsqu'il est refroidit et qu'on lui applique un champ magnétique, le matériau repoussera les lignes de champ de telle sorte qu'elles le contourneront sans le pénétrer. Si le même matériau est refroidi en présence d'un champ magnétique, celui-ci traversera l'échantillon. (**Figure I.3**)





**Figure I.3:** Comportement d'un supraconducteur et d'un conducteur parfait sous un champ magnétique en fonction de la température.

### I.4.3.2. Les longueurs caractéristiques

Deux longueurs caractérisent un supraconducteur : la profondeur de pénétration du champ magnétique  $\lambda_L$  et la longueur de cohérence  $\xi$ .

#### I.4.3.2.1. Profondeur de pénétration

La profondeur de pénétration du flux magnétique, dite aussi longueur de pénétration de London  $\lambda_L$  définit la longueur sur laquelle l'induction magnétique peut, dans un matériau supraconducteur, pénétrer avant de s'annuler. Sa valeur est comprise entre quelques dizaines d'angströms et quelques centaines de nanomètres.

#### I.4.3.2.2. La longueur de cohérence $\xi$

Représente la distance minimale sur laquelle le paramètre d'ordre peut varier. Le paramètre d'ordre est une fonction d'onde complexe qui décrit l'état quantique macroscopique dans lequel se trouvent condensées les paires de Cooper. Cette longueur caractérise donc la

rigidité de l'état supraconducteur et sa valeur est comprise entre une fraction de nm et peut aller jusqu'à quelques centaines de nm.

Le rapport entre ces deux longueurs caractéristiques, appelé paramètres de Ginzburg-Landau, détermine le type de supraconducteur <sup>[10,16]</sup>.

Abrikosov montra ainsi qu'il existe deux catégories de supraconducteurs ayant un comportement différent en présence d'un champ magnétique (Abrikosov, 1952) <sup>[11]</sup>.

Pour ceux de **type I**,  $\xi > \lambda \sqrt{2}$

Pour ceux de **type II**,  $\xi \leq \lambda \sqrt{2}$  <sup>[17]</sup>

Avant de les présenter nous allons d'abord définir trois paramètres critiques :

- **Température critique  $T_C$  :**

Les supraconducteurs perdent toute résistance à l'écoulement de courant électrique continu une fois refroidis au-dessous d'une certaine température appelée température critique  $T_C$ . En dessous de  $T_C$  le matériau est supraconducteur, au-dessus il se comporte de façon normale. **(Figure I.1)**

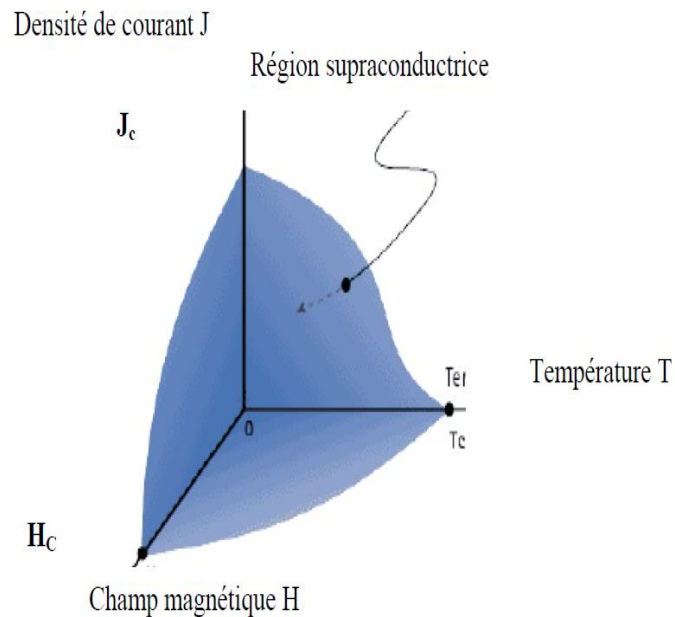
- **Densité de courant critique  $J$**

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

- **Champ magnétique critique  $H_C$**

Lorsqu'un supraconducteur est en présence d'un champ magnétique extérieur, la supraconductivité disparaît dès que ce champ dépasse une valeur critique  $H_C$ . Ce comportement est lié à la pénétration du champ dans ce supraconducteur (Effet Meissner).

Ces trois paramètres critiques forment une surface critique délimitant un volume dans l'espace ( $J_C$ ,  $T_C$ ,  $H_C$ ) au-delà duquel le matériau cesse d'être non dissipatif et retrouve un comportement normal. A l'intérieur de la surface, le matériau est supraconducteur. **(Figure I.4)**



**Figure I.4:** Représentation schématique de la surface critique

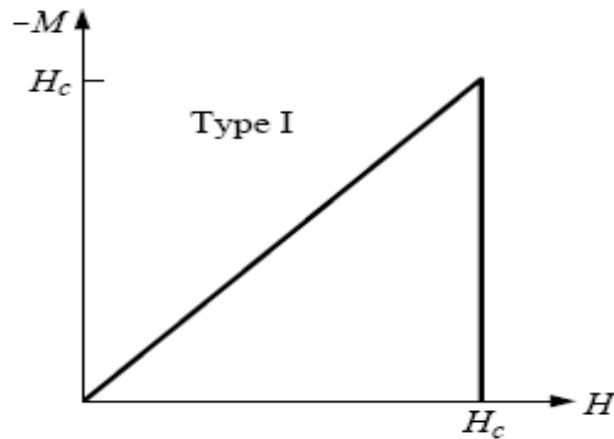
#### I.4.4. Types de Supraconducteurs

On peut classer les supraconducteurs en deux catégories suivant leur réponse au champ magnétique. Ceux **du type I** et ceux du **type II**.

##### *I.4.4.1. Supraconducteurs de type I*

Les supraconducteurs de type I essentiellement des corps purs ont été découverts en premier. Ils montrent un véritable état de Meissner dans lequel le flux magnétique est complètement expulsé du supraconducteur jusqu'à une certaine valeur de champ critique  $H_C$  marquant ainsi une transition brutale entre l'état supraconducteur ( $H < H_C$ ) et l'état normal ( $H > H_C$ ). **(Figure I.5)**

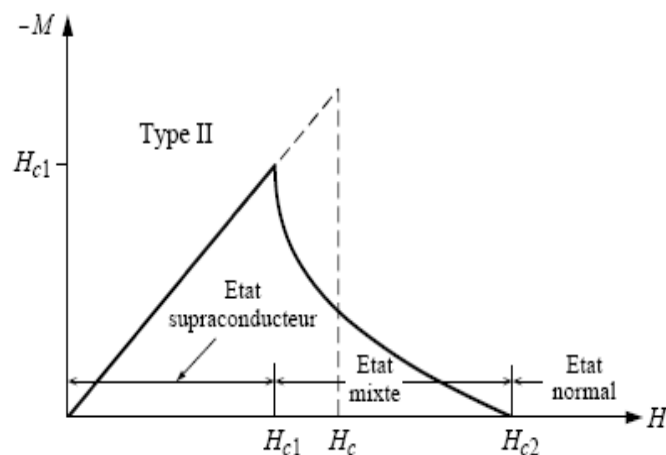
Les supraconducteurs de type I sont sans intérêt pratique en électrotechnique à cause de leur champ critique relativement faible (il ne dépasse pas 0.2 Tesla) <sup>[16]</sup>.



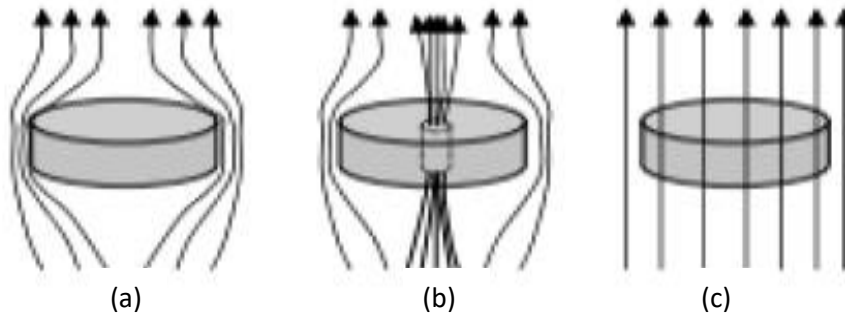
**Figure I.5:** Aimantation en fonction du champ appliqué <sup>[18]</sup>.  
Supraconducteur de type I

#### I.4.4.2. *Supraconducteurs type II*

Les supraconducteurs de ce type sont en générale des alliages. En présence d'un champ magnétique extérieur, ce type de supraconducteurs est caractérisé par deux champs critiques : un champ critique inférieur  $H_{c1}$  et un champ critique supérieur  $H_{c2}$ . (**Figure I.6**). Le deuxième nettement plus grand que le premier ( $H_{c2} \gg H_{c1}$ ), pouvant atteindre plusieurs dizaines de tesla. Dans la région comprise entre  $H_{c1}$  et  $H_{c2}$ , le supraconducteur est caractérisé par une pénétration partielle du champ magnétique et donc d'un diamagnétisme partiel. On dit qu'il est dans l'état mixte (ou état de vortex). (**Figure I.7**)



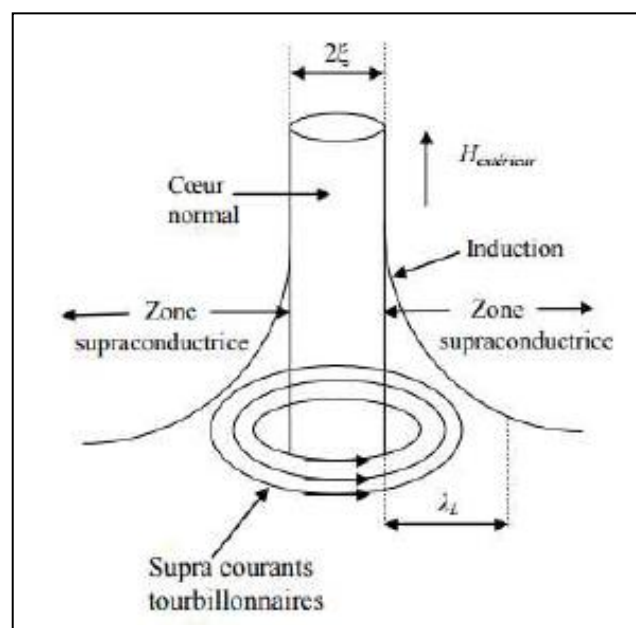
**Figure I.6:** Aimantation en fonction du champ appliqué.  
Supraconducteurs de type II



**Figure I.7** : Illustration du flux de champ magnétique appliqué dans un supraconducteur de type II dans les trois régions :

(a) Etat supraconducteur (Etat Messner) ; (b) Etat mixte ; (c) Etat normal

Un vortex est un tube de flux magnétique constitué d'un cœur de rayon  $\xi$  contenant des électrons 'normaux', autour duquel circulent, sur un rayon  $\lambda$ , des courants supraconducteurs qui écrantent le champ magnétique appliqué. (**Figure I.8**)



**Figure I.8**: Vortex dans un supraconducteur <sup>[19]</sup>

La densité de courant critique pour ce type de supraconducteurs est importante ce qui favorise leur utilisation dans le domaine de l'électrotechnique.

#### **I.4.5. Explication théorique du phénomène de la supraconductivité**

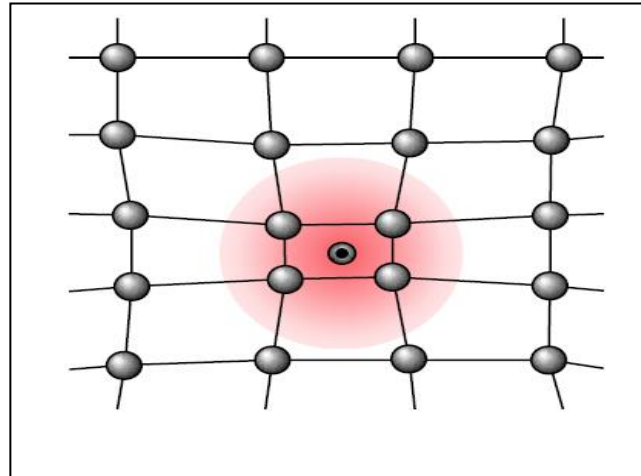
Plusieurs théories basées sur des arguments phénoménologiques ont été proposées au début du siècle dernier pour expliquer le phénomène de la supraconductivité. L'une des premières était celle élaborée par les frères Fritz et Heinz London <sup>[8]</sup> suivie par celle de Ginzburg-Landau <sup>[10]</sup> puis une nouvelle théorie est apparue en 1957 fondée par Bardeen, Cooper et Schrieffer, il s'agit de la théorie BCS <sup>[12]</sup>.

Certains physiciens définissent les supraconducteurs conventionnels comme étant ceux qui sont bien décrits par la théorie BCS. D'autres, plus spécifiques, les définissent comme ayant un mécanisme de formation de pair de Cooper qui fait intervenir l'interaction électrons phonons. Pour la plupart de cette classe de matériaux, dits supraconducteurs conventionnels, la température critique se situe entre 1 et 33 kelvins (soit entre -272 et -240°C), ce qui nécessite un refroidissement à l'hélium liquide, voire au-delà.

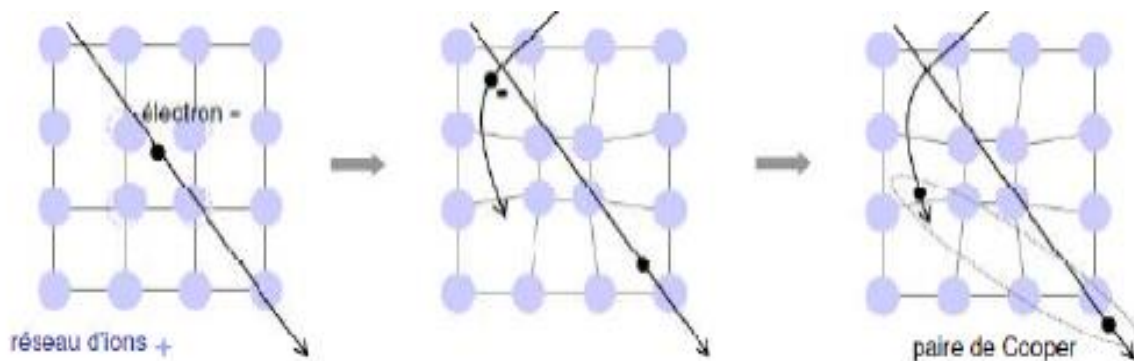
Nous allons dans le paragraphe suivant décrire brièvement cette théorie qui justement se base sur cette interaction pour expliquer ce phénomène.

##### ***I.4.5.1. Fondement de la théorie BCS***

La théorie BCS décrit d'un point de vue microscopique la supraconductivité dans les composés métalliques usuels. Développée en 1957 par Bardeen, Cooper et Schrieffer <sup>[12]</sup>, cette théorie repose sur la formation de paires d'électrons  $K \uparrow$  et  $K \downarrow$  par l'intermédiaire du couplage électron-phonon (résultat indirect de l'interaction des électrons avec les vibrations du réseau cristallin). Attirés par le passage très rapide d'un électron ( $10^6$  m/s), les ions se déplacent et créent une zone locale électriquement positive. Compte tenu de l'inertie, cette zone persiste (**Figure I.9**). Un second électron voit ce réseau déformé s'ajuste alors de manière à tiré parti de la déformation pour abaisser son énergie : Une attraction effective entre les électrons de conduction qui les incite à s'apparier en états liés (paires de Cooper) (**Figure I.10**). Il en résulte une augmentation de la densité de charge positive qui se propagera dans le réseau à travers ses vibrations <sup>[20]</sup>. L'agitation thermique finit par détruire ce fragile équilibre d'où l'effet néfaste de la température pour la supraconductivité <sup>[15]</sup>.



**Figure I.9 :** Déformation du réseau lié à la présence d'un électron.



**Figure I.10 :** Schéma de la formation d'une paire de Cooper par l'intermédiaire des déformations du réseau.

Bien que l'interaction électrostatique soit répulsive, le mouvement des ions peut «surécranter» l'interaction de Coulomb menant à une attraction, mais seulement pour les électrons qui se trouvent dans une fine couche d'énergie  $\sim \hbar\omega_D \ll E_F$  autour de la surface de Fermi.  $\omega_D$  est la fréquence caractéristique des phonons médiateurs de l'attraction de l'ordre de la fréquence de Debye et  $E_F$  est l'énergie de Fermi.

Une particularité des paires de Cooper est que les électrons d'une même paire ont leurs impulsions opposées ainsi que leurs spins. L'attraction est ponctuelle et isotrope de sorte que la paire se forme dans un état de moment magnétique intrinsèque nul (symétrie  $s$ ). C'est la

condition pour que l'énergie de la paire soit inférieure à la somme des énergies des deux électrons.

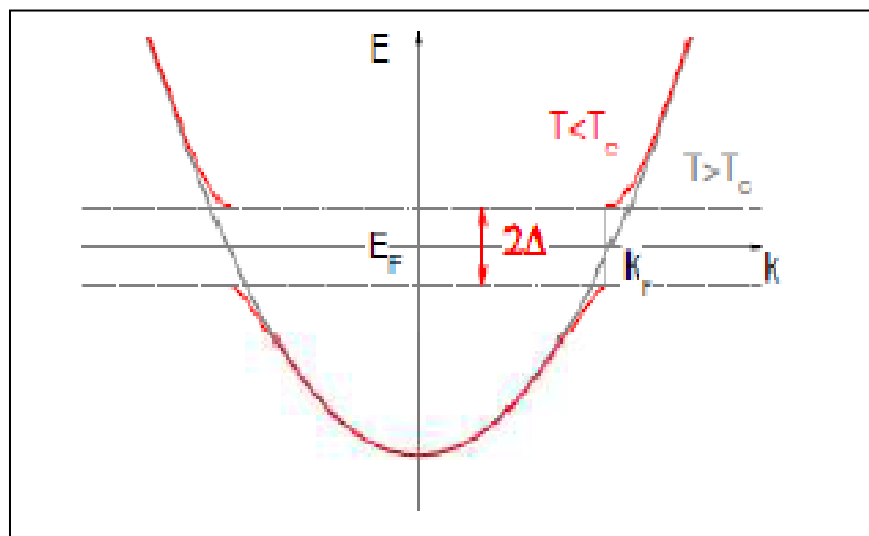
L'état fondamental du système électronique est donné approximativement par la solution BCS, où toutes les paires d'électrons se condensent sur un état unique  $\psi(x_1, x_2)$ . C'est à dire une sorte de condensation de Bose-Einstein des paires de Cooper. La taille de ces paires est appelée la longueur de cohérence  $\xi_0$  qui est de l'ordre de :

$$\xi_0 \sim \frac{\hbar v_F}{k_B T_C}$$

Cette distance varie d'une dizaine d'Angströms à plusieurs milliers suivant le matériau. Cela veut dire que les paires ne sont pas isolées les une des autres. A  $T = 0$ , il y a environ  $10^6$  paires dans une sphère de rayon  $\xi_0 \approx 100 \text{ \AA}$ . Elles s'interpénètrent donc fortement, confirmant que la supraconductivité est un phénomène quantique collectif.

La profondeur de pénétration et la longueur de cohérence apparaissent comme des conséquences naturelles de l'état fondamental de BCS.

La théorie BCS montre l'existence d'une bande interdite de largeur  $2\Delta$  autour du niveau de Fermi dans les excitations électroniques sous  $T_c$ . Cette différence d'énergie entre l'état supraconducteur et l'état normal est appelée *gap* d'énergie  $E_g = 2\Delta(T)$  : C'est l'énergie nécessaire pour passer de l'état supraconducteur à l'état normal en brisant les paires de Cooper<sup>[17]</sup>. **(Figure I.11)**



**Figure I.11** : Dispersion schématisée dans un métal normal (courbe grise) et dans un supraconducteur (courbe rouge) montrant l'ouverture d'un gap de symétrie isotrope. <sup>[17]</sup>



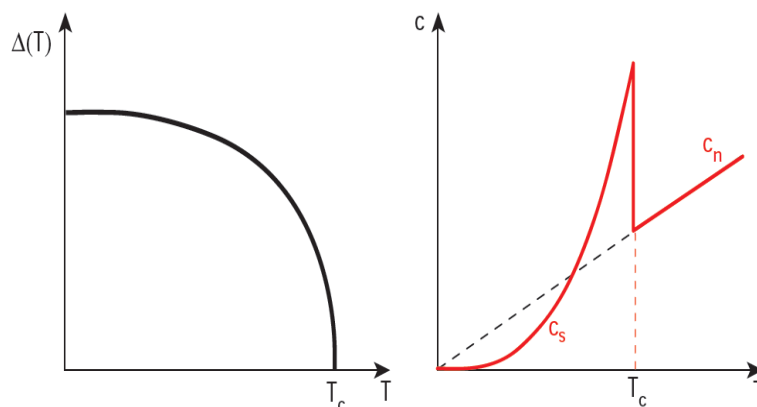
Le champ critique, les propriétés thermiques et la plupart des propriétés électromagnétiques découlent directement de l'existence de cette bande Interdite (gap) [6].

#### 1.4.5.2. Chaleur spécifique

La chaleur spécifique d'un corps est une grandeur qui mesure la chaleur qu'il faut lui transférer pour augmenter sa température d'un kelvin. Inversement, elle permet de quantifier la possibilité qu'a ce corps d'absorber ou de restituer de la chaleur au cours d'une transformation pendant laquelle sa température varie. À température critique (en champ magnétique nul), la théorie BCS élémentaire prédit une discontinuité dans la chaleur spécifique qui peut être mise sous une forme indépendante des paramètres de l'hamiltonien.

(Figure I.12)

$$\left| \frac{C_s - C_n}{C_n} \right|_{T_c} = \frac{12}{7\xi(3)} \approx 1.43$$



**Figure I.12:** Variations schématiques du gap et de la chaleur spécifique en fonction de la température dans la théorie BCS.

La théorie BCS a été imaginée avant la découverte des matériaux supraconducteurs à hautes températures critiques. Cette théorie est en très bon accord avec les résultats expérimentaux obtenus sur les supraconducteurs conventionnels, classiques à basse température critique. Cependant, cette théorie pour laquelle le couplage électron-phonon est à l'origine de la formation des paires de Cooper, ne peut pas expliquer la supraconductivité des cuprates, des pnictures de Fer et autres matériaux classés non conventionnels. Pour cette classe de matériaux, certains théoriciens sont d'avis que le couplage entre les électrons n'est

plus dû au réseau (donc aux phonons), mais à d'autres interactions (électroniques, magnétiques, les deux,...). D'autres proposent des modèles entièrement nouveaux. Le sujet reste encore ouvert <sup>[15]</sup>.

Certaines familles de matériaux présentent une supraconductivité à plus haute température que les alliages ou les métaux, mais dont l'origine est expliquée par la Théorie BCS : les fullerènes de type  $A_nC_{60}$  (où A est un alcalin) <sup>[21]</sup> dont la température critique s'élève jusqu'à 33 K et le diborure de magnésium  $MgB_2$  dont la température critique s'élève jusqu'à 39 K <sup>[15]</sup>. Il ne s'agit pas donc au sens strict de supraconducteurs non conventionnels, mais on les distingue quand même des supraconducteurs conventionnels.

## I.5. Les supraconducteurs non conventionnels

Les supraconducteurs exotiques appelés aussi non conventionnels (par opposition à la dénomination de supraconductivité conventionnelle), désignent des matériaux souvent synthétisés artificiellement en laboratoire qui ne peuvent pas être décrits avec la théorie BCS ou bien, ceux dont le mécanisme de la formation des paires d'électrons responsables de la supraconductivité diffèrent des supraconducteurs conventionnels.

Plusieurs familles de matériaux sont considérées comme non conventionnelles ou de type II : les fermions lourds <sup>[22]</sup>, les supraconducteurs organiques ou moléculaires (sels de Bechgaard) <sup>[23]</sup>, les cuprates et les pnictures de fer. Ces deux derniers sont les plus utilisés et les plus étudiés à ce jour.

### I.5.1 Les cuprates

Les cuprates ou «supraconducteurs à haute température critique», présentent des propriétés supraconductrices à des températures bien plus élevées que les supraconducteurs conventionnels. Découverts en 1986 par Johannes George Bednorz et Karl Alexander Müller, il s'agit d'oxydes sous forme de céramique, composés d'oxydes mixtes de baryum, de lanthane et cuivre qui adoptent des structures de type pérovskite <sup>[1]</sup> et leur température critique est alors de l'ordre de  $-238,15\text{ °C}$  (30 K) <sup>[15]</sup>. Cette découverte était à l'origine de la phase exploratoire de cette famille.

Les matériaux cuprates non dopés, appelés composés parents, sont des isolants antiferromagnétiques et la supraconductivité n'est observée que lors d'un dopage de charge <sup>[24]</sup>. En effet, un atome différent autour du plan permet de venir doper le plan de cuivre et d'oxygène ce qui modifie les propriétés électroniques du matériau.

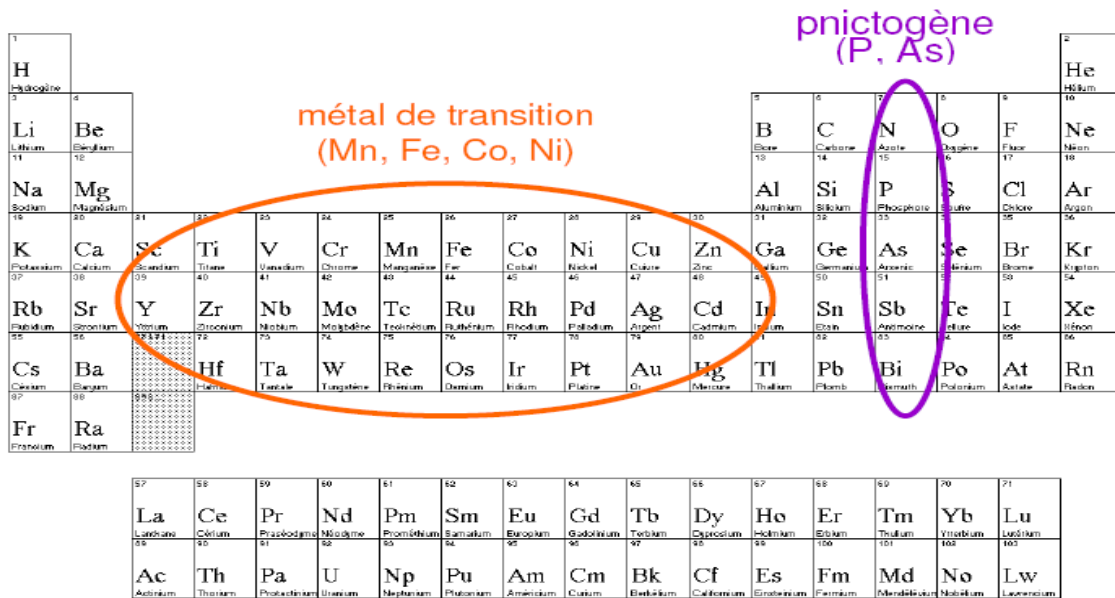
Les unités importantes dans les structures des cuprates sont les couches bidimensionnelles  $\text{CuO}_2$  dans lesquelles la supraconductivité a lieu. Ces matériaux sont considérés donc comme des supraconducteurs à deux dimensions (2D). Dans la maille élémentaire des cuprates, le nombre de couches  $\text{CuO}_2$  est lié à  $T_c$ . Les valeurs de  $T_c$  les plus faibles sont observées pour les composés avec une couche de  $\text{CuO}_2$  dans la maille élémentaire et  $T_c$  augmente lorsque la maille unitaire contient deux ou trois couches  $\text{CuO}_2$ . Ces dernières sont sensibles à la substitution vis-à-vis du comportement supraconducteur des matériaux. Très rapidement en 1987, l'équipe de Chin-wu-Chu [25] remarque que la température critique de ce matériau augmente avec la pression. En remplaçant le lanthane par de l'yttrium, c'est-à-dire en produisant le composé  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ , la température critique monte à  $-181,15\text{ °C}$  [15] dépassant ainsi la température de l'azote liquide (77 K), ce qui permettait des applications techniques bien moins coûteuses. Par la suite, les recherches se succèdent. En 1993, la température critique record obtenue dans le cuprate en couches  $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+x}$  à la pression normale est d'environ 133 K ( $-140\text{ °C}$ ) [26, 27]. Quelque mois plus tard, des températures légèrement plus élevées ont été atteintes dans le même matériau par une autre équipe mais à des pressions plus élevées (153 K à 150 kbar) [28].

Les valeurs élevées de  $T_c$  pour les supraconducteurs cuprate, qui sont dans de nombreux cas plus élevées que le point d'ébullition de l'azote ( $\text{N}_2$ ) liquide (77 K), rendent les matériaux attrayants en ce qui concerne les applications industrielles possibles. Cependant, les matériaux cuprate de nature céramique sont cassants, ce qui rend la manipulation et la mise en forme des matériaux difficiles en pratique.

### I.5.2 Les pnictures

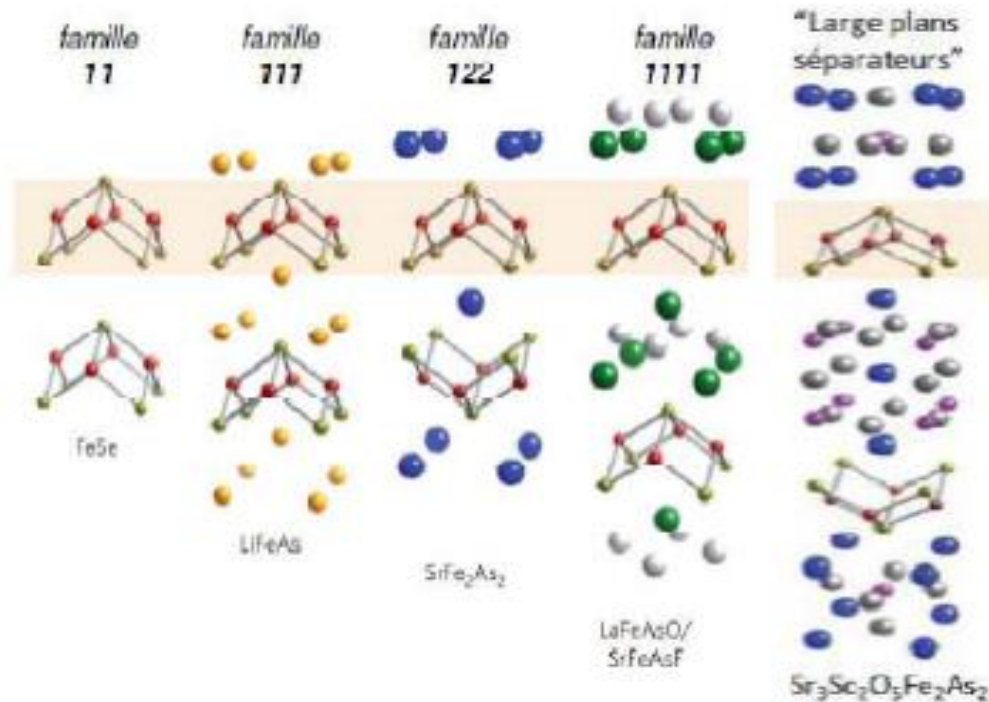
La découverte récente de la supraconductivité dans les pnictures en 2008 où une température critique  $T_c \sim 56\text{ K}$  a été observée [29] a suscité un immense intérêt dans les communautés de chimie et de physique qui rappellent la découverte des supraconducteurs cuprates à haute température [1]. Ces composés possèdent une structure lamellaire similaire à celle des cuprates (voir plus haut). Ils sont composés d'éléments du Groupe 15, (N est souvent exclu) dans le tableau de Mendeleïev, appelés «pnictogènes» ou «Pnicogènes» ( $Pn$ =pnictogène (P, As, Sb) et leurs formes anioniques ou leurs composés anioniques sont appelés pnictures [30]. Ces derniers sont particulièrement intrigants pour l'étude des relations entre leur propriétés physiques et structurales car l'espace inter et intra couche du système peut être réglé par la sélection appropriée des plans atomiques « $TPn$ » ( $T$ =Metal de

Transition,  $Pn=$  atome pnictigène) intra-couche et des cations inter-couches qui sont soit des couches formées par des molécules soit par simplement des plans d'atomes. (Figure I.13).



**Figure I.13 :** Tableau périodique des éléments sur lequel sont montrés les pnictogènes et les métaux de transition.

Les couches variables qui séparent les plans atomiques « $TPn$ » dans les composés pnictures sont appelées des couches réservoirs et sont à l'origine de la classification des différentes familles bien connues des pnictures. On parlera alors, en référence à la stœchiométrie des composés par exemple : de la famille 11 (ex : FeSe, FeTe), la famille 111 (ex : LiFeAs, NaFeAs), la famille 122 (ex : BaFe<sub>2</sub>As<sub>2</sub>, SrFe<sub>2</sub>As<sub>2</sub>), la famille 1111 (ex : LaOFeAs, SrFFeAs) et de la famille à «larges plans séparateurs» (celle-ci regroupe des composés dont la stœchiométrie des éléments constitutifs est variable mais qui se caractérisent par une épaisseur prononcée des structures séparatrices des plans  $TPn$  suivant l'axe c ; ex : Sr<sub>3</sub>Sc<sub>2</sub>O<sub>5</sub>Fe<sub>2</sub>As<sub>2</sub>, Sr<sub>2</sub>ScO<sub>3</sub>FeAs, Sr<sub>2</sub>VO<sub>3</sub>FeAs). (Figure I.14).



**Figure I.14** Cinq types de structures cristallines des matériaux pnictures à base de Fe <sup>[31]</sup>.

Les liaisons entre ces couches interstitielles et les plans «*TPn*» sont de nature plutôt ionique. Celles à l'intérieur des plans «*TPn*» sont covalentes pour *T-Pn* et métalliques pour *T-T*.

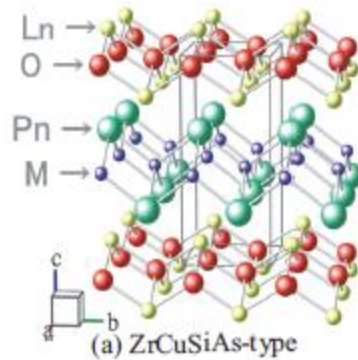
Les investigations des relations existantes entre la structure et les propriétés dans les pnictures ont commencé intensivement dans les années 1990 <sup>[32, 33]</sup>, pour ensuite rechercher d'intéressantes propriétés pratiques telles que la supraconductivité <sup>[34-42]</sup>. Depuis lors, il y a eu des développements, y compris la découverte de nombreux nouveaux composés dans plusieurs nouveaux types de structures. Dans ce qui suit, nous ne décrirons que les structures où se cristallisent les composés qui font l'objet de notre étude.

### I.5.2.1. Description structurale

- *Les pnictures de type ZrCuSiAs ou famille 1111*

Parmi les pnictures ceux de type ZrCuSiAs (structure tétragonale,  $P4/nmm$  ( $n^{\circ}129$ )) ont été sous surveillance minutieuse depuis la découverte récente de la supraconductivité dans le composé LaFeOP par l'équipe du professeur Hosono en 2006 <sup>[43]</sup>. Ces composés (quaternaire)

$LnTPnO$  ( $Ln$ =lanthanide, actinide;  $T$  = métal de transition;  $Pn$  = pnictogen) appartiennent à la plus grande famille de pnictures caractérisée par la présence de l'oxygène au sein de ces matériaux [2, 43-50]. La structure cristalline de ce type de composés est représentée sur la **Figure I.15**.



**Figure I.15** Structure cristalline des composés  $LnMOPn$  ( $M$  ou  $T$ = Mn, Fe, Co, Ni, Cu ;  $Pn$  = P, As ;  $Ln$ = lanthanides [30])

Cette structure est constituée de couches alternées de type fluorite [ $T_2Pn_2$ ] et anti-fluorite [ $Ln_2O_2$ ]. La couche de type fluorite [ $T_2Pn_2$ ] est constituée de plans carrés formés d'atomes  $T$  séparés par des plans d'atomes  $Pn$  alternativement au-dessus et au-dessous des atomes  $T$ . Dans cette couche,  $T$  est en coordination tétraédrique avec quatre atomes  $Pn$  et chaque atome  $Pn$  est en coordination tétraédrique par quatre atomes  $T$  pour former des pyramides à base carré. La couche de type anti-fluorite [ $Ln_2O_2$ ] possède la même configuration d'atomes, mais en sens inverse : l'oxygène  $O$  est en coordination tétraédrique avec quatre atomes  $Ln$  et  $Ln$  est coordonné à quatre atomes  $O$  pour former des pyramides à base carré. Dans ce type de structure, beaucoup de combinaisons sont possibles entre le choix du lanthanide, du métal de transition, du pnictogène et les possibilités de dopage en substituant chacun des éléments par d'autres éléments de valence différents ou non, ce qui les rend appropriés pour étudier le rapport entre la structure et les propriétés observées.

En général, les états d'oxydation des composants dans ce type de composés sont soit ( $Ln^{3+}$ ) ( $T^{2+}$ ) ( $Pn^{3-}$ ) ( $O^{2-}$ ) ou ( $Ln^{4+}$ ) ( $T^+$ ) ( $Pn^{3-}$ ) ( $O^{2-}$ ).

Ces couches de type fluorite  $[T_2Pn_2]$  et de type anti-fluorite  $[Ln_2O_2]$  sont présentes dans de nombreux d'autres types d'oxypnictures. En outre, les couches de type fluorite  $[T_2Pn_2]$  se trouvent également dans divers composés non-oxyde et parmi leurs formes les plus simples, les composés de type  $ThCr_2Si_2$ .

Les propriétés électroniques et magnétiques des composés pnictures dans la famille 1111 varient de telle sorte qu'on trouve, un isolant antiferromagnétique pour  $T=Mn$ , un supraconducteur pour  $T=Fe$  et  $Ni$  [2, 43, 47, 51, 52] et un métal ferromagnétique pour  $T=Co$  [53].

- **Les pnictures de type  $ThCr_2Si_2$  ou famille 122**

Les composés pnictures appartenant à La famille 122 de type  $ThCr_2Si_2$  [50, 54] (Structure tétragonale,  $I4/mmm$  ( $n^\circ 139$ )) présentent deux couches de type fluorite  $[T_2Pn_2]$  pour une couche réservoir composée d'atomes alcalinoterreux ou lanthanides). Ils ont été largement étudiés à la fois expérimentalement [55-59] et théoriquement [60-62]. Un énorme intérêt pour ce groupe de matériaux a été attiré récemment par la découverte de la supraconductivité à haute température à proximité du magnétisme dans une série de pnictures ternaires à base de fer  $AFe_2Pn_2$ , où  $A$  métal alcalin terreux ( $Ba_{1-x}K_xFe_2As_2$ ;  $T_C=38$  K) [63-64].

Cette découverte est importante car elle montre que l'oxygène n'a aucun rôle dans le mécanisme de supraconductivité dans cette nouvelle classe de supraconducteurs.

- **Les pnictures de type  $La_3Cu_4P_4O_2$  ou famille 3442**

Les oxypnictures ayant ce type de structure, cristallisent dans une cellule tétragonale centrée ( $I4/mmm$  ( $n^\circ 139$ )) avec un empilement de couches de type fluorite  $[T_2Pn_2]$  et des couches de type anti-fluorite  $[Ln_2O_2]$  dans la séquence  $[T_2Pn_2]^{\delta-} / Ln^{3+} / [T_2Pn_2]^{\delta-} / [Ln_2O_2]^{2+} / [T_2Pn_2]^{\delta-} / Ln^{3+} \dots$ ; de sorte que chaque couche  $[T_2Pn_2]^{\delta-}$  est placée en sandwich entre des couches avec différents états de charge. Cette distribution asymétrique des couches réservoirs de charge autour des couches  $[T_2Pn_2]$ , caractérise cette structure qui représente en fait une mixture entre les structures des pnictures de type 1111 et 122 [65] décrites plus haut. Plusieurs composés appartenant à ce type d'oxypnictures ont pu être synthétisés [42, 65-69]. Pour  $T= Ni$  ou  $Cu$ , mais aucun à base de fer. Les données affinées de la diffraction des rayons X ( $XRD$ ) pour certains de ces composés suggèrent un manque d'oxygène possible, ce qui entraîne la stœchiométrie  $Ln_3T_4Pn_4O_{2-\delta}$  [66-67].

En faisant varier les terres rares et les métaux de transition dans les composés  $Ln_3T_4As_4O_{2-\delta}$ , les résultats montrent une variation des propriétés magnétique et de transport [67].

### I.5.2.2. Propriétés générales des pnictures à base de Fer

La découverte de la supraconductivité dans les pnictures de fer a soulevé la perspective de trouver une supraconductivité à haute température critique  $T_C$  dans des composés autres que les matériaux à base de cuivre (les cuprates). Ils ont été nommés la deuxième classe des supraconducteurs à haute  $T_C$  après les supraconducteurs cuprate.

Le premier supraconducteur à base de fer a été découvert pour la première fois dans la famille 1111 des pnictures. Il s'agit du composé  $\text{LaFePO}$ <sup>[43]</sup> ( $T_C \sim 4$  K). Par la suite, des substitutions différentes ont permis de faire un dopage de trou ( $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{OFeAs}$ ,  $T_C = 25\text{K}$ )<sup>[70]</sup> ou un dopage d'électron comme le cas du composé  $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$  ( $x=0,08$ ), où une température critique  $T_C$  de 26 K a été atteinte en remplaçant le phosphore par de l'arsenic et certains des atomes O par des atomes F<sup>[2]</sup>. La pression joue un rôle essentiel dans la production et le contrôle de la supraconductivité dans cette famille. La valeur de  $T_C$  dans ce matériau a été portée à 43K par application d'une pression de 4 GPa<sup>[71]</sup>. De même, le remplacement des éléments des terres rares par d'autres terres rares avec des rayons ioniques plus petits stimule l'effet de pression et rend les constantes de réseau plus petites. Ceci a permis d'élever la température critique  $T_C$  jusqu'à 56 K qui reste jusqu'à aujourd'hui la température la plus élevée dans la famille des pnictures, comme il est rapportée dans les composés  $\text{SmO}_{1-x}\text{F}_x\text{FeAs}$ <sup>[72]</sup> et  $\text{Gd}_{1-x}\text{Th}_x\text{FeAsO}$ <sup>[73]</sup>.

D'un autre côté, le fait d'utiliser des éléments terre rare ayant des moments magnétiques de spin  $4f$  comme  $Ln = \text{Ce}, \text{Nd}, \text{Pr}$  et  $\text{Sm}$ <sup>[74-78]</sup>, cela fournit une interaction magnétique supplémentaire et facilite l'ordre antiferromagnétique de spins à basse température, ce qui conduit à la coexistence de la supraconductivité avec l'antiferromagnétisme.

Outre le type 1111, d'autres types de structures supraconductrices à base de fer ont également été synthétisés, tous avec une  $T_C$  inférieur à 40 K. La famille des supraconducteurs à base de Fe de type 122,  $\text{AFe}_2\text{As}_2$  ( $A=\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$  etc.) à caractère métallique<sup>[64,79-80]</sup>, possède généralement une supraconductivité, un ordre magnétique exotique, une fluctuation de valence et un fermion lourd<sup>[81]</sup>. Afin d'explorer le mécanisme supraconducteur de ces matériaux, de nombreux travaux de recherche actuels se sont concentrés sur ces matériaux ternaires  $\text{ThCr}_2\text{Si}_2$ <sup>[82-83]</sup>. Parmi ces composés, nous citons le composé ternaire de type  $\text{ThCr}_2\text{Si}_2$  (notés 122) à base de FeAs, dopé K :  $(\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x)\text{Fe}_2\text{As}_2$  (cette substitution correspond à un dopage en trou), avec une remarquable température critique  $T_C$  de 38 K lorsque  $x = 0,4$ .



Fait intéressant, des études ultérieures ont montré que la supraconductivité peut également être induite par substitution du métal de transition avec une température critique maximum  $T_C = 23$  K dans le composé  $\text{Ba}(\text{Fe}_{0,93}\text{Co}_{0,07})_2\text{As}_2$  [84-85]. La supraconductivité peut également être induite par substitution au site pnictogène [86]. Le maximum  $T_C=30$  K est enregistré pour  $\text{BaFe}_2(\text{As}_{0,68}\text{P}_{0,32})_2$ .

Les supraconducteurs à base de fer ont été étendus à une grande variété de matériaux, y compris les familles : 111 ( $\text{LiFeAs}$ ,  $T_C=18\text{K}$ ) [87], 11 ( $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ ,  $T_C=15\text{K}$ ) [88], 1111 ( $\text{Ca}_{1-x}\text{Pr}_x\text{FFeAs}$ ,  $T_C=52\text{K}$ ) [89], 42622 avec des blocs pérovskites entre les couches fer-arsenic ( $\text{Sr}_4\text{V}_2\text{O}_6\text{Fe}_2\text{As}_2$ ,  $T_C=37\text{K}$ ) [90] et  $\text{Ca}_4(\text{Mg}, \text{Ti})_3\text{O}_{8-y}\text{Fe}_2\text{As}_2$ ,  $T_C = 43\text{K}$ ) [91]. Récemment, une  $T_C$  de 38K a été reportée dans le composé  $\text{Ca}_{10}(\text{Pt}_4\text{As}_8)(\text{Fe}_{2-x}\text{Pt}_x\text{As}_2)$ , pour  $x = 0.36$  [92], ainsi qu'une  $T_C=35$  K [93] dans d'autres variantes tel le composé  $\text{RbGd}_2\text{Fe}_4\text{As}_4\text{O}_2$  de type 12442 de la famille des pnictures.

Les supraconducteurs à base de Fe sont des supraconducteurs de type II et présentent les caractéristiques d'une supraconductivité non conventionnelle.

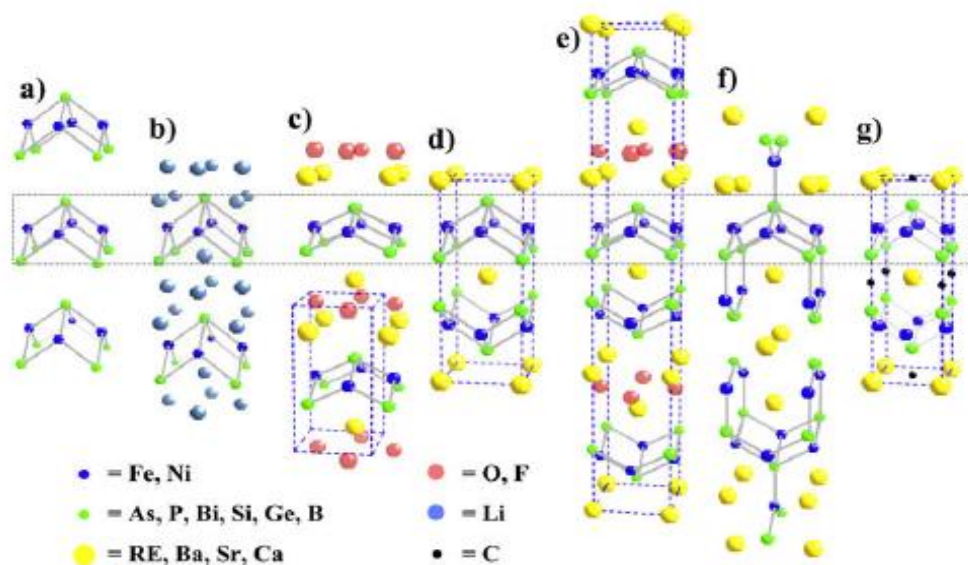
Les propriétés électroniques des pnictures de fer sont essentielles pour comprendre leur diagramme de phase, leur mécanisme et leurs propriétés de transport. La tendance générale est que la température  $T_C$  optimale est plus élevée dans l'ordre  $1111 > 122 > 11$  [94]. Leur structure électronique possède un caractère métallique avec une nature multi-bande [82, 83, 95] qui suit le modèle à cinq bandes. Cette structure à basse énergie est dominée par les états  $\text{Fe-}3d$  [96]. La surface de Fermi est généralement composée de surfaces de type trou au nombre de trois près du centre de la zone le long de la ligne de haute symétrie  $\Gamma$ -Z de la zone de Brillouin et de deux surfaces de type électron au coin de la zone le long de la ligne M-A. Ces surfaces résultent de cinq bandes qui traversent le niveau de Fermi.

### I.5.2.3. Propriétés générales des pnictures à base de Nickel

Le métal de transition Nickel (Ni) est situé dans la même période que le fer (Fe) dans le tableau de Mendeleïev. Nous pouvons donc s'attendre à une supraconductivité similaire dans les composés à base de Ni. Même avant que la supraconductivité ne soit trouvée dans le composé  $\text{LaFeAs}(\text{O}, \text{F})$  à la température critique  $T_C=26$  K, on savait que le composé  $\text{LaNiPO}$  analogue, à base de Ni était un supraconducteur avec une  $T_C=4,3$  K [47, 97]. Alors que de nombreux composés supraconducteurs contenant des plans  $\text{Fe}_2\text{As}_2$  avec des températures de transition bien supérieures à 5 K ont été trouvés [64, 87, 98, 99], à ce jour aucun des composés

analogue à base de nickel contenant des plans  $Ni_2Pn_2$  (à l'exception des borocarbures de nickel) ne présente de supraconductivité à des températures de transition supérieures à 5 K [47, 65, 97, 100-106]. Il y a deux raisons possibles à cela [107]: (1) la supraconductivité dans les composés de nickel n'a aucun rapport avec les systèmes à base de fer et est probablement une supraconductivité conventionnelle ou (2) le mécanisme d'appariement est en fait le même comme dans les systèmes à base de fer, mais les conditions de supraconductivité ne sont pas aussi optimisées pour les systèmes à base de Ni que pour les systèmes à base de Fe. Pour le moment, pas de définition définitive. La **Figure I.16** montre les structures cristallines qui contiennent les plans  $Ni_2X_2$  et qui se sont révélées supraconductrices. Les types de structure incluent:  $ZrCuSiAs$ ,  $ThCr_2Si_2$ ,  $Pr_3Cu_4P_4O_2$  et  $U_3Ni_4Si_4$ .

L'observation la plus significative est qu'aucun des composés n'affiche des températures de transition supraconductrices supérieures à 5K. Le champ critique supérieur supraconducteur  $H_{c2}$  est plutôt faible, à l'exception de  $\sim 5$  T dans le  $LaNiAsO$  dopé et de 1,2 T dans  $La_3Ni_4Si_4$ . La densité d'états au niveau de Fermi est faible dans tous les composés à base de Ni [107].



**Figure I.16** : Les structures cristallines qui contiennent les plans  $Ni_2X_2$ . Structures cristallines de type : a)  $PbO$ , b)  $Cu_2Sb$ , c)  $ZrCuSiAs$ , d)  $ThCr_2Si_2$ , e)  $Pr_3Cu_4P_4O_2$ , f)  $U_3Ni_4Si_4$ , g)  $YNi_2B_2C$  [107]

Parmi les supraconducteurs à base de nickel de type 122, le  $\text{BaNi}_2\text{P}_2$  a été synthétisé pour la première fois en 1997 par Keimes et *al.* [108]. Il possède une structure en couche avec la température critique supraconductrice de 3 K, présente un paramagnétisme de Pauli et une conduction métallique [100]. La supraconductivité globale a été observée dans le composé  $\text{BaNi}_2\text{As}_2$  avec une température de transition supraconductrice de 0,7 K [107, 109-110]. L'analyse des structures de bandes électroniques et de la densité d'états (TDOS et PDOS) révèle la nature métallique des deux composés et la contribution majeure vient des états Ni-3d pour les deux phases [111].

Il a été reporté [55,70, 97] que les oxy-niactures à base de Nickel ( $\text{LaNiPnO}$  :  $Pn=P,As$ ), ayant la même structure cristalline que les composés de type 1111 à base de fer subissent une transition supraconductrice à une température critique  $T_C < 5\text{K}$ , ( $Pn=P$  :  $T_C=2.7\text{K}$  qui peut atteindre une  $T_C=3.78\text{K}$  sous une pression de 1.67 GPa et  $Pn=As$  :  $T_C=2.34\text{K}$  qui peut atteindre une  $T_C=3.14\text{K}$  sous une pression de 0.75 GPa). Fait intéressant, la dépendance à la pression de  $T_C$  est non monotone pour  $\text{LaNiPO}$  et  $\text{LaNiAsO}$  [112], un comportement inhabituel pour les supraconducteurs conventionnels à une pression inférieurs à 25 kbar, qui ressemble à celui des  $\text{LaFeAs}(\text{O}, \text{F})$  [71].

Les effets du dopage sur  $\text{LaNiAsO}$  sont remarquables. Le dopage des trous avec Sr remplaçant La [103] et le dopage électronique avec F remplaçant O [102] augmente la température de transition supraconductrice. De même une déficience en oxygène dans ces composés peut jouer un rôle équivalent à la stratégie de dopage en améliorant la  $T_C$  jusqu'à 4.1K dans  $\text{LaNiAsO}_{1-\delta}$  pour  $\delta=0.3$  [113]. Le dopage Sr dans  $\text{GdNiBiO}$  a également une légère augmentation de  $T_C$  [114]. Cette dépendance au dopage est très inhabituelle.

La structure électronique de cette famille 1111 à base de Ni possède un caractère métallique avec une nature multi-bande [82, 83, 95] qui suit le modèle à 4 bandes. Cette structure à basse énergie est dominée par les états Ni-3d [96]. La surface de Fermi est généralement composée de surfaces de type électron au nombre de trois autour de la ligne M-A de la zone de Brillouin et une surface de type trou autour de la ligne X-R de cette zone [115]. Ces surfaces résultent de quatre bandes qui traversent le niveau de Fermi.

$\text{La}_3\text{Ni}_4\text{P}_4\text{O}_2$  est un composé métallique particulièrement intéressant dans la famille des supraconducteurs à base de Ni. La structure est une combinaison entre celle des composés en couches  $\text{LaNiPO}$  et  $\text{LaNi}_2\text{P}_2$ . Le premier est un supraconducteur avec  $T_C = 4,3\text{K}$ , tandis que le second n'a montré aucune supraconductivité jusqu'à 1,8 K. On pourrait prévoir que la

dimensionnalité de  $\text{La}_3\text{Ni}_4\text{P}_4\text{O}_2$  se situe entre  $\text{LaNiPO}$  (plus 2D) et  $\text{LaNi}_2\text{P}_2$  (plus 3D) et à  $T_C=2,2\text{K}$ ,  $\text{La}_3\text{Ni}_4\text{P}_4\text{O}_2$  pourrait être utilisé pour soutenir l'argument selon lequel une dimensionnalité réduite est un moyen d'atteindre des températures de transition plus élevées. Cependant, les calculs de structure de bande initiale contredisent l'hypothèse naïve selon laquelle  $\text{La}_3\text{Ni}_4\text{P}_4\text{O}_2$  est électroniquement plus 3D que  $\text{LaNiPO}$  [107]. Récemment, la supraconductivité a été également observé dans le composé à base de Ni ( $\text{La}_3\text{Ni}_4\text{As}_4\text{O}_{2-\delta}$ , à  $T_C = 1.7\text{K}$ ) présentant une déficience en oxygène. Ce dernier présente un paramagnétisme de Pauli et une conduction métallique comme son homologue à base de Cu dont la supraconductivité n'a pas été confirmée jusque là [67].

Pour en revenir à la comparaison avec les composés à base de Fe, les calculs de structure électronique [109, 116-118] et l'expérience montrent des différences importantes entre les supraconducteurs à base de Ni et à base de Fe. En particulier, les matériaux à base de Fe présentent une faible densité de porteurs avec des surfaces de Fermi relativement petites, une densité d'états élevée et une proximité avec le magnétisme [116, 119-121]. Tandis que les composés de Ni présentent de grandes surfaces de Fermi, une densité d'états plus faible et sont apparemment plus loin des instabilités magnétiques.

Malgré l'apparente similarité entre les pnictures de fer et les cuprates, citons par exemple: leur structure lamellaire, les températures critiques relativement élevées et les plans contenant un élément de transition par lesquels se fait la supraconductivité, il importe de mentionner qu'il existe de très grandes différences entre les deux familles : les cuprates sont à l'état fondamental, des isolants de Mott avec un ordre antiferromagnétique, alors que les pnictures de fer sont des métaux ayant un ordre antiferromagnétique caractérisé par une onde de densité de spin. En fait, dans les pnictures, c'est le dopage en trous ou en électrons des couches de fer par substitution chimique ou par l'application d'une pression, qui détruit l'antiferromagnétisme et permet l'apparition de la supraconductivité. De même, la physique sous jacente de ces composés est différente, notamment au niveau de leurs structures électroniques. Contrairement aux cuprates où seule l'orbitale  $3d_{x^2-y^2}$  des atomes de cuivre intervient dans la structure de bandes au niveau de Fermi, toutes les bandes  $3d$  des atomes de fer y participent. Ceci caractérise ces nouveaux supraconducteurs à base de fer.

## I.6. La supraconductivité et ses applications

La compréhension et la maîtrise des principes de la supraconductivité est à l'origine de nombreuses applications. L'intérêt de la supraconductivité vient du transport sans perte de l'énergie électrique. Mais les matériaux supraconducteurs ont montré une autre propriété étonnante : l'effet Meissner qui permet des expériences amusantes comme celle de faire léviter un petit aimant au dessus d'un matériau supraconducteur.

L'utilisation des supraconducteurs à haute température pour les câbles des réseaux électriques a été l'une des premières applications à grande échelle envisagée après la découverte de la supraconductivité à haute température. Un câble supraconducteur conduit le courant électrique sans résistance, donc sans pertes par effet joule. Il permet ainsi d'atteindre une capacité de transport nettement plus forte qu'un câble traditionnel. Ces câbles supraconducteurs offrent des opportunités exceptionnelles pour l'alimentation des villes en électricité. Dans un proche avenir, les lignes aériennes en cuivre des réseaux de distribution d'électricité existants pourraient être remplacées par des câbles supraconducteurs souterrains transportant l'électricité de manière plus efficace tout en respectant l'environnement.

Les câbles supraconducteurs peuvent également contribuer à améliorer la sécurité d'un réseau électrique en intégrant un limiteur de courant (FCL) ou (Fault Current Limiter). Un limiteur de courant est un appareil qui limite automatiquement et naturellement le courant dès qu'il dépasse une valeur prédéterminée. Les courants ne sont actuellement pas limités mais seulement coupés par des disjoncteurs, entraînant des ruptures de la transmission d'électricité. Le FCL peut être comparé à un «super fusible» permanent puisqu'il se régénère automatiquement après un défaut d'alimentation. Il est basé sur la transition intrinsèque et pratiquement instantanée d'un état sans résistance d'un élément supraconducteur à un état fortement résistif lorsque le courant franchit une certaine valeur.

Quant au Stockage d'énergie, de l'énergie peut être stockée via un courant électrique envoyé dans une bobine de fil supraconducteur. Une fois la bobine court-circuitée (refermée sur elle-même), le courant circule quasi-indéfiniment sans pertes et produit un champ magnétique « éternel » L'énergie est donc stockée dans la bobine sous forme magnétique et électrique et peut ensuite être récupérée en un temps très court.

Les propriétés «mécaniques» de la supraconductivité sont exploitées dans le domaine des transports : l'opposition entre un champ magnétique fixe (la voie) et un champ magnétique embarqué (bobines supraconductrices placées et refroidies à bord du train) permet

de faire «léviter» des trains sans frottement entre corps solides. Au Japon, le train le plus rapide du monde (603 km/h en avril 2015) utilise des supraconducteurs et lévite à plusieurs centimètres au-dessus de ses rails. Le développement commercial de ces trains est encore limité par le coût des rails spéciaux qui sont nécessaires pour les faire circuler.

La supraconduction est aujourd'hui davantage appliquée aux courants faibles, c'est-à-dire aux applications de traitement de l'information comme les téléphones portables ou les ordinateurs. Les filtres les plus performants disponibles pour les antennes relais des réseaux mobiles utilisent d'ores et déjà des supraconducteurs : un petit « frigo » refroidit le circuit électronique en utilisant l'énergie électrique.

En médecine, les IRM (Imageries par Résonance Magnétique) utilisent de très forts champs magnétiques créés par une bobine de fil supraconducteur plongé dans un liquide très froid comme l'hélium, ce qui permet d'obtenir une image de grande qualité.

Les scientifiques et les ingénieurs développent maintenant un SIS (Supraconducteur-Isolant-Supraconducteur) pour fabriquer des jonctions Josephson à l'aide de supraconducteurs à base de fer nouvellement découverts qui sont le composant de base des dispositifs supraconducteurs. Avec le développement de magnétomètres SQUID (Dispositif d'Interférence Quantique Supraconducteur) à haute  $T_C$  qui fonctionnent à des températures plus élevées que les conventionnelles, cette recherche vise des applications impliquant des mesures biomagnétiques ultra-sensibles telles que la magnéto céphalographie et la magnéto-cardiographie.

---

**La rédaction de cette partie est basée la bibliographie suivante :**

J. Etourneau, Revue Phys. Appl. **21**, 649-657 (1986); [https://fr.wikipedia.org/wiki/M%C3%A9tal\\_de\\_transition](https://fr.wikipedia.org/wiki/M%C3%A9tal_de_transition); Raphaël SERRA, Thèse de Doctorat de l'université de Toulouse (2009), F.Zazoua, Thèse de Doctorat de l'université DJILLALI LIABES de SIDI BEL ABBES (2016); N. BOUSSOUF Thèse de Doctorat de UNIVERSITE MENTOURI de CONSTANTINE (2011); N. BENMEDAH Thèse de Doctorat de l'université DJILLALI LIABES de SIDI BEL ABBES (2019); [Wikipedia.org/wiki/supraconductivité](https://fr.wikipedia.org/wiki/supraconductivité) (2015); C. Kittel, P. McEuen, New York: Wiley; (1996); S. ABBAOUI, Mémoire de Magister de l'université DJILLALI LIABES de SIDI BEL ABBES (2013); S.ABBAOUI, Thèse de Doctorat de l'université DJILLALI LIABES de SIDI BEL ABBES (2018); L.CHAUVIERE, Thèse de Doctorat de Université Paris Diderot (Paris 7) (2011); Projet-ANR-10-BLAN-0408.

## Bibliographie

- [1] J. G. Bednorz, K.A. Muller, *Z. Phys. B-Condensed Matter*, **64**, 189 (1986).
- [2] Y. Kamihara, T. Watanabe, M. Hirano and H. Hosono, *J. Am. Chem. Soc* **130**, 3296 (2008).
- [3] S. V. Eliseeva, and J. C. G. Bünzli, *New J. Chem.* **35**, 1165 (2011).
- [4] J. C. G. Bünzli and S. V. Eliseeva, *Chem. Sci.* **4**, 1939 (2013).
- [5] H. K. Onnes, *Van Wetenschappen (Amsterdam)*. **14**, 113-818 (1912).
- [6] C. Kittel, P. McEuen. *Introduction to solid state physics*. New York: Wiley; 1996 Dec.
- [7] W. Meissner, R. Ochsenfeld, *Naturewissenschaften*. **21**, 787 (1933).
- [8] F. London and H. London, *Proceedings of the Royal Society of London, Series A-Mathematical and Physical Sciences*, **149**, 71–88 (1935).
- [9] Corentin JOREL, “Thèse de doctorat”, Institut National polytechnique, Grenoble, France (2004).
- [10] V. L. Ginzburg, L. D. Landau, *Zh. Eksp. Teor. Fiz*, **20**, 1064–1082 (1950).
- [11] A. A. Abrikosov, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*. **86**, 489 (1952).
- [12] J. Bardeen, L. N. Cooper and J. R. Schrieffer, *Phys. Rev.* **108**, 1175-1204 (1957).
- [13] <https://fr.wikipedia.org/wiki/Niobium-germanium> (2018).
- [14] Ronan LAMY, “Thèse de doctorat”, Université de Paris 6, France (2004).
- [15] [Wikipedia.org/wiki/supraconductivité](https://fr.wikipedia.org/wiki/supraconductivité) (2015).
- [16] M. Tinkham: “Introduction to Superconductivity”. 2<sup>nd</sup> édition. Dover Publications, 2004, page 480. ISBN 0486435032.
- [17] L. Chauviere, “Thèse de Doctorat”, Université de Paris Diderot (Paris 7) (2011).
- [18] H. Alloul. *Physique des électrons dans les solides: Tome1. Volume1*, Ecole polytechnique, (2007).
- [19] A. A. Abrikosov: “On the magnetic properties of superconductors of the second group”. *Sov. Phys. JETP*. **5**, 1174-1182 (1957).
- [20] Les supraconducteurs, [ins-2.epfl.ch/lectures/solid/cours/Chapitre\\_8](https://ins-2.epfl.ch/lectures/solid/cours/Chapitre_8).
- [21] M. Schluter, M. Lannoo, M. Needels, G. A. Baraff, D. Tomanek, *Phys. Rev. Lett*, **68**, 526–529 (1992).
- [22] G. R. Stewart: “Heavy-fermion systems”. *Reviews of Modern Physics*, **56**, 755 (1984).
- [23] D. Jerome, A. Mazaud, M. Ribault and K. Bechgaard, *Journal de Physique Letters*, **41**, 95-98 (1980).
- [24] K. M. Shen, J. C. S. Davis, *Materials Today*, **11**, 14-21 (2008).

- [25] M. K. Wu, J. R. Ashburn, C. J. Torng, P. H. Hor, R. L. Meng, L. Gao, Z. J. Huang, Y. Q. Wang and C. W. Chu, *Physical Review Letters* **58**, 908–910 (1987).
- [26] A. Schilling, M. Cantoni, J. D. Guo et H. R. Ott, *Nature*, **363**, 56–58 (1993).
- [27] P. A. Lee, *Reports on Progress in Physics*, **71**, 012501 (2008).
- [28] C. W. Chu, L. Gao, F. Chen, Z. J. Huang, R. L. Meng et Y. Y. Xue, *Nature*, **365**, 323 (1993).
- [29] R. Z. An, L. Wei, Y. Jie, Y. Wei, S. X. Li, Z. Cai, C. G. Can, D. X. Li, S. L. Ling, Z. Fang, and Z. Z. Xian, *Chin. Phys. Lett.* **25**, 2215 (2008).
- [30] T. C. Ozawa, S. M. Kauzlarich, *Sci. Techno. Adv. Mater*, **9**, 033003 (2008).
- [31] J. Paglione and R. L. Greene, *Nature Physics*, **6**, 645 (2010).
- [32] S L Brock and S M Kauzlarich, *Chemtech*, **25** 18 (1995).
- [33] S L Brock and S M Kauzlarich, *Comments Inorg. Chem.***17**, 213 ..(1995)
- [34] S L Brock, N P Raju, J E Greedan and S M Kauzlarich, *J. Alloys Compd.* **237** 9(1996)
- [35] S L Brock and S M Kauzlarich, *J. Alloys Compd.* **241** 82 (1996).
- [36] T. C Ozawa, M. M. Olmstead, S L Brock, S M Kauzlarich and D M Young, *Chem. Mater.*, **10** 392 (1998).
- [37] T. C. Ozawa, S. M. Kauzlarich, M. Bieringer, C. R. Wiebe and J. E. Greedan, *Chem. Mater.*, **13** 973 (2001).
- [38] E. A. Axtell, T. Ozawa, S. M. Kauzlarich and R. R. Singh, *J. Solid State Chem.* **134**, 423 (1997).
- [39] T. C. Ozawa, R. Pantoja, E. A. Axtell, S. M. Kauzlarich, J. E. Greedan, M. Bieringer and J. W. Richardson, *J. Solid State Chem.* **153** 275 (2000).
- [40] T. C. Ozawa, S. N. Kauzlarich, M. Bieringer and J. E Greedan , *Chem. Mater.* **13**, 1804 (2001).
- [41] T. C Ozawa and S. M Kauzlarich, *J. Cryst. Growth.* **265**, 571(2004).
- [42] R. J. Cava, H. W. Zandbergen, J. J. Krajewski, T. Siegrist, H. Y. Hwang and B. Batlogg, *J. Solid State Chem.* **129**, 250 (1997).
- [43] Y. Kamihara, H. Hiramatsu, M. Hirano, R. Kawamura, H. Yanagi, T. Kamiya and H. Hosono, *J. Am. Chem. Soc.* **128**, 10012 (2006).
- [44] A. T. Nientiedt, W. Jeitschko, P. G. Pollmeier and M. Brylak, *Z. Naturforsch B* **52**, 560 (1997).
- [45] B. I. Zimmer, W. Jeitschko, J. H. Albering, R. Glaum and M. Reehuis, *J. Alloys Compd.* **229**, 238 (1995).
- [46] P. Quebe, L. J. Terbüchte and W. Jeitschko, *J. Alloys Compd.* **302**, 70 (2000).



- [47] T. Watanabe, H. Yanagi, T. Kamiya, Y. Kamihara, H. Hiramatsu, M. Hirano and H. Hosono, *Inorg. Chem.* **46**, 7719 (2007).
- [48] D. Kaczorowski, J. H. Albering, H. Noël and W. Jeitschko, *J. Alloys Compd.* **216**, 117 (1994).
- [49] J. H. Albering and W. Jeitschko, *Z. Naturforsch. B* **51**, 257 (1996).
- [50] P. Wollesen, J. W. Kaiser and W. Jeitschko, *Z. Naturforsch. B* **52**, 1467 (1997).
- [51] T. Watanabe, H. Yanagi, Y. Kamihara, T. Kamiya, M. Hirano and H. Hosono, *J. Solid State Chem.*, **181**, 2117 (2008).
- [52] D. H. Lu, M. Yi, S.K. Mo, A. S. Erickson, *Nat.*, **455**, 81 (2008).
- [53] H. Yanagi, R. Kawamura, T. Kamiya, Y. Kamihara, M. Hirano, T. Nakamura, H. Osawa and H. Hosono, *Phys. Rev. B* **77**, 224431 (2008).
- [54] H. Lincke, T. Nilges and R. Pöttgen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **632**, 1804 (2006).
- [55] W. Dörrscheidt, N. Niess and H. Schäfer, *Z. Naturforsch. B* **31**, 890 (1976).
- [56] K. Deller and B. Eisenmann, *Z. Naturforsch. B* **32**, 612 (1977).
- [57] R. Marchand and W. Jeitschko, *J. Solid State Chem.*, **24**, 351 (1978).
- [58] W. Jeitschko, U. Meisen, M. H. Möller and M. Reehuis, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **527**, 73 (1985).
- [59] J. González, R. Kessens and H-U Schuster, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **619**, 13 (1993).
- [60] C. Zheng and R. Hoffmann, *Z. Naturforsch. B* **41**, 292 (1986).
- [61] W. Tremel and R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.*, **109**, 124 (1987).
- [62] S. L. Brock, J. E. Greedan and S. M. Kauzlarich, *J. Solid State Chem.*, **109**, 416 (1994).
- [63] M. Rotter, M. Tegel, D. Johrendt, I. Schellenberg, W. Hermes, E. Pöttgen. *Phys. Rev B*, **78**, 020503(R) (2008).
- [64] M. Rotter, M. Tegel, D. Johrendt, *Phys Rev Lett.*, **101**, 107006 (2008).
- [65] T. Klimczuk, T. M. McQueen, A. J. Williams, Q. Huang, F. Ronning, E.D. Bauer, J. D. Thompson, M. A. Green, R. J. Cava, *Phys. Rev. B* **79**, 012505 (2009).
- [66] J. W. Kaiser and W. Jeitschko, *Z. Naturforsch.* **57b**, 165–170 (2002).
- [67] J. K. Wang, A. Marcinkova, C-Wei. Chen, H. He, M. Aronson and E. Morosan, *Phys. Rev B* **89**, 094405 (2014)
- [68] T. Bartsch, C. Benndorf, H. Eckert, M. Eul and R. Pottgen, *Z. Naturforsch.*, **71b**, 149–155 (2016)
- [69] M. Eul, D. Johrendt and R. Pottgen, *Z. Naturforsch.*, **64b**, 1353 (2009)
- [70] H. H. Wen, G. Mu, L. Fang, H. Yang, and X. Zhu. *Europhys. Lett.*, **82**, 17009 (2008)

- [71] H. Takahashi, K. Igawa, K. Arii, Y. Kamihara, M. Hirano, and H. Hosono, *Nature*, **453**, 376 (2008).
- [72] Z. A. Ren, G. C. Che, X. L. Dong, J. Yang, W. Lu, W. Yi, X. L. Shen, Z. C. Li, L. L. Sun, F. Zhou, and Z. X. Zhao. *Europhys. Lett*, **83**, 17002 (2008).
- [73] C. Wang, L. Li, S. Chi, Z. Zhu, Z. Ren, Y. Li, Y. Wang, X. Lin, Y. Luo, S. Jiang, X. Xu, G. Cao, and Z. Xu, *Europhys. Lett.*, **83**, 67006 (2008)
- [74] Y. Kamihara, H. Hiramatsu, M. Hirano, Y. Kobayashi, S. Kitao, S. Higashitaniguchi, Y. Yoda, M. Seto and H. Hosono, *Phys. Rev. B*, **78**, 184512 (2008).
- [75] J. Zhao, Q. Huang, C. de la Cruz, S. Li, J. W. Lynn, Y. Chen, M. A. Green, G. F. Chen, G. Li, Z. Li, J. L. Luo, N. L. Wang and P. Dai, *Nat. Mater.* **7**, 953 (2008).
- [76] M. Fratin, R. Caivan, A. Puri, A. Ricci, Z. A. Ren, X. L. Dong, J. Yang, W. Lu, Z. X. Zhao, L. Barba, G. Arrighetti, M. Polentarutti and A. Bianconi, *Supercond. Sci. Technol.* **21**, 092002 (2008).
- [77] M. Tropeano, A. Martinelli, A. Palenzona, E. Bellingeri, E. G. d'Agliano, T. D. Nguyen, M. Affronte and M. Putti, *Phys. Rev. B* **78**, 094518 (2008)
- [78] P. Cheng, L. Fang, H. Yang, X. Zhu, G. Mu, H. Luo, Z. Wang and H. Wen, *Sci. Chin. Ser. G* **51**, 719 (2008).
- [79] K. Sasmal, B. Lv, B. Lorenz, *Phys. Rev. Lett.*, **101**, 107007 (2008).
- [80] M. S. Torikachvili, S.L. Budko, N. Ni, *Phys. Rev. Lett.* **101**, 057006 (2008).
- [81] D. Hirai, et al. *J. Phys. Soc. Jpn.* **78** (2) 023706 (2009)
- [82] D. C. Johnston, *Adv. Phys.* **59**, 803–1061(2010).
- [83] G.R. Stewart, *Rev. Mod. Phys.* **83**, 1589–1652 (2011)
- [84] A. S. Sefat, R. Jin, M. A. McGuire, B.C. Sales, D. J. Singh and D Mandrus, *Phys. Rev. Lett.*, **101**, 117004 (2008).
- [85] N. Ni, M. E. Tillman, J.-Q. Yan, A. Kracher, S. T. Hannahs, S. L. Bud'ko, and P. C. Canfield. *Phys. Rev. B*, **78**, 214515 (2008).
- [86] S. Jiang, H. Xing, G. Xuan, C. Wang, Z. Ren, C. Feng, J. Dai, Z. Xu and G. Cao, *J. Phys. Condens. Matter*, **21**(38):382203(2009).
- [87] X. Wang, Q. Liu, Y. Lv, W. Gao, L. Yang, R. Yu, F. Li, and C. Jin, *Solid. State. Com.* **148**, 538 (2008)
- [88] K. Y. Yeh, T. W. Huang, H. L. Huang, T. K. Chen, F. C. Hsu, P. M. Wu, Y. C. Lee, Y. Y. Chu, C. L. Chen, J. Y. Luo, D. C. Yan, and M. K. Wu, *Europhys. Lett*, **84**, 37002 (2008).
- [89] P. Cheng, B. Shen, G. Mu, X. Zhu, F. Han, B. Zeng and H. H. Wen, *Europhys. Lett*, **85**, 67003 (2009).

- [901] X. Zhu, F. Han, G. Mu, P. Cheng, B. Shen, B. Zeng and H. H. Wen, *Phys. Rev. B*, **79**, 220512 (2009).
- [911] N. Kawaguchi, H. Ogino, Y. Shimizu, K. Kishio, and J. I. Shimoyama, *Appl. Phys. Exp*, **3**, 063102 (2010).
- [921] S. Kakiya, K. Kudo, Y. Nishikubo, K. Oku, E. Nishibori, H. Sawa, T. Yamamoto, T. Nozaka, and M. Nohara, *J. Phys. Soc. Japan*, **80**, 093704 (2011).
- [931] Z.C. Wang, C.Yang, He, S.Q. Wu, Z.T.Tang, Yi Liu, A. Ablimit, Q. Tao, C.Mu. Feng, Z.A. Xu, and G.H. Cao.. *J. Phys. Condens. Matter*, **29** (11), 11LT01, (2017).
- [941] S. K. Shrivastava1 and G. Kumar. *www.jetir.org* (ISSN-2349-5162) *JETIR*, Volume **6**, Issue 5 May (2019)
- [951] V. B. Zabolotnyy, , D. S. Inosov, D. V. Evtushinsky , A. Koitzsch1 , A. A. Kordyuk, G. L. Sun , J. T. Park , D. Haug , V. Hinkov , A. V. Boris, C. T. Lin , M. Knupfer , A. N.Yaresko and B. Buchner , *Nat.*, **457**, 569-572 (2009).
- [961] D. J. Singh, *Physica C*, **469**, 418 (2009).
- [971] M. Tegel, D. Bichler, D. Johrendt, *Solid State Sci.*, **10**, 193 (2008).
- [981] Z.-A. Ren, W. Lu, J. Yang, W.Yi, X.-L. Shen, Z.-C. Li, G.-C. Che, X.-L. Dong, L.-L. Sun, F. Zhou, Z.-X. Zhou, *Chin. Phys. Lett.*, **25**, 2215 (2008).
- [991] F. C. Hsu, J.-Y. Luo, K.-W. Yeh, T.-K. Chen, T.-W. Huang, P. M. Wu, Y.-C. Lee, Y.-L. Huang, Y.-Y. Chu, D.-C. Yan, M.-K. Wu, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **105**, 14262 (2008).
- [100] T. Mine, H. Yanagi, T. Kamiya, Y. Kamihara, M. Hirano, H. Hosono, *Solid State Commun.* **147**, 111 (2008).
- [101] F. Ronning, E.D. Bauer, T. Park, S.-H. Baek, H. Sakai, J.D. Thompson, *arxiv:/* 0902.0663, 2009.
- [102] Z. Li, G.F. Chen, J. Dong, G. Li, W.Z. Hu, D. Wu, S.K. Su, P. Zheng, T. Xiang, N.L.Wang, J. L. Luo, *Phys. Rev. B* **78**, 060504. R (2008).
- [103] L. Fang, H. Yang, P. Cheng, X. Zhu, G. Mu, H.-H. Wen, *Phys. Rev. B* **78**, 104528 (2008).
- [104] F. Ronning, N. Kurita, E. D. Bauer, B. L. Scott, T. Park, T. Klimczuk, R. Movshovich, J. D. Thompson, *J. Phys. Condens. Matter*, **20** (34) 342203 (2008).
- [105] E.D. Bauer, F. Ronning, B.L. Scott, J.D. Thompson, *Phys. Rev. B*, **78**, 172504 (2008).
- [106] V. L. Kozhevnikov, O.N. Leonidova, A.L. Ivanovskii, I.R. Shein, B.N. Goshchitskii, A. E. Karkin, *JETP* **87**, 649(2008).
- [107] F. Ronning E.D. Bauer, T. Park, N.Kurita, T. Klimczuk, R.Movshovich, A. S. Sefat, D. Mandrus & J. D. Thompson. *Physica C: Superconductivity* **469**, 396–403 (2009).

- [108] V. Keimes, D. Johrendt, A. Mewis, C. Huhnt & W. Schlabit, *Chemie*, **623** (11), 1699–1704 (1997).
- [109] I. R. Shein, A.L. Ivanovskii, *Phys. Rev. B*, **79**, 054510 (2009).
- [110] N. Kurita, M. Kimata, K. Kodama, A. Harada, M. Tmita, H. S. Suzuki & T. Terashima. *Journal of Physics-Conference Series.*, **273**, 012098 (2011).
- [111] M. A. Rahman, M.Z. Rahaman, M. L. Ali, *Chinese Journal of Physics*, **59**, 58–69 (2019).
- [112] H. Okada, Y. Takahashi, K. Igawa, K. Arii, H. Takahashi, T. Watanabe, H. Yanagi, Y. Kamihara, T. Kamiya, M. Hirano, H. Hosono, S. Nakano, T. Kikegawa, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **77SC**, 119 (2008).
- [113] L. M. Chen , B. Xu, Y. Zhang, X.Y. Zhang , Z.P. Chen , R. Zhang , X. Wang, *Journal of Alloys and Compounds* **601**, 19–24 (2014).
- [114] J. Ge, S. Cao, J. Zhang, *ArXiv: 0807.5045* (2008).
- [115] W. B. Zhang, X.B. Xiao, et al. *Phys Rev B*, **77**, 214513 (2008).
- [116] D. J. Singh and M.H. Du, *Phys. Rev. Lett.*, **100**, 237003 (2008).
- [117] W.B. Zhang, X.B. Xiao, W. Li, W.Y. Yu, N. Wang, and B.Y. Tang, *arXiv:0804.1398* (2008).
- [118] I. R. Shein, V.L. Kozhevnikov, and A.L. Ivanovskii, *arXiv: 0804.4064* (2008).
- [119] S. Ishibashi, K. Terakura and H. Hosono, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **77**, 053709 (2008).
- [120] T. Yildirim, *Physical Review Letters*, **101**, 057010 (2008).
- [121] I. I. Mazin, D. J. Singh, M. D. Johannes, and M. H. Du, *arXiv: 0803.2740* (2008).

## II. Concepts de base du calcul *ab-initio*

### II.1. Introduction

Les propriétés de la matière dépendent des lois qui gouvernent les interactions entre les différentes particules qui la constituent. Ces interactions sont décrites par les lois de la mécanique quantique qui utilise des méthodes de calculs *ab initio* basées sur divers formalismes mathématiques. Au niveau des méthodes de premiers principes deux grandes écoles se rencontrent :

1. Les méthodes Hartree-Fock (HF) et post-Hartree-Fock communes aux chimistes. Ces méthodes sont beaucoup utilisées en chimie quantique pour traiter les atomes et les molécules, mais elles sont moins précises pour les solides.
2. Les méthodes basées sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) plus utilisées par les physiciens.

Les premières décrivent les électrons individuels en interaction avec le reste des électrons et des noyaux du milieu, alors que les seconds se basent sur une description du système en entier, de manière à constituer une meilleure approximation pour la résolution de ce type de problèmes poly-électroniques.

Dans ce chapitre, nous allons exposer les formalismes qui forment la base du calcul *ab-initio* utilisé dans cette thèse. En particulier le formalisme de la Théorie de la Fonctionnelle de la densité (DFT) dont le principal intérêt est de permettre une modélisation des systèmes relativement étendus (molécules de taille importante, solides) et une description fiable et précise de leurs propriétés fondamentales. Cette théorie présente aussi l'avantage de prendre en considération la corrélation électronique directement au sein de son formalisme. Cet aspect est d'une très grande importance, en particulier pour le traitement des matériaux oxy-nitrides à base de terres rares tels considérés au cours de cette étude.

## II.2. L'équation de Schrödinger

En mécanique quantique, la structure électronique d'un système à plusieurs noyaux et électrons est décrite par l'équation fondamentale établie par Erwin Schrödinger (1887-1961) en 1925<sup>[1]</sup>. L'équation de Schrödinger indépendante du temps dans le cadre d'un système non-relativiste s'écrit :

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

Où :

$\hat{H}$ , est l'opérateur Hamiltonien total du système à plusieurs corps

$E$ , l'énergie totale du système

$\Psi$ , la fonction d'onde (fonction propre)

L'Hamiltonien représente les différentes contributions à l'énergie totale du système constitué de  $N$  électrons de masse  $m_e$ , de charge  $-e$  et de position  $r_i$  et  $M$  noyaux de masse  $M_A$ , de charge  $+Z_A e$  et repérés par les vecteurs positions  $R_A$ . Il sera tel que :

$$\hat{H}_{\text{tot}} = \hat{T}_{\text{noy}} + \hat{T}_e + \hat{V}_{e-e} + \hat{V}_{e-\text{noy}} + \hat{V}_{\text{noy-noy}} \quad (\text{II.2})$$

Cet opérateur est la somme de plusieurs termes qui, exprimés en unités S.I, s'écrivent sous la forme suivante :

$$\hat{T}_{\text{noy}} = - \sum_A^M \frac{\hbar^2}{2M_A} \nabla_{R_A}^2 \quad (\text{II.3})$$

$$\hat{T}_e = - \sum_i^N \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_{r_i}^2 \quad (\text{II.4})$$

$$\hat{V}_{e-e} = \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_i^N \sum_{j \neq i}^N \frac{e^2}{|r_j - r_i|} \quad (\text{II.5})$$

$$\hat{V}_{e-\text{noy}} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_A^M \sum_i^N \frac{Z_A e^2}{|r_i - R_A|} \quad (\text{II.6})$$

$$\hat{V}_{\text{noy-noy}} = \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_A^M \sum_{B \neq A}^M \frac{Z_A Z_B e^2}{|R_B - R_A|} \quad (\text{II.7})$$

$T_{\text{noy}}$  et  $T_e$ , représentent l'énergie cinétique des noyaux et celle des électrons respectivement.  $V_{e-e}$ , est l'énergie potentielle de répulsion entre les électrons,  $V_{\text{noy}-e}$  l'énergie potentielle d'attraction noyaux-électrons et enfin  $V_{\text{noy}-\text{noy}}$  l'énergie potentielle d'interaction entre les noyaux.

A ce stade, l'opérateur hamiltonien dépend de  $(N+M)$  particules en interaction ce qui nécessite un recours à des approximations fondamentales et simplificatrices sur lesquelles reposent la majorité des méthodes *ab initio* pour rendre solubles les problèmes dits à  $N$  corps. La première approximation qui peut être introduite est l'approximation de *Born-Oppenheimer*<sup>[2]</sup>.

### II.3. Approximation de Born-Oppenheimer

Dans cette approximation<sup>[2]</sup>, le mouvement des noyaux par rapport aux électrons est négligé. Ceci est justifié par le fait que la masse d'un noyau quelconque est nettement supérieure à celle de l'électron. Ils seront donc considérés comme figés (immobiles). L'énergie cinétique des noyaux est donc nulle ( $T_{\text{noy}} = 0$ ) et l'énergie coulombienne  $V_{\text{noy}-\text{noy}}$  due à la répulsion entre noyaux devient une constante (qu'on peut choisir comme nouvelle origine des énergies).

L'hamiltonien total de l'équation (II.2) peut alors être remplacé par l'hamiltonien suivant :

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{V}_{e-e} + \hat{V}_{e-\text{noy}} \quad (\text{II.8})$$

Le problème est maintenant purement électronique et néglige les vibrations du réseau, ce qui donne à cette approximation le nom adiabatique .

Plusieurs méthodes existent pour la résolution de l'équation (II.8) dont les premières sont les méthodes de *Hartree-Fock* basées sur l'hypothèse des électrons libres.

### II.4. Approximation de Hartree (électron libre)

L'approximation de *Hartree*<sup>[3]</sup> consiste à chercher les fonctions propres de  $\hat{H}$  sous la forme approchée d'un produit de fonctions d'ondes mono-électronique  $\Psi_i$  appelées orbitales

$$\Psi_{\text{approchée}} = \Psi_1(r_1) \Psi_2(r_2) \dots \Psi_N(r_N) \quad (\text{II.9})$$





Inter-changer deux électrons revient à inter changer deux lignes du déterminant de Slater ci-dessus, ce qui a comme conséquence le changement de signe de  $\Psi_e$ .

L'énergie électronique moyenne  $E_e$  est obtenue par une minimisation de l'Hamiltonien électronique en appliquant le principe variationnel :

$$\langle \hat{H} \rangle = \frac{\langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} \quad (\text{II.12})$$

Le calcul variationnel montre que chaque fonction d'onde  $\psi_i(\mathbf{r})$  doit, pour rendre minimale l'énergie moyenne  $\langle H \rangle$ , être elle-même solution d'une équation différentielle du second ordre qui a la forme d'une équation de Schrödinger à une particule. (Equation II.13)

$$[-\nabla^2 + W(\mathbf{r}) + U_i(\mathbf{r})]\psi_i(\mathbf{r}) = E_i \psi_i \quad (\text{II.13})$$

Le premier terme de cette équation est le potentiel  $W(\mathbf{r})$ , il est issu directement de l'hamiltonien  $\hat{H}$ . Il représente l'interaction coulombienne de l'électron avec tous les noyaux du cristal, et il possède la périodicité du réseau de Bravais.

Le second terme de l'équation (II.13),  $U_i(\mathbf{r})$  appelé potentiel moyen auto-cohérent représente la répulsion coulombienne exercée sur l'électron  $i$  par tous les autres électrons  $j \neq i$ , chacun étant dans son état  $\psi_j$  :

$$U_i(\mathbf{r}) = \iiint \frac{q^2 \rho_j(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3 \mathbf{r}' \quad (\text{II.14})$$

La densité électronique au point  $\mathbf{r}'$  est donné par :

$$\rho_i(\mathbf{r}') = \sum_{j \neq i} |\psi_j(\mathbf{r}')|^2 \quad (\text{II.15})$$

Il existe  $N$  équations de la forme (II.13) pour chaque densité électronique au point  $\mathbf{r}'$  toutes différentes et couplées entre elles par les différents potentiels  $U(\mathbf{r})$ . Le calcul est sans solution en pratique si l'on ne procède pas à des approximations supplémentaires. Par conséquent, il faut résoudre l'équation par approximations successives jusqu'à ce qu'il y ait auto-cohérence des solutions trouvées. Il s'agit donc d'une méthode itérative avec une mise à jour à chaque itération jusqu'à ce qu'une convergence satisfaisante soit obtenue sur l'énergie, la fonction d'onde, .....etc.

La méthode de Hartree–Fock est une approximation de champ moyen à particules indépendantes qui conduit à de bons résultats, notamment en physique moléculaire. Cependant, elle donne toujours une borne supérieure à l'énergie et ne tient pas compte des effets de corrélations électroniques.

### II.5.1. La corrélation

Physiquement le mouvement d'un électron n'est évidemment pas indépendant du mouvement des autres électrons en raison de la répulsion de sa charge négative. En aucun cas, un déterminant de Slater, utilisé dans la méthode Hartree-Fock, ne permet de rendre compte correctement de ce mouvement électronique corrélé. En effet, l'approximation HF n'exclut pas que deux électrons de spins opposés puissent se trouver en même endroit et ceci constitue son plus grand handicap.

L'énergie de corrélation peut être définie comme étant la différence entre l'énergie non-relativiste exacte et l'énergie HF (à la limite HF).

Une alternative de choix pour l'ajout de la corrélation électronique est l'utilisation d'une méthode basées sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (comme il sera décrit dans les paragraphes suivants). Une méthode moderne et certainement plus puissante et qui tient compte de l'effet d'échange et de corrélation.

## II.6 Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

Dans la théorie de la fonctionnelle de la densité comme son nom l'indique, les propriétés de l'état fondamental, d'un système de particules en interaction, dépendent toutes de la densité électronique du système ( $\rho$ ). C'est en fait une idée ancienne qui date principalement des travaux de Thomas <sup>[8]</sup>, Fermi <sup>[9]</sup> en 1927 et Slater (méthode  $X\alpha$  de Slater formulée en 1951) <sup>[10]</sup>. Cependant, sa véritable concrétisation ne s'est établie qu'avec les deux théorèmes fondamentaux énoncés par Hohenberg et Kohn <sup>[11]</sup>.

Mathématiquement, la densité électronique  $\rho(r)$  est une fonction positive qui dépend uniquement des 3 coordonnées ( $x, y, z$ ) de l'espace. Cette quantité s'annule à l'infini et vaut  $N$  lorsqu'elle est intégrée sur tout l'espace :

$$\lim_{r \rightarrow \infty} \rho(r) = 0, \quad (\text{II. 16})$$

$$\text{et} \quad \int \rho(r) d^3 r = N \quad (\text{II. 17})$$

En pratique,  $\rho(r)$  est une observable qui peut être mesurée, notamment par diffraction des rayons X. La reliaison à la description classique des molécules se fait aisément puisqu'elle

contient toute l'information nécessaire pour établir la structure atomique telle qu'on la dessine usuellement. Le système peut donc être décrit sans problème par sa densité électronique.

### II.6.1. Théorèmes de Hohenberg et Kohn

❖ **Théorème 1** : « pour un système d'électrons en interaction, le potentiel externe  $v_{\text{ext}}(r)$  est déterminé d'une façon unique, à une constante près, par la densité électronique de l'état fondamental  $\rho(r)$  » (**Figure II.1**)

Une conséquence immédiate de ce théorème est que puisque  $\rho(r)$  fixe le nombre d'électrons, il s'ensuit que la densité électronique  $\rho(r)$  détermine également de façon unique la fonction d'onde et toutes les propriétés électroniques du système. Ce qui montre que l'énergie totale  $E$  d'un système interagissant dans un potentiel externe est une fonctionnelle unique de la densité électronique  $\rho(r)$  :

$$E = E[\rho(r)] \quad (\text{II.18})$$

L'équation (II.18) peut être réécrite comme la somme d'une fonctionnelle inconnue, dite de Hohenberg et Kohn  $F[\rho(r)]$  et de l'énergie électrostatique des électrons dans un potentiel externe  $v_{\text{ext}}$ :

$$E[\rho(r)] = T_e[\rho(r)] + V_{e-e}[\rho(r)] + V_{e-n}[\rho(r)] \quad (\text{II.19})$$

$$\text{Où} \quad E[\rho(r)] = F[\rho(r)] + \int \rho(r)v_{\text{ext}}(r)d^3r \quad (\text{II.20})$$

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

$v_{\text{ext}}(r)$ , est le potentiel extérieur.

$\int \rho(r)v_{\text{ext}}(r)d^3r$ , représente l'interaction noyaux-électrons.

$F[\rho(r)]$  est une fonctionnelle de la densité électronique  $\rho(r)$ . Elle est indépendante du potentiel extérieur et universel pour tout système à  $N$  électrons. Elle contient les contributions cinétiques  $T_e[\rho(r)]$  et l'énergie coulombienne due à l'interaction entre les électrons  $V_{e-e}[\rho(r)]$ . Les expressions explicites de ces deux fonctionnelles ne sont pas connues, par contre nous pouvons extraire de  $V_{e-e}[\rho(r)]$  la partie classique qui n'est autre que l'énergie de Hartree ( $V_{e-e}^{\text{cla}}[\rho(r)]$ ).

$$V_{e-e}^{cla}[\rho(r)] = \frac{1}{2} \int \frac{\rho(r)\rho(r')}{r-r'} d^3r \cdot d^3r' \quad (\text{II. 22})$$

❖ **Théorème 2** : Le minimum de la fonctionnelle d'énergie totale  $E(\rho)$  du système correspond à la densité exacte de l'état fondamental  $\rho_0(r)$  (**Figure II.2**), par conséquent, la densité de l'état fondamental peut être obtenue à partir du principe variationnel :

$$E[\rho_0] = \text{Min } E[\rho] \quad (\text{II. 23})$$

$$\text{Et } F[\rho(r)] = \langle \Psi | \hat{T} + \hat{V} | \Psi \rangle \quad (\text{II. 24})$$

$\rho_0$  : La densité de l'état fondamental

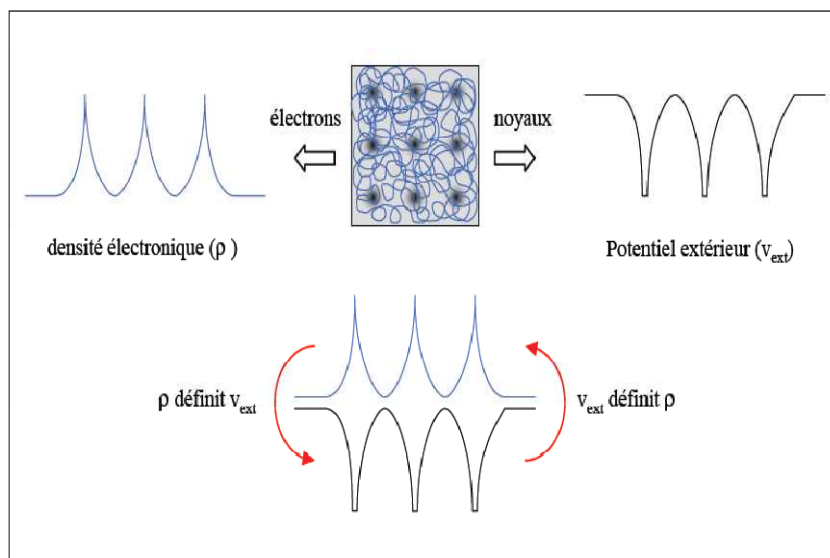
Le second théorème explique que l'énergie  $E[\rho_{\text{test}}]$  associée à toute densité d'essai, satisfaisant les conditions limites nécessaires  $\rho_{\text{test}}(r) \geq 0$  et  $\int \rho_{\text{test}}(r) d^3r = N$  et associée à un potentiel extérieur  $v_{\text{ext}}$ , est supérieure ou égale à l'énergie associée à la densité électronique de l'état fondamental  $E[\rho_{\text{fond}}]$ . Ce théorème n'est rien d'autre que le principe variationnel exprimé pour des énergies fonctionnelles d'une densité  $E[\rho]$  et non d'une fonction d'onde  $E[\psi]$  [12, 13].

**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.

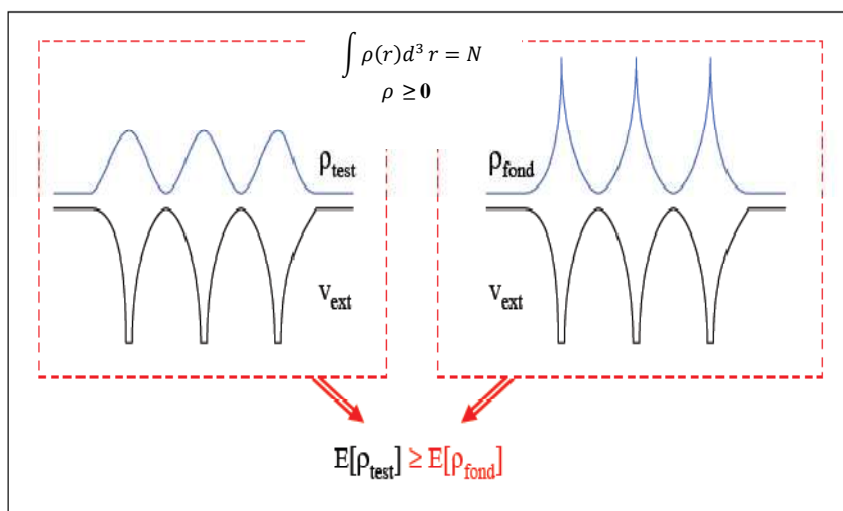
Pour un système à spin polarisé, l'énergie totale et les autres propriétés de l'état fondamental deviennent une fonctionnelle des deux densités de spin haut et bas :

$$E = E[\rho \uparrow, \rho \downarrow]$$

Il n'existe malheureusement pas de forme exacte analytique pour la fonctionnelle  $F[\rho(r)]$  qui permettrait de résoudre le problème à  $N$ -corps. A ce stade, la théorie de la fonctionnelle de la densité n'est donc qu'une théorie purement formelle qui ne peut être exploitée telle quelle. Pour que les théorèmes de Hohenberg et Kohn puissent être utilisés, nous allons devoir utiliser la formulation du problème imaginée par Kohn et Sham et qui tient compte de certaines approximations.



**Figure II.1:** Premier théorème de Hohenberg et Kohn.

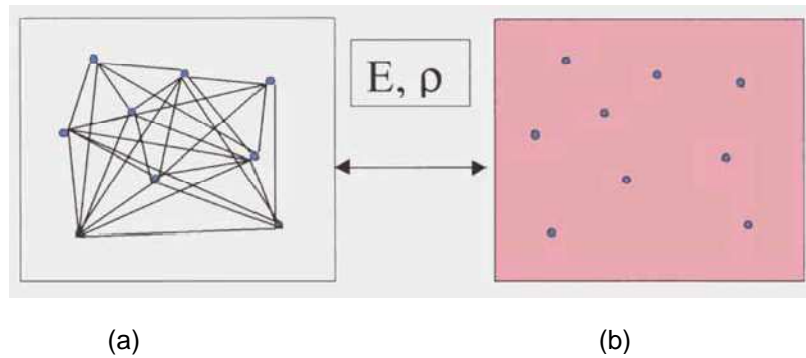


**Figure II.2:** Second théorème de Hohenberg et Kohn.

### II.6.2. Approche de Kohn-Sham (1965)

En 1965, Walter Kohn et Lu Sham<sup>[14]</sup> ont proposé une solution pour résoudre l'équation qui consiste à remplacer le système d'électrons en interaction, impossible à résoudre analytiquement, par un problème d'électrons indépendants évoluant dans un potentiel effectif. Ils ont alors introduit la notion de système fictif de  $N$  électrons sans interaction de même densité  $\rho(\mathbf{r})$  que le système réel d'électrons en interaction dans son état fondamental.

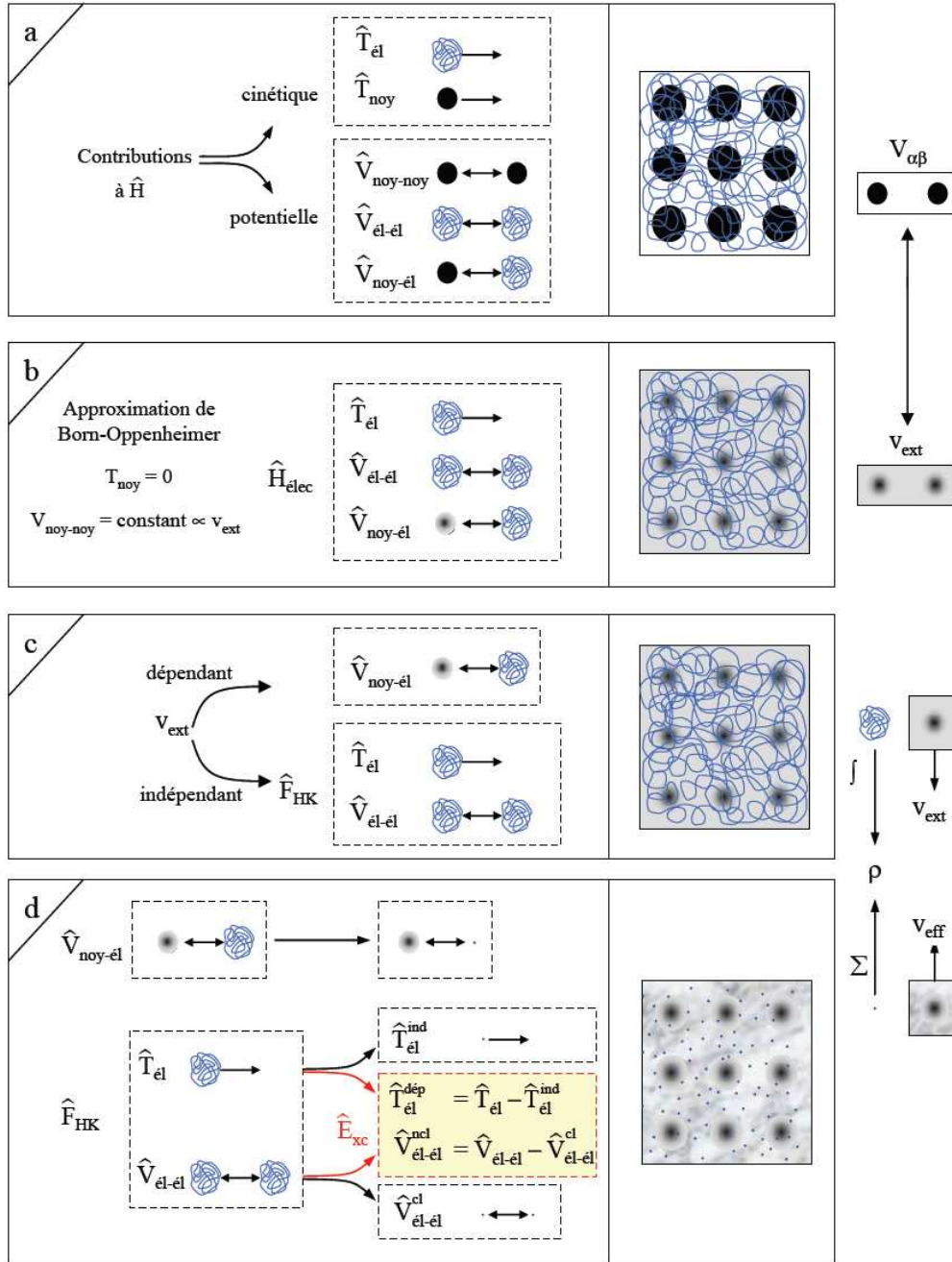
(Figure II.3)



**Figure II.3:** (a) : Système réel constitué de plusieurs électrons en interaction mutuelle; (b) : système fictif de fermions indépendants de même énergie et de même densité électronique que le système réel<sup>[73]</sup>.

Pour ce système fictif, les théorèmes de Hohenberg et Kohn s'appliquent également. Cette correspondance entre systèmes d'électrons en interaction et sans interaction a en réalité de nombreuses conséquences, parmi elles : la possibilité de scinder l'énergie cinétique  $T_{\text{él}}$  et l'énergie potentielle  $V_{\text{él-él}}$  des  $N$  électrons en interaction en deux parties que nous avons dénommées classique et non classique. L'énergie cinétique classique provient du système de référence d'électrons indépendants et l'énergie coulombienne classique n'est rien d'autre que l'énergie de Hartree. Le reste, énergie cinétique et potentielle non-classique ont été regroupées dans une quantité appelée énergie d'échange et corrélation  $E_{\text{XC}}$ . (Figure II.4). Autrement dit, cette nouvelle fonctionnelle contient tout ce qui n'est pas connu de manière exacte :

$$E_{\text{XC}} = (T_{\text{él}} - T_{\text{él}}^{\text{ind}}) + (V_{\text{él-él}} - V_{\text{él-él}}^{\text{cla}}) = T_{\text{él}}^{\text{dep}} + V_{\text{él-él}}^{\text{ncl}} \quad (\text{II. 25})$$



**Figure II.4:** Passage d'un problème à N électrons en interaction à un problème à N électrons indépendants.

### II.6.2.1. Trous d'échange et de corrélation

Ce terme d'échange et corrélation se retrouve au niveau de l'expression de la fonctionnelle universelle de Hohenberg et Kohn ( $F_{HK}$ ). Nous passons d'une expression, pour laquelle nous ne connaissons pas la forme mathématique des deux fonctionnelles  $T_{\text{él}}[\rho]$  et  $V_{\text{él-él}}[\rho]$ , à une expression où les fonctionnelles  $T_{\text{él}}^{\text{ind}}[\rho]$  et  $V_{\text{él-él}}^{\text{cla}}[\rho]$  sont connues et où le terme  $E_{xc}$  représente ce qui n'est pas connu. Alors :

$$F_{HK} = T_{\text{él}}^{\text{ind}}[\rho] + E_H[\rho] + E_{xc}[\rho] \quad (\text{II.26})$$

et

$$E_{xc} = E_c[\rho] + E_x[\rho] \quad (\text{II.27})$$

$E_H[\rho]$  : est la composante de Hartree de l'énergie. C'est-à-dire  $V_{\text{él-él}}^{\text{cla}}[\rho]$

$E_c[\rho]$  : est l'énergie de corrélation qui est négligée dans l'approximation de Hartree-Fock

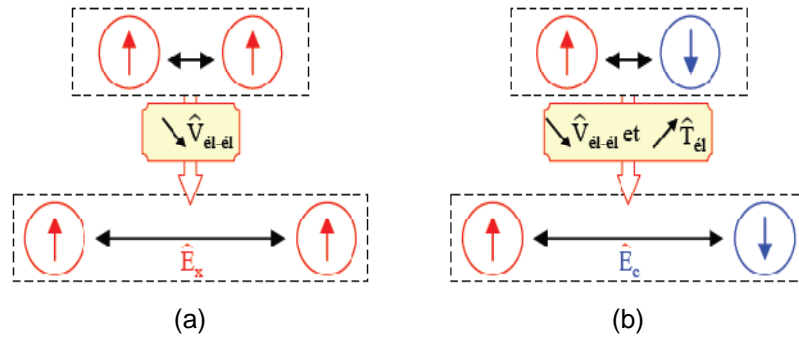
$E_x[\rho]$  : est l'énergie d'échange qui est négligée par Hartree.

L'énergie totale du système s'écrira alors comme une somme de l'énergie cinétique des particules indépendantes ( $T_{\text{él}}$ ) avec un terme dépendant d'un potentiel effectif. Ce potentiel effectif ( $V_{\text{eff}}$ ) contient le potentiel externe ( $V_{\text{ext}}$ ), la contribution classique à l'énergie potentielle des particules sans interaction ( $V_H$ ) et le potentiel d'échange et corrélation ( $V_{xc}$ ) qui est défini comme suit :

$$V_{XC} = \frac{\delta E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \quad (\text{II.28})$$

Rappelons que la partie échange rend compte du gain en énergie coulombienne dû au respect du principe de Pauli (exclusion entre deux électrons de même spin), alors que la corrélation correspond au juste équilibre entre le gain en énergie coulombienne et le coût en énergie cinétique lorsque deux électrons d'états de spin différents sont séparés <sup>[15]</sup>. **(Figure II.5)**

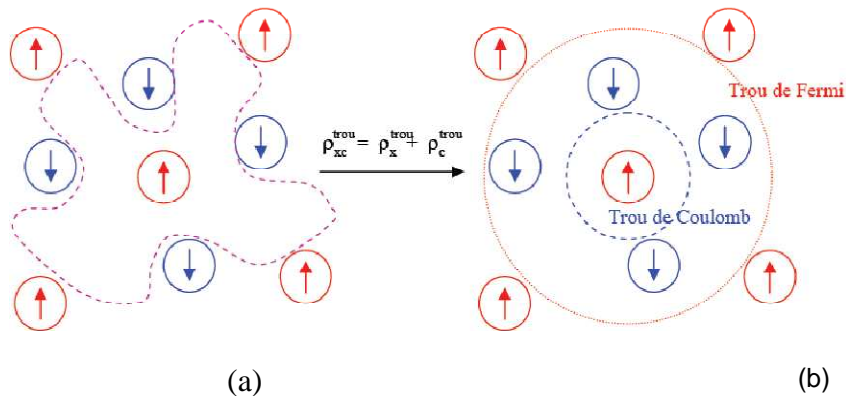




**Figure II.5 :** Représentation schématique de l’effet de l’échange (a) et de la corrélation (b).

Une manière d’illustrer notre propos est de considérer qu’un électron en interaction avec le reste du système peut être représenté comme accompagné d’un trou d’échange et de corrélation. Ce trou, de par sa forme, a pour particularité d’exclure la présence d’électrons de même spin dans la région définie par l’électron et également de définir la position la plus probable d’un électron de spin différent au voisinage de l’électron<sup>[16]</sup>. (**Figure II.6a**).

Le trou d’échange et corrélation peut être subdivisé en deux trous : trou de Fermi pour l’échange et trou de Coulomb pour la corrélation. Dans le cas d’une approche locale, la forme du trou sera sphérique de notre point de vue. (**Figure II.6b**).



**Figure II.6 :** Forme du trou d’échange et corrélation (a) et son approximation locale (b).

### II.6.2.2. Equations indépendantes de Kohn et sham

Le choix de Kohn et Sham de se référer à un système fictif de  $N$  électrons sans interaction implique la résolution de  $N$  équations de Schrödinger "mono électroniques". Cela nous amène à réécrire le problème sous la forme de trois équations interdépendantes, les équations de Kohn et Sham <sup>[17]</sup>.

1. La première donne la définition du potentiel effectif dans lequel baignent les électrons.

$$V^{eff} = V^{ext} + V_H + V_{xc}$$

$$\rho(r) \mapsto V^{eff}[\rho(r)] = V^{ext}(r) + \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} d^3r' + V_{xc}[\rho(r)] \quad (\text{II.29})$$

2. La seconde utilise ce potentiel effectif dans les  $N$  équations de Schrödinger mono-électroniques dans le but d'obtenir les  $\varphi_i$ .

$$V_{eff}(r) \mapsto \left[ -\frac{1}{2}\nabla^2 + V^{eff}(r) \right] \varphi_i(r) = \varepsilon_i \varphi_i(r) \quad (\text{II.30})$$

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

$$\varphi_i(r) \mapsto \rho(r) = \sum_{i=1}^N |\varphi_i(r)|^2 \quad (\text{II.31})$$

En plus de tout cela, l'approche de *Kohn-Sham* <sup>[4, 14]</sup> doit prendre en charge la correction du terme d'énergie cinétique. En effet, même si la densité du système fictif considéré est la même que celle du système réel, l'énergie cinétique déterminée est différente de l'énergie réelle à cause de l'indépendance artificielle des fonctions d'onde.

*Kohn et Sham* <sup>[4, 14]</sup> ont utilisé le principe variationnel pour obtenir l'énergie de l'état fondamental du système et la densité donnant la fonctionnelle  $E_{xc}[\rho]$ . Ce principe revient alors à résoudre de manière auto-cohérente, l'ensemble des trois équations de *Kohn et Sham*. Cette méthode est formellement exacte, mais pour le calcul pratique, l'énergie d'échange et de corrélation qui est une fonctionnelle de la densité nécessite l'introduction de certaines approximations.

### II.6.3. La fonctionnelle d'échange et de corrélation

Comme mentionné ci-dessus, la DFT est au stade des équations de Kohn-Sham (*KS*). La seule ambiguïté est dans la résolution de ces équations puisque cette approche ne donne aucune information sur la forme de la fonctionnelle échange-corrélation. Néanmoins, cette fonctionnelle peut être soumise à des approximations d'ordre local ou proche local de la

densité. Nous allons pour commencer décrire les deux fonctionnelles les plus populaires d'entre elles à savoir : <sup>[18]</sup>

- l'approximation de la densité locale (LDA), dans laquelle les termes d'échange-corrélation sont ceux du système de particules non-interagissantes homogènes (gaz d'électrons libres).
- l'approximation du gradient généralisé (GGA) qui rajoute des corrections reliées au gradient de la densité dans la LDA.

### II.6.3.1 L'approximation de la densité locale (LDA)

L'approximation de la densité locale LDA pour (*Local Density Approximation*) proposée pour la première fois par Khon et Sham (1965), repose sur l'idée de considérer les termes d'échange-corrélation dans un système poly électronique, ne dépendant que de la valeur locale de  $\rho(r)$ . C'est-à-dire qu'elle traite un système non homogène comme étant localement homogène. L'énergie d'échange-corrélation s'exprime alors de la manière suivante :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(r)] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(r)] d^3r \quad (II.32)$$

Où :

$\varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(r)]$  : est l'énergie d'échange-corrélation par électron dans un gaz d'électrons homogène avec une densité  $\rho(r)$ .

Cette énergie est divisée en deux termes :

$$\varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(r)] = \varepsilon_x[\rho(r)] + \varepsilon_c[\rho(r)] \quad (II.33)$$

Où :

$\varepsilon_x[\rho(r)]$  : est l'énergie d'échange.

$\varepsilon_c[\rho(r)]$  : est l'énergie de corrélation.

En pratique, l'expression(II.32) est évalué en utilisant une paramétrisation explicite de  $\varepsilon_{xc}$  . Nous citons les paramétrisations de Ceperly et Alder <sup>[19]</sup> à l'aide de la méthode de Monte-Carlo (VQMC) ou ceux de Wingrer <sup>[20]</sup> ,Volko-Wilkes-Nusair <sup>[21]</sup> Perdew-Zunger <sup>[22]</sup> ,Kohn et Sham <sup>[14]</sup> ,Hedin et Lundqvist <sup>[23]</sup> et Perdew et Wang <sup>[24]</sup> .

Pour les systèmes magnétiques, l'approximation LDA peut être formulée de manière plus générale en tenant compte du spin de l'électron dans l'expression de la fonctionnelle, on parle alors d'approximation LSDA (pour *local spin density approximation*). Cette approche fut initialement proposée par J.C.Slater <sup>[10]</sup> et permet de résoudre certains problèmes liés à une approche LDA, notamment le traitement des systèmes magnétiques et les systèmes où les effets relativistes deviennent importants.

L'énergie d'échange-corrélation est alors décrite par une fonctionnelle qui dépend à la fois des densités de spin haut et de spin bas :

$$E_{xc}^{LSDA}[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}[\rho_{\uparrow}(r), \rho_{\downarrow}(r)] d^3r \quad (\text{II. 34})$$

Ce qui donnera deux équations de *Kohn-Sham*, qui sont de la forme :

$$\left[ -\frac{\Delta}{2} + V_{\text{eff}}^{\uparrow} \right] \Psi_i = \varepsilon_i^{\uparrow} \Psi_i \quad (\text{II. 35})$$

$$\left[ -\frac{\Delta}{2} + V_{\text{eff}}^{\downarrow} \right] \Psi_i = \varepsilon_i^{\downarrow} \Psi_i \quad (\text{II. 36})$$

Avec :

$$V_{\text{eff}}^{\uparrow}[\rho(r)] = V_{\text{ext}}[\rho(r)] + V_{\text{H}}[\rho(r)] + \frac{\partial E_{xc}}{\partial \rho_{\uparrow}}[\rho_{\uparrow}(r), \rho_{\downarrow}(r)] \quad (\text{II. 37})$$

Et :

$$V_{\text{eff}}^{\downarrow}[\rho(r)] = V_{\text{ext}}[\rho(r)] + V_{\text{H}}[\rho(r)] + \frac{\partial E_{xc}}{\partial \rho_{\downarrow}}[\rho_{\uparrow}(r), \rho_{\downarrow}(r)] \quad (\text{II. 38})$$

L'aimantation  $M$  en tout point  $r$  de l'espace est donnée par la différence entre les densités de spin haut et de spin bas :

$$M(r) = \rho_{\uparrow}(r) - \rho_{\downarrow}(r) \quad (\text{II. 39})$$

La L(S)DA décrit correctement les systèmes physiques dont la densité électronique varie faiblement, comme dans le cas des métaux alcalins mais donne des résultats moins convaincants pour les isolants et les semi-conducteurs. Les inconvénients typiques résident dans la sous-estimation des paramètres de maille, de l'énergie de gap et des moments orbitaux de spin. L'erreur sur les paramètres structuraux est souvent faible (de l'ordre de 1 à 2 %), mais peut devenir importante quand des liaisons de types Van der waals sont en jeu <sup>[25]</sup>.

La L(S)DA est aussi insuffisante pour décrire correctement les systèmes fortement corrélés. C'est pourquoi d'autres termes doivent être réintroduits dans l'expression d'échange et de corrélation.

### II.6.3.2 L'approximation du gradient généralisé (GGA)

Dans cette approximation du gradient généralisé (*GGA*, *Généralized Gradient Approximation*) parfois aussi appelées méthodes non locales, un gradient de la densité électronique est introduit afin de perfectionner les résultats de la LDA qui étaient moins fiables pour certains systèmes. L'énergie d'échange et de corrélation est exprimée en fonction de la densité électronique et de son gradient par la relation suivante :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(r)] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}[\rho(r), |\nabla\rho(r)|] d^3r \quad (\text{II. 40})$$

$\varepsilon_{xc}[\rho(r), |\nabla\rho(r)|]$ , étant la fonction d'échange et de corrélation dépendante de la densité électronique et son gradient.

En tenant compte de spin, l'équation (II.40) s'écrit :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}] = \int d^3r \varepsilon_{xc}[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}, \nabla\rho_{\uparrow}, \nabla\rho_{\downarrow}] \quad (\text{II. 41})$$

Les fonctionnelles GGA sont construites selon une interpolation numérique des résultats expérimentaux obtenus sur un grand nombre de molécules [26]. Nous pouvons citer comme exemple de fonctionnelle construite selon ce processus : les fonctionnelles d'échange notée B (Becke) [27], PW (Perdew-Wang) [28] ou bien encore mPW (*modified* Perdew-Wang) [29]. Il faut citer une deuxième procédure qui consiste à construire les fonctionnelles sur la base des principes de la mécanique quantique. Les fonctionnelles d'échange B88 (Becke88) [30], P (Perdew86) [31] ou PBE (Perdew-Burke-Ernzerhof) [32] sont construites de cette manière. La plus connue et la plus utilisée de ces fonctionnelles est la fonctionnelle PBE [32].

L'approximation GGA donne de bons résultats et permet d'améliorer les énergies de cohésion et les paramètres de maille. Cependant, l'amélioration par rapport à la LDA n'est pas toujours systématique car la GGA sur corrige parfois la LDA [33,34].

### II.6.3.3 Limites de la méthode DFT apparition de la méthode DFT+U

La méthode DFT a contribué avec succès à la description d'un grand nombre de systèmes électroniques. Par contre, elle a échoué dans la description de certaines classes de matériaux à électrons localisés près des noyaux et donc fortement corrélés tels que les isolants

de Mott, les oxydes de métaux de transition, terres rares, actinides, ...etc. En effet, pour certains matériaux dont le caractère isolant est connu, la DFT prédit des liaisons métalliques ou de faibles gaps <sup>[35]</sup>. Le problème est dû à l'utilisation de fonctionnelles d'échange-corrélation conduisant à une mauvaise estimation de la corrélation électronique <sup>[36]</sup>. C'est principalement le cas pour des matériaux contenant des ions à couches *d* ou *f* incomplètes. Les électrons *d* et *f* sont localisés sur chaque atome de métal et les termes d'énergie coulombienne et d'échange interatomique associés, sont à la fois nombreux et larges, compte tenu de la présence de nombreux électrons et l'encombrement local des fonctions d'onde impliquées. Comme la DFT conventionnelle n'annule pas convenablement l'auto-interaction électronique, la répulsion électron-électron est surestimée.

Pour modéliser ces fortes corrélations électroniques d'une façon correcte, il est nécessaire d'apporter des corrections à la méthode DFT standard pour obtenir des résultats en accord avec les données expérimentales. C'est le principe de la méthode dite DFT+*U* (lorsque nous la couplons avec la L(S)DA ou la GGA, nous obtenons respectivement la L(S)DA+*U* et la GGA+*U*).

#### II.6.3.4 Fondements de la méthode DFT+*U*

Cette méthode se base sur le modèle d'Hubbard <sup>[37]</sup> qui fournit probablement la description quantique la plus simple incluant le mouvement des électrons et leurs interactions mutuelles sur le réseau. En effet, l'ajout d'un terme de Hubbard dans l'hamiltonien du système à *N* corps permet un meilleur traitement de l'échange et de corrélation avec (ou sans) polarisation de spin <sup>[38]</sup>.

Le terme de Hubbard est composé de deux paramètres *U* et *J* :

- *U*, représente l'énergie nécessaire pour faire passer un électron d'une orbitale corrélée à une autre à la limite atomique.
- *J*, représente l'énergie d'échange interatomique écranté.

Ce terme d'Hubbard est introduit par deux approches, soit par Liechtenstein et al. <sup>[39, 40]</sup> ou par Dudarev et al. <sup>[41]</sup>. Dans cette dernière approche, *U* et *J* interviennent par leur différence  $U_{eff} = U - J$ . Alors que dans la méthode du Liechtenstein, les termes *U* et *J* contribuent d'une manière séparée.

Dans cette méthode, les interactions entre électrons dans des états localisés sur le même centre atomique sont traitées de la même façon que dans la méthode Hartree-Fock, le reste étant traité par la DFT. Cette méthode DFT+*U* permet d'obtenir des résultats corrects à la fois

pour l'énergie de cohésion, la largeur de bande interdite (gap) et le moment magnétique. L'énergie calculée par la  $DFT+U$  est donnée par la relation générale suivante :

$$E^{DFT+U}[\rho, \{n_{lm\sigma}\}] = E^{DFT}[\rho] + E^{on-site}[\{n_{lm\sigma}\}] - E^{dc}[\{n_{lm\sigma}\}] \quad (\text{II.42})$$

Ici,  $E^{DFT+U}$  est l'énergie totale du système,  $E^{DFT}$  représente l'énergie du système donnée par la DFT (basée sur la densité électronique  $\rho$ ),  $E^{on-site}$  est l'énergie de Hartree- Fock provenant des interactions sur site entre électrons localisés et  $E^{dc}$  est le terme de double comptage qui corrige les contributions à l'énergie totale incluses à la fois dans  $E^{DFT}$  et  $E^{on-site}$ . L'énergie d'interaction sur site  $E^{on-site}$  dépend du nombre d'électrons qui occupent les orbitales localisées  $\phi_{Ilm\sigma}$ , qui sont centrées sur un atome I et caractérisées par un moment angulaire l, un nombre quantique magnétique m et un spin  $\sigma$ . Les nombres d'occupation  $n_{Ilm\sigma}$  sont obtenus par projection des orbitales DFT de Kohn-Sham pour le système total en un ensemble d'orbitales localisées. La valeur  $N_{Il\sigma}$  qui est prise en compte dans  $E^{dc}$  correspond au nombre total d'électrons pour un spin et un moment angulaire donnés qui sont localisés sur I. En d'autres termes  $N_{Il\sigma} = \sum_m n_{Ilm\sigma}$ .

Evaluer l'énergie en utilisant l'équation (II.41) requiert des expressions pour  $E^{on-site}$  et  $E^{dc}$ . Plusieurs expressions ont été proposées dans la littérature [39, 40]. Nous n'insisterons que sur l'approche invariante d'un point de vue rotationnel proposée par Dudarev [40], qui conduit à la fonctionnelle d'énergie totale suivante :

$$E^{DFT+U}[\rho, \{n_{Ilm\sigma}\}] = E^{DFT}[\rho] + \sum_{l,l,m,\sigma} \frac{(U_{ll} - J_{ll})}{2} (n_{Ilm\sigma} - n_{Ilm\sigma}^2) \quad (\text{II.43})$$

Où,  $E^{DFT}[\rho]$  correspond à l'énergie DFT obtenue en utilisant la densité électronique totale et inclue les interactions sur site qui sont incorrectes. Quant au second terme, il corrige cet aspect. En effet, il sert de fonction de pénalité qui dirige le système vers des densités électroniques dans lesquelles, les états localisés  $\Psi_{Ilm\sigma}$  ont un nombre d'occupation soit de 0 soit de 1. Cela contrebalance la tendance qu'a la DFT à sur délocaliser ces états électroniques et nous conduit à une description améliorée de la structure électronique. En particulier, les énergies des états localisés vont être déplacées de leurs valeurs obtenues par la DFT de sorte que la largeur de bande interdite soit agrandie, ce qui confère un caractère plus isolant au système.

Le paramètre  $U_{ll}$  décrit le surcote énergétique pour placer un électron supplémentaire sur le site I

$$U = E(d^{n+1}) + E(d^{n-1}) - 2E(d^n) \quad (\text{II.44})$$

Tandis que le paramètre  $J$  correspond à une énergie d'échange.

L'application de l'équation (II.43) nécessite le choix des paramètres  $U_{II}$  et  $J_{II}$ . Ces valeurs ne sont pas connues a priori et dépendent du système considéré. Elles peuvent être déterminées en utilisant deux approches :

- 1) soit elles sont déduites à partir de calculs Hartree-Fock<sup>[42]</sup> (méthode *ab initio*).
- 2) soit à partir d'une étude de l'influence de ces paramètres sur différentes propriétés (paramètres de maille, gap, moment magnétique), où l'on choisit de façon empirique une valeur de  $U$  qui correspond au meilleur compromis pour la prédiction des propriétés étudiées<sup>[43, 44]</sup>.

D'une manière générale, les valeurs des paramètres  $U$  et  $J$  sont déterminées soit expérimentalement ou peuvent être calculées en faisant beaucoup de tests en tenant compte de la convergence de l'énergie avec la variation de ces paramètres.

## II.7. Résolution des équations de Kohn-Sham (procédure de calcul)

La résolution exacte des équations de Kohn et Sham obtenue sur la base de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) nécessite l'utilisation de plusieurs méthodes théoriques possibles, développées par les chercheurs. Leur point commun est la résolution de ces trois équations de façon auto-cohérente, leur différence, par contre, se trouve dans la forme utilisée du potentiel et le choix de la base des fonctions d'onde considérées. Parmi ces méthodes nous citons :

- ✓ Les méthodes basées sur une combinaison linéaire d'orbitales atomiques (LCAO)<sup>[45, 46]</sup>, utilisable (par exemple) pour les bandes «*d*» des métaux de transition.
- ✓ Les méthodes dérivées des ondes planes orthogonalisées (OPW)<sup>[46, 47]</sup> mieux adaptées aux bandes de conduction de caractère «*s-p*» des métaux simples.
- ✓ Les méthodes cellulaires du type ondes planes augmentées (APW)<sup>[48]</sup> et la méthode de la fonction de Green de Korrigan, Kohn et Rostoker (KKR)<sup>[49, 50]</sup> applicables à une plus grande variété de matériaux.
- ✓ Les méthodes linéarisées mises au point par Andersen<sup>[51]</sup> : Ondes planes augmentées linéarisées (LAPW) et orbitales «Muffin-Tin» linéarisées (LMTO), permettent de gagner plusieurs ordres de grandeur dans les temps de calcul.



Dans chacune de ces méthodes, les orbitales de *Kohn* et *Sham* sont de la forme suivante

$$\Psi_j(\mathbf{K}, \mathbf{r}) = \sum C_{ji} \Phi_i(\mathbf{k}, \mathbf{r}) \quad (\text{II. 45})$$

Où :

$\Phi_i(\mathbf{K}, \mathbf{r})$  : sont les fonctions de base.

$C_{ji}$  : sont les coefficients de développement.

La résolution des équations de *Kohn* et *Sham* revient à déterminer les coefficients  $C_{ji}$  pour les orbitales occupées qui minimisent l'énergie totale. La résolution des équations de KS pour les points de haute symétrie dans la première zone de Brillouin permet de simplifier les calculs. Cette résolution se fait d'une manière itérative en utilisant un cycle d'itérations auto cohérent (**Figure II.7**). Ceci est réalisé en injectant la densité de charge initiale  $\rho_{in}$  pour diagonaliser l'équation séculaire :

$$(H - \varepsilon_i S) = 0 \quad (\text{II. 46})$$

Où :

H : représente la matrice Hamiltonienne

S : La matrice de recouvrement

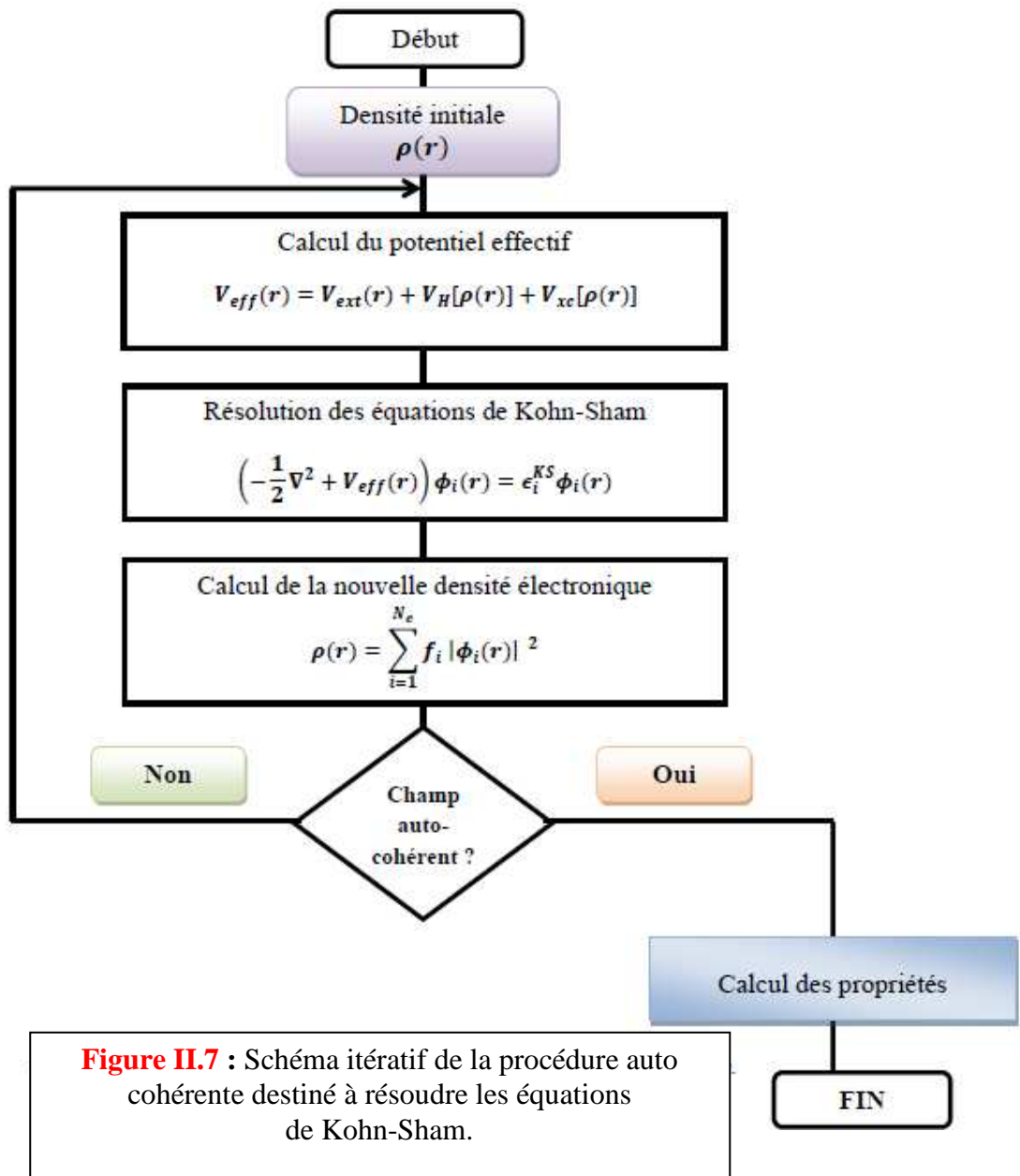
Ensuite, la nouvelle densité de charge  $\rho_{out}$  est construite avec les vecteurs propres de cette équation séculaire en utilisant la densité de charge totale qui peut être obtenue par une sommation sur toutes les orbitales occupées (II.45).

Si l'on n'obtient pas la convergence des calculs, on mélange les densités de charges  $\rho_{in}$  et  $\rho_{out}$  de la manière suivante :

$$\rho_{in}^{i+1} = (1 - \alpha)\rho_{in}^i + \alpha\rho_{out}^i \quad (\text{II. 47})$$

$i$  représente la  $i^{\text{ème}}$  itération et  $\alpha$  un paramètre de mixage. Ainsi, la procédure itérative peut être poursuivie jusqu'à ce que la convergence soit réalisée.

La méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel complet (FP-LAPW) est l'une des méthodes les plus précises. Cette méthode sera développée dans les paragraphes suivants.



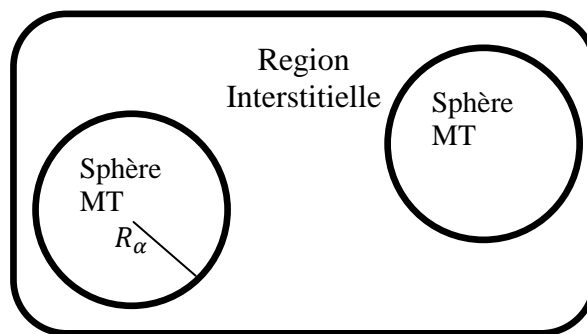
## II.8 La méthode FP-LAPW

La méthode des ondes planes augmentées linearisées à potentiel complet ou tout électron (FP-LAPW) pour (*Full-Potential Linearized Augmented Plane Wave*) est l'une des méthodes les plus précises pour le calcul des structures électroniques des solides cristallins. Cette méthode qui utilise une base de fonctions mixte et un potentiel complet, correspond en fait à une amélioration de la méthode dite des ondes planes augmentées (APW) élaborée par Slater [48-49, 53-54]. Des rappelles de bases de la méthode APW seront données dans le paragraphe suivant.

### II.8.1 La méthode des ondes planes augmentées (APW)

En 1937, Slater développe la méthode APW (*Augmented Plane Wave*) dans un article<sup>[51]</sup>. Il considère qu'au voisinage d'un noyau atomique, le potentiel et les fonctions d'onde sont de la forme «Muffin-Tin» (MT) présentant une symétrie sphérique à l'intérieur de la sphère (MT) de rayon  $R_\alpha$ . Entre les atomes, le potentiel et les fonctions d'onde peuvent être considérés comme étant lisses. Par conséquent, les fonctions d'ondes du cristal sont développées dans des bases différentes selon la région considérée :

- 1) Solutions radiales multipliées par des harmoniques sphériques à l'intérieur de la sphère MT (region I) de rayon  $R_\alpha$  ( $R_{mt}$ ).
- 2) Ondes planes dans la région interstitielle (region II). (**Figure II.8**).



**Figure II.8** : Potentiel « Muffin-Tin » (MT)

La fonction d'onde  $\phi(r)$  s'écrit alors sous la forme suivante :

$$\phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II. 48})$$

Où,

$\Omega$  : Représente le volume de la cellule unitaire.

$C_G$  : Les coefficients du développement en ondes planes déterminés par le principe variationnel de Rayleigh-Ritz [55, 56]. La convergence de cet ensemble de base est contrôlée par le paramètre de coupure (*cutoff parameter*)  $R_{mt} * K_{max} = 6-9$ . Le  $R_{mt}$  représente le plus petit rayon atomique sphérique dans la cellule unitaire et  $K_{max}$  est la magnitude du plus large vecteur d'onde  $K$  dans la première zone de Brillouin irréductible (IBZ).

$G$  : est le vecteur du réseau réciproque.

$A_{lm}$  : les coefficients du développement en Harmoniques sphériques  $Y_{lm}$ .

$U_l(r, E_l)$ , est la solution radiale de l'équation de Schrödinger pour un atome libre et pour une énergie  $E_l$  qui s'écrit sous la forme :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r U_l(r, E_l) = 0 \quad (\text{II.49})$$

Où :

$V(r)$ , représente la composante sphérique du potentiel muffin-tin et  $E_l$  : représente l'énergie de linéarisation.

Les fonctions radiales définies par (II.48) sont orthogonales à tout état propre du cœur mais cette orthogonalité disparaît en limite de sphère [51], comme le montre l'équation de Schrödinger suivante :

$$(E_2 - E_1) r U_1 U_2 = U_2 \frac{d^2 r U_1}{dr^2} - U_1 \frac{d^2 r U_2}{dr^2} \quad (\text{II. 50})$$

$U_1$  et  $U_2$  : sont des solutions radiales pour les énergies  $E_1$  et  $E_2$ .

Slater justifie le choix particulier de ces fonctions en notant que :

- les ondes planes sont des solutions de l'équation de Schrödinger lorsque le potentiel est constant.
- les fonctions radiales sont des solutions dans le cas d'un potentiel sphérique avec  $E_l$  comme valeur propre.

Cette approximation est correcte pour les matériaux à structure cubique à faces centrées mais l'est de moins en moins avec la diminution de la symétrie du matériau [48, 57].

Pour assurer la continuité de la fonction  $\Psi(r)$  à la surface de la sphère muffin-tin, les coefficients  $A_{lm}$  doivent être développés en fonction des coefficients  $C_G$  des ondes planes existantes dans les régions interstitielles et de  $E_l$  (les paramètres d'énergie). Ces coefficients  $A_{lm}$  sont exprimés par l'expression suivante :

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^l}{\Omega^{1/2} U_l(R_\alpha)} \sum_G C_G j_l(|K + g|R_\alpha) Y_{lm}^*(K + G) \quad (\text{II. 51})$$

En considère que l'origine est prise au centre de la sphère et les  $j_l$  sont les fonctions de *Bessel* [58].

Les paramètres de l'énergie  $E_l$  sont appelés coefficients variationnels dans la méthode APW. Les fonctions individuelles, représentées par l'indice  $G$  et formées par des ondes planes dans la région interstitielle et fonctions radiales dans les sphères, sont appelées ondes planes augmentées (APWs).

La méthode APW ainsi construite, présente quelques difficultés liées au problème de l'asymptote car la fonction  $U_l(R_\alpha)$  apparaît au dénominateur de l'équation (II.51). En effet, suivant la valeur du paramètre  $E_l$ , la valeur de  $U_l(R_\alpha)$  peut devenir nulle à la surface de la sphère muffin-tin, entraînant une séparation des fonctions radiales par rapport aux fonctions d'onde planes. Afin de surmonter ce problème, plusieurs modifications ont été apportées à la méthode APW, notamment celles proposées par *Koelling* [54] et par *Andersen* [51]. La modification consiste à représenter la fonction d'onde  $\Psi(r)$  à l'intérieur des sphères par une combinaison linéaire des fonctions radiales  $U_l(r)$  et de leurs dérivées par rapport à l'énergie  $\dot{U}(r)$ , donnant ainsi naissance à la méthode LAPW.

### II.8.2 Principe de la méthode LAPW

Dans la méthode LAPW, développée par *Andersen* [51], les fonctions de base dans les sphères muffin-tin sont des combinaisons linéaires des fonctions radiales  $U_l(r)Y_{lm}(r)$  et de leurs dérivées  $\dot{U}_l Y_{lm}(r)$  par rapport à l'énergie. Les fonctions  $U_l$  sont définies comme dans la méthode APW et la fonction  $\dot{U}_l Y_{lm}(r)$  doit satisfaire la condition suivante :

$$\left[ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right] r\dot{U}_l(r) = rU_l(r) \quad (\text{II. 52})$$

Où,  $E_l$  est l'énergie de linéarisation.

Au voisinage de l'énergie  $E_1$  la fonction  $U_1$  peut être développée en série de Taylor en fonction de sa dérivée  $\dot{U}_1$ .

$$U_1(E, r) = U_1(E_1, r) + (E - E_1)\dot{U}_1(E, r) + O[(E - E_1)^2] \quad (\text{II. 53})$$

Où :

$O[(E - E_1)^2]$  : représente l'erreur quadratique énergétique.

Dans les cas non relativiste, ces fonctions radiales  $U_1(r)$  et  $\dot{U}_1(r)$  assurent à la surface de la sphère muffin-tin la continuité avec les ondes planes à l'extérieur.

Les fonctions d'onde ainsi augmentées deviennent les fonctions de base de la méthode (LAPW) :

$$\Psi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_{\mathbf{G}} C_{\mathbf{G}} e^{i(\mathbf{G}+\mathbf{K})\cdot\mathbf{r}} & r > R_{\alpha} \\ \sum_{lm} [A_{lm} U_1(r) + B_{lm} \dot{U}_1(r)] Y_{lm}(r) & r < R_{\alpha} \end{cases} \quad (\text{II. 54})$$

Les coefficients  $B_{lm}$  qui correspondent à la fonction  $\dot{U}_1(r)$  sont de même nature que les coefficients  $A_{lm}$ . Les fonctions LAPW sont des ondes planes uniquement dans les zones interstitielles comme dans la méthode APW. A l'intérieur des sphères, les fonctions LAPW sont mieux adaptées que les fonctions APW puisqu'une combinaison linéaire reproduira mieux la fonction radiale, comparant aux fonctions APW constituées d'une seule fonction radiale.

La méthode LAPW assure ainsi la continuité de la fonction d'onde à la surface de la sphère muffin-tin. Néanmoins, l'utilisation de cette méthode entraîne une erreur sur les fonctions d'onde de l'ordre de  $(E - E_1)^2$  et une autre sur les énergies de bandes de l'ordre de  $(E - E_1)^4$ . Malgré cet ordre d'erreur, les fonctions LAPWs forment une bonne base qui permet, avec une seule énergie fixe  $E_1$ , d'obtenir toutes les bandes de valence dans une grande région d'énergie. Lorsque cela n'est pas possible, on peut généralement diviser la fenêtre énergétique en deux parties, ce qui représente une grande simplification par rapport à la méthode APW. En général, si  $U_1$  est égale à zéro à la surface de la sphère, sa dérivée  $\dot{U}_1$  sera différente de zéro. Par conséquent, le problème de la continuité à la surface de la sphère MT ne sera pas posé.

*Takeda et Kubler* <sup>[59]</sup> ont proposé une généralisation de la méthode LAPW dans laquelle  $N$  fonctions radiales et leurs  $(N - 1)$  dérivées sont utilisées. Chaque fonction radiale alors, possède son propre paramètre  $E_{li}$ , de sorte que l'erreur liée à la linéarisation soit évitée. On retrouve la méthode LAPW standard pour  $N = 2$  et  $E_{l_1}$  proche de  $E_{l_2}$ , tandis que pour  $N > 2$  les erreurs peuvent être diminuées. Malheureusement, l'utilisation de dérivées d'ordre élevé pour assurer la convergence nécessite un temps de calcul beaucoup plus grand que dans la méthode LAPW standard. *Singh* <sup>[52]</sup> a modifié cette approche en ajoutant des orbitales locales à la base sans augmenter l'énergie de cutoff des ondes planes.

### II.8.2.1. Les rôles des énergies de linéarisation ( $E_l$ )

Les fonctions  $U_l$  et  $\dot{U}_l$  sont orthogonales à n'importe quel état de cœur strictement limité à la sphère muffin-tin. Cette condition n'est satisfaite que dans le cas où il n'y a pas d'états de cœur avec le même  $l$ , par conséquent, on prend le risque de confondre les états de semi-cœur avec les états de valence. Ce problème n'est pas traité par la méthode APW, alors que la non orthogonalité de quelques états de cœur dans la méthode LAPW exige un choix délicat de  $E_l$ . Dans ce cas, on ne peut pas effectuer le calcul sans modifier  $E_l$ . La solution idéale dans de tels cas est d'utiliser un développement en orbitales locales. Cependant, cette option n'est pas disponible dans tous les programmes. Dans ce cas, on doit choisir un rayon de la sphère le plus grand possible. Finalement, il faut remarquer que les divers  $E_l$  devraient être définis indépendamment les uns des autres. Les bandes d'énergie ont des orbitales différentes. Pour un calcul précis de la structure électronique,  $E_l$  doit être choisi le plus proche possible de l'énergie de la bande, si la bande a le même  $l$ .

### II.8.2.2 Développement en orbitales locales

Le but de la méthode LAPW est d'obtenir des énergies de bande précises au voisinage des énergies de linéarisation  $E_l$  <sup>[51]</sup>. Dans la plupart des matériaux, il suffit de choisir ces énergies au voisinage du centre des bandes. Ceci n'est pas toujours possible et il existe des matériaux pour lesquels le choix d'une seule valeur de  $E_l$  n'est pas suffisant pour calculer toutes les bandes d'énergie, c'est le cas pour les matériaux ayant des orbitales  $4f$  <sup>[53, 54]</sup> et les métaux de transition <sup>[60, 61]</sup>. C'est le problème fondamental de l'état de semi-cœur qui est intermédiaire entre l'état de valence et celui du cœur. Pour pouvoir remédier à cette situation, nous avons recours soit à l'usage des fenêtres d'énergies multiples, soit à l'utilisation d'un développement en orbitales locales.

### II.8.3 La méthode LAPW+LO

Dans notre cas le développement de la méthode LAPW en orbitales locales consiste à modifier les orbitales de sa base pour éviter l'utilisation de plusieurs fenêtres, en utilisant une troisième catégorie de fonctions de base. L'idée principale est de traiter toutes les bandes avec une seule fenêtre d'énergie. Singh <sup>[52]</sup> a proposé une combinaison linéaire de deux fonctions radiales correspondant à deux énergies différentes et de la dérivée par rapport à l'énergie de l'une de ces fonctions ce qui donne naissance à la méthode LAPW+LO:

$$\Phi_{lm} = [A_{lm}U_l(r,E_{1,l}) + B_{lm}\dot{U}_l(r,E_{1,l}) + C_{lm}U_l(r,E_{2,l})]Y_{lm}(r) \quad r < R_\alpha \quad (\text{II. 55})$$

Où, les coefficients  $C_{lm}$  sont de la même nature que les coefficients  $A_{lm}$  et  $B_{lm}$  définis précédemment.

Une orbitale locale est définie pour un 'l' et un 'm' donnés et également pour un atome donné (dans la cellule unitaire, tous les atomes équivalents et inéquivalents étant considérés). Ces orbitales locales peuvent également être utilisées au-delà d'un traitement des états de semi-cœur pour améliorer la base vis-à-vis des bandes de conduction. Cette modification a permis une diminution de l'erreur commise dans le calcul des bandes de conduction et de valence.

### II.8.4 La méthode APW+lo

Le problème de la méthode APW était la dépendance en énergie de l'ensemble des fonctions de base. Cette dépendance a pu être éliminée dans la méthode LAPW+LO, au prix d'une base formée d'un plus grand ensemble de fonctions.

Plus tard, une approche alternative a été proposée par *Sjösted, Sing et al.* <sup>[62]</sup> nommée la méthode « APW+lo ». Dans cette méthode, sont combinées les avantages de la méthode APW et ceux de la méthode LAPW+LO. L'ensemble des fonctions de base sera indépendant de l'énergie et ne nécessite qu'une seule énergie de coupure des ondes planes qui est légèrement supérieure à celle qui est requise dans la méthode APW. Elle consiste à utiliser une base APW standard mais en considérant  $U_l(r)$  pour une énergie  $E_l$  fixée de manière à conserver l'avantage apporté par la linéarisation du problème aux valeurs propres.



La base APW+lo contient deux types de fonctions d'ondes :

- Les premières sont des ondes planes augmentées APW, avec un ensemble d'énergies  $E_l$  fixées :

$$\phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} A_{lm} U_l(r, E_l) Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II. 56})$$

- Les deuxièmes sont des orbitales locales (lo) différentes de celles de la méthode LAPW+LO. Elles sont définies par :

$$\phi(r) = \begin{cases} 0 & r > R_\alpha \\ [A_{lm} U_l(r, E_l) + B_{lm} \dot{U}_l(r, E_l)] Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II. 57})$$

La méthode LAPW rencontre des difficultés pour traiter quelques états, tels que les états de valence d et f. Il est d'avantage alors de traiter ces états avec l'APW+lo et garder l'utilisation de LAPW pour tous les autres états. C'est-à-dire qu'il vaudrait mieux utiliser ces fonctions de bases supplémentaires seulement ou elles sont utiles, comme une approche qui mène à une série de base mélangée LAPW / APW+lo.

Lorsqu'on effectue un calcul, une base mixte LAPW et APW+lo peut donc être employée pour des atomes différents et même pour des valeurs différentes du nombre  $l$ . La série de base mélangée est un choix recommandé dans la nouvelle version WIEN2K <sup>[60]</sup>.

### II.8.5 Concept de la méthode FP-LAPW

Dans la méthode FP-LAPW <sup>[64]</sup> ou ondes planes augmentées linéarisées a potentiel total (Full Potential Linearized Augmented plane Waves), telle qu'elle est implémentée dans le code wien2k <sup>[65]</sup>, la base LAPW et la base APW+lo sont impliquées et utilisées en fonction de la nature des états électroniques du système étudié.

En revanche, aucune approximation n'est faite en ce qui concerne la forme du potentiel ni la densité de charge. Ces derniers sont plutôt développés en harmoniques à l'intérieur de chaque sphère atomique et séries de Fourier dans les régions interstitielles. Ce

type de potentiel, étant continu à la surface de la sphère MT, donne à la méthode FP-LAPW la caractéristique (full potentiel).

Ce potentiel se développe sous la forme suivante:

$$V(r)=\begin{cases} \sum_{\mathbf{K}} V_{\mathbf{K}} e^{i\mathbf{K}r} & r > R_{\alpha} \\ \sum_{lm} V_{lm}(r) Y_{lm}(r) & r < R_{\alpha} \end{cases} \quad (\text{II. 58})$$

De la même manière, la densité de charge est développée sous la forme :

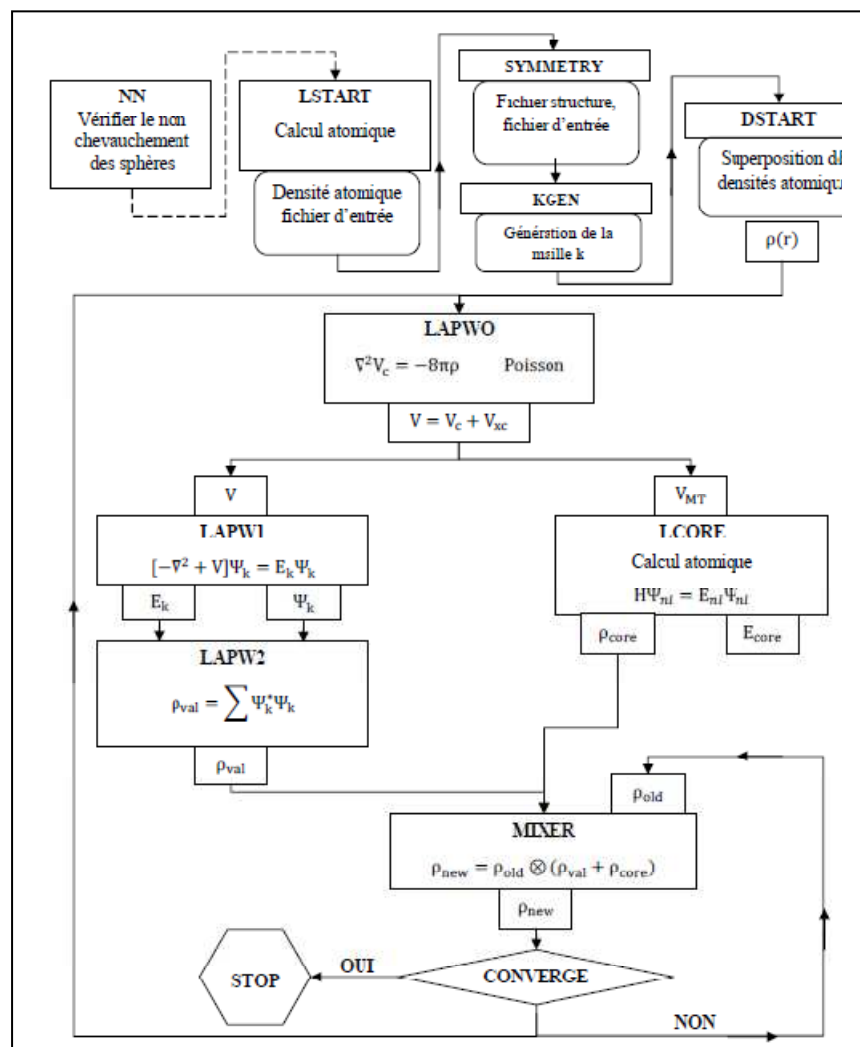
$$\rho(r)=\begin{cases} \sum_{\mathbf{K}} \rho_{\mathbf{K}} e^{i\mathbf{K}r} & r > R_{\alpha} \\ \sum_{lm} \rho_{lm}(r) Y_{lm}(r) & r < R_{\alpha} \end{cases} \quad (\text{II. 59})$$

La méthode FP-LAPW dite à potentiel complet est donc une méthode qui a le double avantage d'offrir une description complète du potentiel ainsi que des électrons. Son utilisation permet d'étudier les systèmes électroniques avec une très grande précision, Elle sera donc une méthode de choix pour la détermination des propriétés faisant intervenir une précision extrême sur les électrons de cœur et sur l'énergie.

### ***Conclusion du chapitre***

Dans ce chapitre nous avons présenté les concepts de base de la théorie fonctionnelle de la densité DFT(DFT+U) , les approximations utilisées pour le calcul de l'énergie et du potentiel d'échange-corrélation ainsi que les bases de fonctions choisies, toutes nécessaires à une bonne résolution du problème à N corps. L'utilisation de cette méthode a permis de traiter avec succès les systèmes supraconducteurs à hautes températures <sup>[66]</sup>, les minéraux <sup>[67]</sup>, les surfaces des métaux de transition <sup>[68]</sup>, les oxydes non ferromagnétiques <sup>[69]</sup>, les molécules ainsi que le gradient du champ électrique <sup>[70]</sup>. Nous avons donc choisis cette méthode pour faire l'étude de nos matériaux pnictures à base de metal de transition T= Ni/Cu et de terre rare (La), proposés dans cette thèse. Cette étude sera présentée dans le chapitre III suivant.

Devant la complexité des systèmes à résoudre (problème à N corps), les programmes de simulation sont devenus des outils indispensables qui permettent de calculer rapidement les propriétés physiques dont nous avons besoin. C'est pourquoi, nous avons pour effectuer nos calculs, utilisé le code de simulation Wien2k où est justement implémentée la méthode théorique (DFT) sur laquelle est basée notre étude théorique. Ce code est un ensemble de programmes élaborés par Blaha, Schwarz et leurs collaborateurs [71]. Il existe plusieurs versions du code WIEN, parmi elles le code Wien2k [65] qui est une version améliorée du Wien97 [72]. Ce code est constitué de plusieurs "petits" programmes indépendants reliés par des 'C-SHELL SCRIPTS'. L'organigramme de celui-ci est représenté schématiquement dans la **figure II.9**. Une fois le calcul auto-cohérent achevé, les propriétés de l'état fondamental (densité de charges, structure de bandes, densités d'états) sont alors déterminées.



**Figure II.9** : L'organigramme de la méthode FP-LAPW (code WIEN2K).

## Bibliographie

- [1] E. Schrödinger, *Annalen Der Physik*. **79**, 361 (1926).
- [2] M. Born, J. R. Oppenheimer, *Annalen Der Physik*. **84**, 457 (1927).
- [3] D. R. Hartree, *Proc. Cambridge Philos. Soc.* **24**, 89 (1928).
- [4] V. Z. Fock, *Phys. Rev.* **61**, 126 (1930).
- [5] W. Pauli, *Phys. Rev.* **58**, 716 (1940).
- [6] J. C. Slater, *Phys. Rev.* **81**, 385 (1930).
- [8] L. H. Thomas, *Proc. Cambridge. Phil. Soc.* **23**, 542 (1927).
- [9] E. Z. Fermi, *Phys. Rev.* **48**, 73 (1928).
- [10] J. C. Slater, *Phys. Rev.* **81**, 385 (1951).
- [11] P. Hohenberg W. Kohn, *Phys. Rev. B.* **136**, 864 (1964).
- [12] M. Levy, *Proc. Natl. Acad. Sci.* **76**, 6062 (1979).
- [13] M. Levy, *Phys. Rev. A* **26**, 1200 (1982).
- [14] W. Kohn L. J. Sham, *Phys. Rev.* **140**, 1133 (1965).
- [15] M. C. Payne, M. P. Teter., D. C. Allan, T.A., Arias., A. J. Joannopoulos, *Rev. Mod. Phys.* **64**, 4 (1992).
- [16] M-L. Doublet, « Les méthodes corrélées de la chimie quantique Hartree-Fock et DFT », Galerne (1999).
- [17] D. J. Singh, “Planewaves, Pseudopotentials and the LAPW method”, Kluwer Academic Publishers, Boston, ISBN 0-7923-9421-7(1994).
- [18] P. Hohenberg and W. Kohn, *Phys. Rev.* **136**, B864 (1964).
- [19] D. M. Ceperely, B..J. Alder, *Phys. Rev. Lett.* **45**, 566 (1980)
- [20] E. P. Winger, *Trans, Faraday, Soc.* **34**, 678 (1938)
- [21] S. H. Vocko, L. Wilk, M. Nussair, *Can. J. Phys.* **58**.1200 (1980)
- [22] J. P. Perdew. A. Zunger, *Phy. Rev B.* **23**, 5048 (1981)
- [23] L. Hedin and B. Lundqvist, *J. Phys C.* **4**, 2064 (1971).
- [24] J. P. Perdew and Y. Wang, *Phys. Rev. B* **45**, 13244 (1992).
- [25] M. Djebbari, Thèse de Doctorat (2019), UDL de Sidi Bel Abbès.
- [26] N. Benmeddah, Thèse de Doctorat (2019), UDL de Sidi Bel Abbès.
- [27] A. D. Becke, *Phys. Rev. A.* **38**, 3098 (1988).
- [28] J. P. Perdew, K. Burke et Y. Wang, *Phys. Rev. B.* **54**, 16533-16539 (1996).
- [29] C. Adamo et V. Barone, *J. Chem. Phys.* **108**, 664 (1998).
- [30] A. D. Becke, *Phys. Rev. A.* **38**, 3098-3100 (1988)

- [31] J. P. Perdew et Y. Wang, Phys. Rev. B **33**, 8800-8802 (1986).
- [32] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett, **77**, 3865-3868 (1996).
- [33] G. Garcia, C. Elsässer, S. Louie, and M. Cohen, Phys. Rev. B **46**, 9829 (1992).
- [34] A. Zupan, P. Blaha, K. Schwartz, and J. P. Perdew, Phys. Rev. B **58**, 11266 (1998).
- [35] K. Terakura, T. Oguchi, A. R. Williams, and J. Kubler, Phys. Rev. B **30**, 4734 (1984).
- [36] N. J. Mosey and E. A. Carter, Phys. Rev. B **76**, 155123 (2007)
- [37] Q. Luo, «Numerical Study of Hubbard Model for Iron-based Superconductors» University of Tennessee (2013)
- [38] M. Mabrouk, thèse de Doctorat en cotutelle internationale, Université de Monastir et Université d'Aix-Marseille
- [39] V. I. Anisimov, F. Aryasetiawan and A. I. Liechtenstein, J. Phys. Cond. Matt. **9**, 767 (1997).
- [40] A. I. Liechtenstein, V. I. Anisimov, et J. Zaanen, Phys. Rev. B **52**, R5467 (1995).
- [41] S. L. Dudarev, G. A. Botton, S. Y. Savrasov, C. J. Humphreys, and A. P. Sutton, Phys. Rev. B **57**, 1505 (1998).
- [42] N. J. Mosey, P. Liao, and E. A. Carter, J. Chem. Phys. **129**, 014103 (2008).
- [43] G. Rollmann, A. Rohrbach, P. Entel, and J. Hafner, Phys. Rev. B **69**, 165107 (2004)
- [44] A. Rohrbach, J. Hafner, and G. Kresse, Phys. Rev. B **70**, 125426 (2004).
- [45] F. Bloch, Z. Phys. **52**, 555 (1928).
- [46] J. C. Slater, «Quantum Theory of Molecules and Solids », V2, Ch. 8 (1965).
- [47] C. Herring, Phys. Rev. **57**, 1169 (1940).
- [48] J. C. Slater, Phys. Rev. **51**, 846 (1937).
- [49] J. Korryng, Physica **13**, 392 (1947).
- [50] F. S. Ham, B. Segall, Phys. Rev. **124**, 1786 (1961).
- [51] O. K. Andersen, Phys. Rev. B **12**, 3060 (1975).
- [52] D. Singh, Phys. Rev. B **43**, 6388 (1991).
- [53] D. J. Singh, Phys. Rev. B **44**, 7451 (1991).
- [54] S. Goedecker and K. Maschke, Phys. Rev. B **42**, 8858 (1990).
- [55] London : Macmillan, The Theory of Sound, vol. I, ISBN 978-1-108-03220-9, 1877,1894).
- [56] W. Ritz, Annales de Chemie et de Physique **13**, 145, 172 (1908).
- [57] J. C. Slater, «Quantum Theory of Molecules and Solids », V2, Ch. 8 (1965).
- [58] A. Dahani, Thèse de Doctorat (2015), UDL de Sidi Bel Abbas.
- [59] T. Takeda and J. Kubler, J. Phys. F **5**, 661 (1979).

- [60] D. J. Singh and H. Krakauer, Phys. Rev. B **43**, 1441 (1991).
- [61] D. J. Singh, K Schwarz and P. Blaha, Phys. Rev. B **46**, 5849 (1992).
- [62] E. Sjösted, L. Nordström and D. J. Singh, Solid State Commun. **114**, 15 (2000).
- [63] G. H. K. Madsen, P. Blaha, K. Schwarz, E. Sjösted and L. Nordström, Phys. Rev. B. **64**, 195134 (2001).
- [64] D. R. Hamann, Phys. Rev. Lett. **212**, 662 (1979).
- [65] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, WIEN2K, “An Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties”, Vienna University of Technology, Austria, (2001).
- [66] K. Schwarz, C. Ambrosch-Draxl and P. Blaha, Phys. Rev. B **42**, 2051 (1990).
- [67] B. Winkler, P. Blaha and K. Schwarz, Am. Mineralogist, **81**, 545 (1996).
- [68] B. Kohler, P. Ruggerone, S. Wilke and M. Scheffler, Phys. Rev. Lett, **74**, 1387 (1995).
- [69] X. G. Wang, W. Weiss, Sh. K. Shaikhutdinov, M. Ritter, M. Petersen, F. Wagner, R. Schlögl and M. Scheffler, Phys. Rev. Lett. **81**, 1038 (1998).
- [70] P. Dufek, P. Blaha and K. Schwarz, Phys. Rev. Lett. **75**, 3545 (1995).
- [71] P. Blaha, K. Schwarz and R. Augustyn, Computer Code WIEN93, Technical University.
- [72] P. Blaha, K. Schwarz, P. Dufek and J. Luitz, WIEN97, Technical University, Vienna, (1997).
- [73] Ch. Frayret, « Application de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité à la modélisation de la diffusion de l’ion oxygène dans des électrolytes solides modèles et des conducteurs mixtes », PhD thesis, Université de Bordeaux I (2004).

## III. Résultats & discussions

### III.1. Introduction

Il y a quelques années, un intérêt de recherche intensive sur les composés en couches à base de métal de transition a été stimulé par la découverte de la supraconductivité à haute température dans les familles pnictures de Fe et quelques-unes des chalcogénures [1, 2]. Ces nombreux supraconducteurs découverts ont généralement une ou deux couches de  $T-Pn$  ( $T$ = métal de transition,  $Pn$ =pnictogène ou chalcogène), qui sont fonctionnelles dans la cellule unitaire [3, 4]. Il est intéressant de savoir si des couches plus fonctionnelles dans la cellule unitaire seraient bénéfiques pour la supraconductivité, similaire à ce qui avait été vu dans les cuprates [5]. La famille de type 3442 des oxypnictures à base de métaux de transition, précédemment rapporté par J.K. Wang et al. [6] représente une telle structure multicouche. Comprendre les propriétés physiques des nombreux composés dans une telle famille présente un potentiel pour un aperçu en profondeur de la relation entre la structure cristallographique, la configuration magnétique et la supraconductivité. En retour, cette idée peut permettre la conception des supraconducteurs à température élevée avec des couches fonctionnelles multiples.

Plusieurs résultats expérimentaux ont été reportés quant aux propriétés physiques de tels composés synthétisés [6-9, 11], alors qu'il existe très peu d'étude théorique réalisée à notre connaissance [12]. La compréhension profonde de la structure électronique exige une connaissance des propriétés structurales de ces matériaux. En effet, connaître la manière avec laquelle les atomes sont placés et disposés est d'une importance capitale dans les calculs pour la prédiction et la détermination de leurs différentes propriétés physiques de point de vue microscopique. Dans ce contexte, nous présenterons dans cette partie nos résultats de calculs théoriques *ab-initio* basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT/(DFT+ $U$ ) pour déterminer quelques propriétés des composés appartenant à cette famille d'oxypnictures.

Nous avons choisi d'étudier les composés  $Ln_3T_4As_4O_2$  ( $Ln=La$  ;  $T= Ni, Cu$ ) de la famille (3442) pour prédire leur structure électronique afin de tirer quelques indications sur l'origine de la supraconductivité. Nous devons souligner que la plupart des intérêts dans cette famille de composés se limitent à la synthèse et l'analyse structurale, mais l'étude *ab-initio* de nos systèmes (3442) n'a pas encore été réalisée.

Dans cette famille de pnictures, la structure cristalline est une convolution de la structure des familles 122 et 1111 des pnictures [6, 12]. C'est pourquoi, nous avons également effectués des calculs pour déterminer certaines propriétés des composés  $LaTAsO$  et  $LaT_2As_2$  ( $T= Ni, Cu$ ). Nous avons focalisé notre attention sur leurs propriétés structurales, les propriétés électroniques, et la topologie de la surface de Fermi.

Ce chapitre est subdivisé en quatre parties. Dans la première nous nous intéresserons aux composés  $LaTAsO$  ( $T=Ni/Cu$ ) de type 1111. La deuxième sera consacrée à l'étude des composés  $LaT_2As_2$  ( $T=Ni/Cu$ ) de type 122. Nous ferons dans la troisième partie une étude des composés  $La_3T_4As_4O_2$  ( $T=Ni/Cu$ ) de la nouvelle famille de type 3442. Une étude comparative entre ces trois types de composés sera présentée en fin de ce chapitre.

### III-2 Détails de calculs

Nos calculs des propriétés structurales et électroniques des composées  $La_3T_4As_4O_2$  ainsi que  $LaTAsO$  et  $LaT_2As_2$  pour  $T=Ni, Cu$ , ont été effectués en utilisant la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (FP-LAPW) implémentée dans le code Wien 2k [13]. Dans cette méthode, la cellule unitaire est divisée en deux régions :

- 1) La première se trouve à l'intérieure de sphères muffin-tin de rayon  $R_{mt}$  centrées sur les sites atomiques. Ces sphères ne doivent pas se chevaucher. Dans cette région les fonctions d'onde, les densités électroniques et le potentiel sont développés en fonctions obtenues par combinaison de fonctions harmoniques sphériques multipliés par des fonctions radiales.
- 2) La deuxième est située dans la région interstitielle entre les sphères où toutes les fonctions sont développés en série de fourrier avec un paramètre de coupure (cutoff) égal à  $R_{mt} * K_{max}$ . Ce dernier caractérise la base des fonctions et détermine la taille de la matrice.  $R_{mt}$ , représente le plus petit rayon de la sphère muffin-tin et  $K_{max}$  la norme du plus grand vecteur d'onde utilisé pour le développement en ondes planes des fonctions d'onde propres.

Pour le potentiel d'échange et de corrélation, nous avons utilisé quatre approximations : l'approximation de la densité locale (LDA) [14], l'approximation du gradient généralisé (GGA) dans la forme de Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) [15] ainsi que l'approximation L(S)DA+ $U$  et GGA+ $U$  [16]. Ces deux dernières approximations diffèrent des deux premières par une correction de type Hubbard  $U$  qui tient compte de la forte corrélation des électrons des



couches  $3d/5d$  des métaux de transition et du lanthane respectivement. Nous avons choisi la valeur  $U=6$  eV. L'effet de l'interaction spin-orbite n'est pas étudié dans cette étude.

Pour atteindre un degré de convergence à moins de 1mRy pour tous les composés étudiés, nous avons choisi les paramètres d'entrée illustrés dans le **Tableau III.1** tels que : les rayons muffin-tin ( $R_{mt}$ ), les points spéciaux  $k$  et les  $R_{mt} * K_{max}$ . Pour échantillonner la première zone de Brillouin, nous avons pris un nombre de points- $k$  égale à 1000, ce qui a généré un nombre de 102 points dans la zone irréductible de Brillouin (IBZ) et qui correspond à une mesh de  $(10 \times 10 \times 10)$  suffisante pour que l'énergie totale converge.

Les configurations électroniques des atomes constituant les composés étudiés sont : La:  $[Xe] 5d^1 6s^2$ , Ni:  $[Ar] 3d^8 4s^2$ , Cu:  $[Ar] 3d^9 4s^2$ , As:  $[Ar] 3d^{10} 4s^2 4p^3$ , O:  $[He] 2s^2 2p^4$

**Tableau III.1** : Les différents paramètres d'entrée de nos calculs.

**a) T=Ni**

$R_{mt}$ (bohr)	La : 2.4		Ni : 1.8		As : 1.85		O : 1.65	
Comp.	La <sub>3</sub> Ni <sub>4</sub> As <sub>4</sub> O <sub>2</sub>			LaNiAsO		LaNi <sub>2</sub> As <sub>2</sub>		
G. Espace	I4/mmm			P4/nmm		I4/mmm		
	$k$ -points	$R_{mt} * K_{max}$	$k$ -points	$R_{mt} * K_{max}$	$k$ -points	$R_{mt} * K_{max}$	$k$ -points	$R_{mt} * K_{max}$
LDA	1000	7	1000	7	1000	8	1000	8
LDA+U	1000	7	1000	7	1000	8	1000	8
GGA	1000	8	1000	7	1000	8	1000	8
GGA+U	1000	8	1000	7	1000	8	1000	8

**b) T=Cu**

$R_{mt}$ (bohr)	La : 2.4,		Cu : 1.8,		As : 1.85,		O : 1.65	
Comp.	La <sub>3</sub> Cu <sub>4</sub> As <sub>4</sub> O <sub>2</sub>			LaCuAsO		LaCu <sub>2</sub> As <sub>2</sub>		
G. Espace	I4/mmm			P4/nmm		I4/mmm		
	$k$ -points	$R_{mt} * K_{max}$	$k$ -points	$R_{mt} * K_{max}$	$k$ -points	$R_{mt} * K_{max}$	$k$ -points	$R_{mt} * K_{max}$
LDA	1000	8	1000	7	1000	7	1000	7
LDA+U	1000	8	1000	7	1000	7	1000	7
GGA	1000	8	1000	7	1000	8	1000	8
GGA+U	1000	8	1000	7	1000	8	1000	8

Les propriétés structurales dans cette étude ont été déterminées par un calcul auto cohérent effectué à partir des valeurs expérimentales ou théoriques des paramètres structuraux correspondants ou approchés existant dans la littérature, introduites préalablement. A noter que, tous ces matériaux qui font l'objet de notre étude, sont des matériaux non magnétiques déjà synthétisés, à l'exception de LaCuAsO et LaCu<sub>2</sub>As<sub>2</sub> dont l'étude est purement prédictive.

Les paramètres internes dans les positions de certains atomes ont été optimisés par une minimisation des forces. Nous avons calculé l'énergie totale pour différentes valeurs des paramètres de réseau. Les paramètres optimisés correspondants à l'état fondamental ont été obtenus en ajustant la courbe de l'énergie totale en fonction du volume par l'équation de *Murnaghan* suivante <sup>[17]</sup> :

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

B et B' sont le module de compressibilité et sa première dérivée, respectivement.

B est donné par l'équation suivante :

$$\text{Avec,} \quad B = V \frac{\partial^2 E}{\partial V^2}$$

$$V = V_0 \left( 1 + \frac{B'P}{B} \right)^{-1/B'}$$

$V_0$  représente le volume d'équilibre à l'état fondamental. Les valeurs des constantes structurales à l'équilibre sont déterminées à partir du minimum de la courbe  $E_{\text{tot}}(V)$ .

## Partie A : Etude de la structure électronique des composés LaTAsO ( $T= Ni, Cu$ ) de type 1111

### A.1. Introduction

Les composés  $LnTPnO$  ( $Ln=$  terre rare,  $T=$ metal de transition,  $Pn=$  pnictogène) de type 1111 de la famille des oxypnictures ont été intensivement étudiés auparavant aussi bien théoriquement qu'expérimentalement. Cette famille cristallise dans une structure tétragonale de type  $ZrCuSiAs$  formée par des couches  $T-Pn$  et  $Ln-O$  rangées alternativement suivant l'axe  $c$  et dont les propriétés changent en changeant l'élément  $T$ ; ils sont des isolants antiferromagnétiques pour  $T=Mn$  [18], des supraconducteurs pour  $T=Fe$  et  $Ni$  [1, 19-22] et des métaux ferromagnétiques pour  $T=Co$  [23]. Une interaction magnétique supplémentaire peut aussi être fournie par les atomes terre rare ayant des moments magnétiques de spin  $4f$  entraînant un ordre antiferromagnétique de spins à basse température, ce qui a pour conséquence une coexistence de la supraconductivité avec l'antiferromagnétisme pour  $Ln=Ce, Nd, Pr$  et  $Sm$  [24-28]. Les couches  $T-Pn$  dans ces composés jouent un rôle important dans l'existence d'une température critique élevée grâce à l'hybridation des orbitales  $3d$  de l'élément  $T$  avec les orbitales  $4p$  de l'élément  $Pn$  [22].

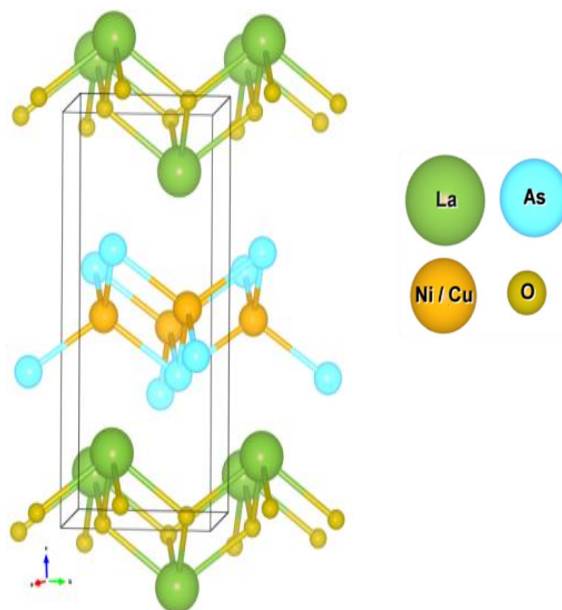
Les composés  $LaTAsO$  ( $T= Ni, Cu$ ) font partie de cette famille. Le composé  $LaNiAsO$  a été synthétisé la première fois en 2008 par T. Watanabe et *al.* [21]. Les mesures électriques et magnétiques faites sur ce matériau ont démontré une conduction métallique à haute température et un paramagnétisme de Pauli. Ceci suggère que les électrons de la couche  $3d$  de  $Ni$  possèdent un caractère itinérant. Ce composé pur a montré aussi une supraconductivité avec une température critique  $T_C \approx 2.4$  K [21] ou  $2.75$  K [29] qui peut atteindre une  $T_C=3.14$  K sous une pression de  $0.75$  GPa [20, 21, 30, 31]. Cette température peut aussi grimper sous l'effet d'un dopage en trou (Sr) ou en électron (F)  $T_C \approx 2,4 - 3,8$  K [29, 32]. De même, une déficience en atome d'oxygène peut jouer un rôle équivalent à la stratégie de dopage en améliorant la température critique  $T_C$  jusqu'à  $4.1$ K dans le composé  $LaNiAsO_{1-\delta}$  pour  $\delta=0.3$  [32]. Remarquons que ce composé ainsi que tous les supraconducteurs à base de  $Ni$  dans cette famille de pnictures possèdent une température critique inférieure à  $5$  K et ont été pour cette raison considérés comme étant des supraconducteurs de type I (conventionnels) [21, 29].

Le deuxième composé à base de  $Cu$  par contre n'a pas été synthétisé à notre connaissance, toute fois, les calculs basés sur la méthode DFT reportés par G. Xu et *al.* [33] ont permis de déterminer ses propriétés structurales. Nous avons également effectué des calculs

basés sur cette même méthode pour déterminer les propriétés de ce composé puis nous les avons comparés à cet unique résultat reporté dans la littérature.

## A.2. Propriétés structurales

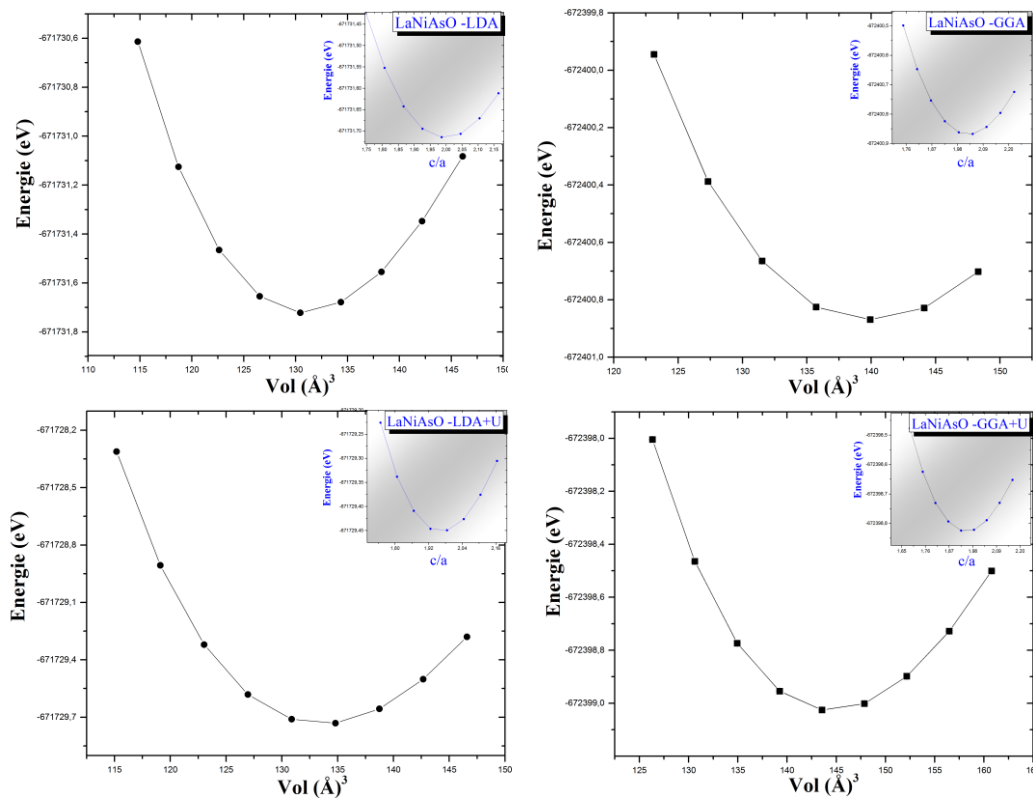
À basse température, les deux composés  $\text{LaTAsO}$  ( $T=\text{Ni}, \text{Cu}$ ), comme mentionnés auparavant, appartiennent à la famille 1111 des pnictures. Ils cristallisent dans la structure tétragonale d'un prototype " $\text{ZrCuSiAs}$ " avec un groupe de symétrie  $P4/nmm$  (n° 129). L'image de cette structure en plan est représentée sur la **Figure III.1**. Notons que chaque plan carré formé par les atomes  $T$  ( $T=\text{Ni}, \text{Cu}$ ) est entouré par deux plans d'arsenic et chaque plan d'oxygène est entouré par deux plans de lanthane. Dans la cellule unitaire, il y a un paramètre interne dans chacune des positions des atomes As et La. Chaque atome Ni/Cu se trouve dans un environnement tétraédrique formé par des atomes d'arsenic et chaque atome d'oxygène est dans un environnement tétraédrique formé par des atomes La. Les tétraèdres formés sont distordus et font donc apparaître deux différents angles de liaison entre les plus proches voisins : les angles de liaison  $\alpha$  et  $\beta$  formés par As-Ni-As sont soit plus grands soit plus petits que l'angle caractéristique de valeur égale à  $109,47^\circ$  présent dans un tétraèdre régulier. Cette distorsion du tétraèdre  $TPn_4$  par rapport à celui du tétraèdre régulier a été couramment observée dans les composés de type  $\text{ZrCuSiAs}$  à l'aide de la méthode d'analyse utilisant la diffraction des rayons X [19, 34].



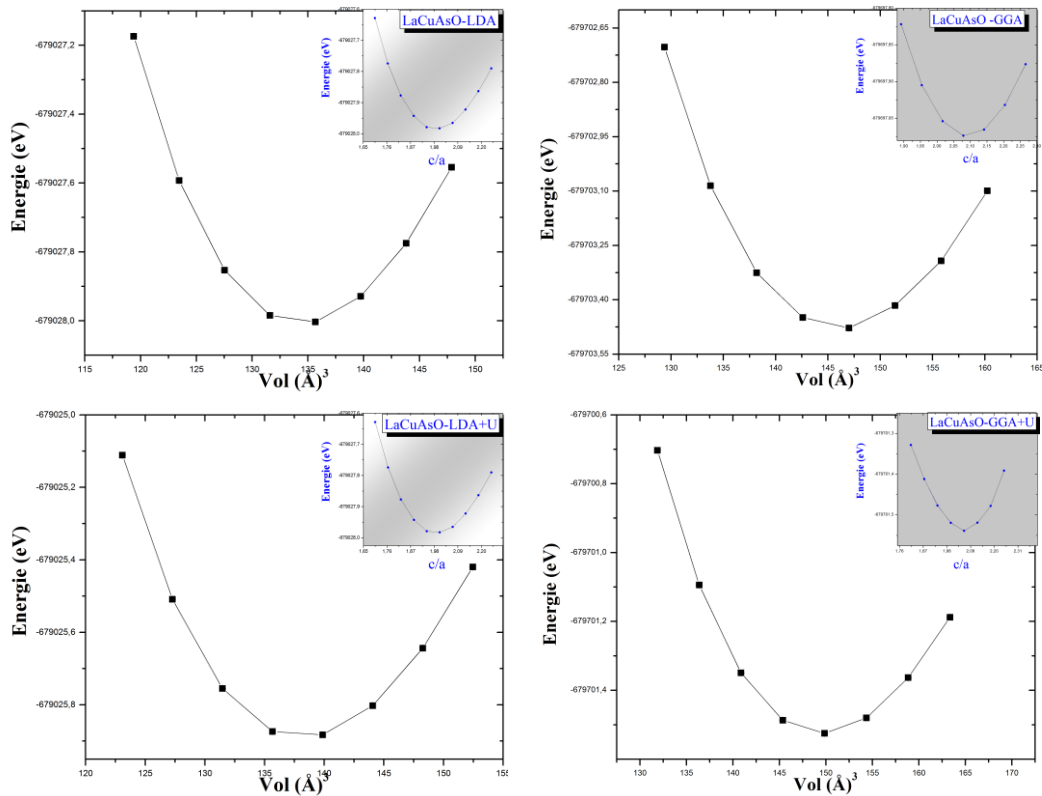
**Figure III.1** : Structure cristalline des composés  $\text{LaTAsO}$  ( $T=\text{Ni}, \text{Cu}$ ) de type 1111 (groupe d'espace  $P4/nmm$ )

Pour déterminer leurs propriétés structurales et électroniques, nous avons fait relaxer la structure de nos deux matériaux, avec comme point de départ la même structure expérimentale tétragonale du composé  $\text{LaNiAsO}$ <sup>[21]</sup>, étant donné l'absence de données expérimentales du composé à base de Cu.

Les courbes d'énergie totale en fonction du *volume* et *c/a* des deux composés  $\text{LaTAsO}$  ( $T=\text{Ni, Cu}$ ) obtenues par les quatre différentes approches : LDA, GGA, L(S)DA+*U* et GGA+*U* ( $U=6\text{eV}$ ) sont montrées sur les **Figures III.2, III.3**. Les courbes ont été ajustées par l'équation de *Murnaghan*<sup>[17]</sup>. Les paramètres structuraux optimisés de la maille élémentaire et le module de compressibilité sont rassemblés dans le **Tableau III.2**.



**Figure III.2 :** Variation de l'énergie totale en fonction du volume et *c/a* pour le composé  $\text{LaNiAsO}$  obtenue par les quatre approximations, LDA/GGA+*U* :  $U=6\text{ eV}$



**Figure III.3 :** Variation de l'énergie totale en fonction du volume et  $c/a$  pour le composé LaCuAsO obtenue par les quatre approximations : LDA/GGA+( $U$ ) :  $U=6$  eV

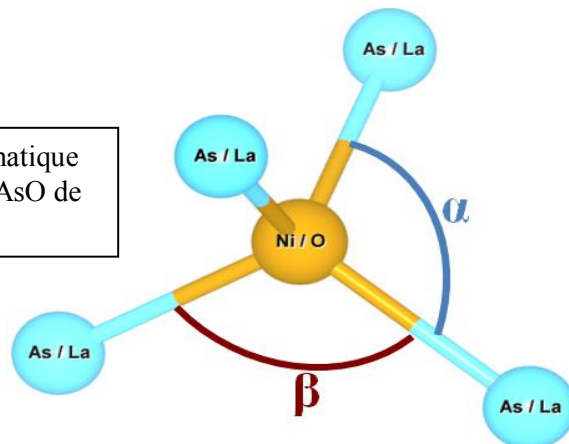
Généralement dans les calculs DFT une marge d'erreur de moins de 2% est acceptable. Dans le **Tableau III.2**, En comparant nos résultats des paramètres structuraux pour le composé à base de Ni obtenus par les quatre approches aux valeurs expérimentales, nous remarquons que les valeurs obtenues par GGA-PBE se rapprochent le plus de l'expérience [21, 29] avec des faibles erreurs qui restent inférieures à 2%, alors qu'avec les autres approximations, cette marge d'erreur est dépassée. Pour le composé à base de Cu, nous n'avons pas de valeurs expérimentales pour comparer mais les résultats que nous avons obtenus sont en très bon accord avec ceux obtenus par d'autres calculs utilisant également l'approximation GGA [33].

**Tableau III.2** : Les paramètres structuraux et les modules de compressibilité des composés LaTAsO ( $T=Ni,Cu$ ) calculés par les quatre approches : LDA/GGA(+U),  $U=6$  eV. Le groupe d'espace est P4/nmm, No129. Les coordonnées atomiques sont les suivantes La: 2c (0.25,0.25,z); Ni/Cu: 2b (0.75,0.25,0.5); As: 2c (0.25,0.25,z); O: 2a (0.75,0.25,0).  $z_{La}$  et  $z_{As}$  sont Les paramètres internes des atomes La et As respectivement.

<b>LaNiAsO</b>	$a_0$ (Å)	$c_0$ (Å)	c/a	$V_0$ (Å <sup>3</sup> )	B(GPa)	$z_{La}$	$z_{As}$
LDA	4.0466	8.0362	1.986	131.542	141.032	0.1482	0.6371
LDA+U	4.0823	8.0176	1.964	133.615	136.378	0.1518	0.6362
GGA	<b>4.1296</b>	<b>8.2009</b>	<b>1.986</b>	<b>139.855</b>	<b>116.527</b>	<b>0.1465</b>	<b>0.6362</b>
GGA+U	4.1767	8.2874	1.984	144.572	111.457	0.1477	0.6330
Exp. <sup>[21]</sup>	4.123	8.1885	1.986	139.203		0.1469	0.6368
Exp. <sup>[29]</sup>	4.119	8.180	1.986	138.783			
GGA <sup>[33]</sup>	4.1404	8.3139	2.008	142.524		0.1466	0.6366
GGA <sup>[35]</sup>	4.102	8.2886	2.0206	139.467		0.1423	0.6398
<b>LaCuAsO</b>	$a_0$ (Å)	$c_0$ (Å)	c/a	$V_0$ (Å <sup>3</sup> )	B(GPa)	$z_{La}$	$z_{As}$
LDA	4.0622	8.1447	2.0055	134.399	127.559	0.1445	0.6542
LDA+U	4.0999	8.2205	2.0055	138.179	121.978	0.1458	0.6496
GGA	<b>4.1263</b>	<b>8.5787</b>	<b>2.0790</b>	<b>146.064</b>	<b>103.722</b>	<b>0.1409</b>	<b>0.6528</b>
GGA+U	4.1677	8.6105	2.0660	149.562	99.299	0.1427	0.6502
GGA <sup>[33]</sup>	4.1442	8.5681	2.067	147.152		0.1424	0.6539

Pour mieux décrire cette structure, nous avons présenté dans le **Tableau III. 3** les distances entre les différents atomes ainsi que les angles des liaisons As-T-As et La-O-La pour les deux composés LaTAsO ( $T=Ni, Cu$ ) (**Figure.III.4**). Rappelons que ces grandeurs sont d'une importance cruciale dans cette famille de pnictures, étant donné leur étroite relation avec l'apparition de la transition supraconductrice <sup>[6, 36]</sup>. Il est à noter que tous les systèmes supraconducteurs à base de Ni rapportés dans la littérature ont un angle  $\beta = \text{As-Ni-As}$  supérieur à  $117^\circ$  et  $\alpha$  inférieur à  $109,5^\circ$  (angle tétraédrique idéal) <sup>[37]</sup>, à l'exception des borocarbures où ces angles sont remarquablement beaucoup plus proches de l'angle tétraédrique idéal <sup>[38]</sup>. Ceci est en parfaite accord avec les résultats que nous avons obtenus puisque les angles  $\alpha$  et  $\beta$  relevés sont effectivement différents de l'angle idéale. Nous avons également reporté sur ce tableau les valeurs disponibles dans la littérature pour la comparaison. D'après les résultats, nous constatons une fois de plus que par rapport aux autres approximations, l'approximation GGA-PBE donne des valeurs comparables à celles obtenues expérimentalement.

**Figure III.4** : Présentation schématique des angles dans la structure LaTAsO de type 1111 ( $T= Ni$ ).



En comparant les résultats obtenus pour les deux composés, nous remarquons qu'en substituant le métal de transition Ni par Cu cela provoque une augmentation des paramètres  $a$  et  $c$  et donc du volume de la maille quelque soit l'approximation utilisée. De même, en comparant les différentes distances interatomiques et angles formés à l'intérieur des couches obtenus pour les deux composés, nous avons trouvé que les angles  $\alpha = \text{As-Cu-As}$ , la distance  $d_{(\text{Cu-Cu})}$  entre deux atomes Cu, la distance  $d_{(\text{Cu-As})}$  qui sépare l'atome métal de transition de l'atome pnictogène ainsi que celle le séparant de l'atome terre rare  $d_{(\text{Cu-La})}$  sont plus grands dans le composé à base de Cu alors que les angles  $\beta$  sont plus petits. Ceci montre la sensibilité structurale au changement du métal de transition Ni par Cu qui se traduit dans ce cas par une plus grande distance entre l'atome Cu et l'atome As impliquant une liaison plus fragile dans ce composé.

**Tableau III. 3** : Distances interatomiques (Å) et angles (°) dans la structure  $\text{LaTAsO}$  ( $T=\text{Ni, Cu}$ ) calculés par les quatre différentes approches.

	LaNiAsO				LaCuAsO			
	LDA	LDA+U	GGA	GGA+U	LDA	LDA+U	GGA	GGA+U
$d_{(\text{La-As})}$	3.34	3.34	3.42	3.46	3.30	3.35	3.41	3.44
$d_{(\text{La-T})}$	3.47	3.45	3.55	3.58	3.53	3.56	3.70	3.71
$d_{(\text{La-O})}$	2.34	2.37	2.38	2.42	2.34	2.37	2.39	2.41
$d_{(\text{T-As})}$	2.30	2.31	2.34 <sup>a</sup> 2.34 <sup>a</sup> 2.36 <sup>b</sup>	2.36	2.38	2.39	2.44	2.45
$\Delta Z_{(\text{As-T})}$	1.10	1.09	1.11	1.10	1.25	1.22	1.31	1.29
$d_{(\text{T-T})}$	2.86	2.88	2.92 <sup>a</sup> 2.90 <sup>b</sup>	2.95	2.87	2.89	2.91	2.94
<b>La-O-La : <math>\alpha</math></b>	104.91°	105.21°	104.64° 104.73° <sup>a</sup>	104.82°	104.55°	104.76°	104.81°	104.90°
<b>La-O-La : <math>\beta</math></b>	119.01°	118.36°	119.61° 119.45° <sup>a</sup>	119.23°	119.82°	119.35°	119.25°	118.94°
<b>As-T-As : <math>\alpha</math></b>	103.21°	102.86°	103.09° 103.18° <sup>a</sup> 103.99° <sup>b</sup>	102.58°	106.06°	105.34°	106.71°	106.14°
<b>As-T-As : <math>\beta</math></b>	122.86°	123.69°	123.16° 122.95° <sup>a</sup> 121.11° <sup>b</sup>	125.34°	116.53°	118.07°	115.14°	116.35°

Exp.<sup>a</sup> = Ref. [21], GGA<sup>b</sup> = Ref. [35]

Nous pouvons à ce state conclure d'après les résultats ci-dessus que pour les deux composés  $\text{LaTAsO}$  ( $T=\text{Ni, Cu}$ ), l'utilisation de la fonctionnelle GGA (PBE) est plus favorable dans les calculs des propriétés structurales par rapport aux calculs obtenus par l'approximation LDA et celles utilisant le terme d'Hubbard comme la LSDA+U et GGA+U. Cette approximation a été également utilisée auparavant pour l'étude de cette famille de pnictures à base de Ni et Cu [33].



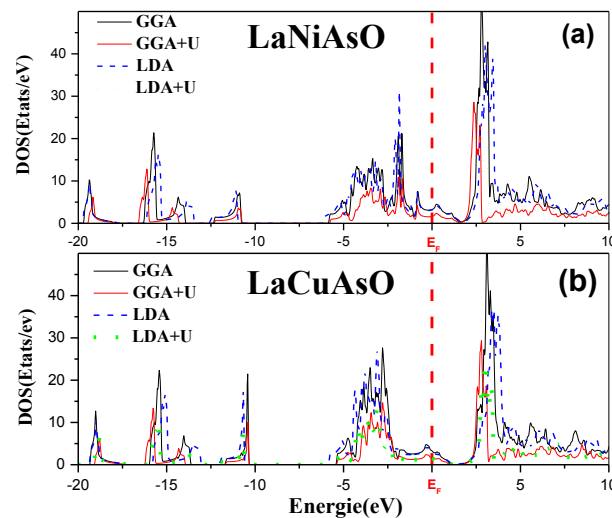
### A.3. Propriétés électroniques

Nous avons calculé les propriétés électroniques des composés  $LaTAsO$  ( $T= Ni, Cu$ ), telles que la densité d'états, la densité de charge, la structure de bandes et la surface de Fermi. Les calculs ont été effectués en utilisant les quatre différentes approches pour montrer leur influence sur la structure électronique.

#### A.3.1. Les densités d'états totales DOS

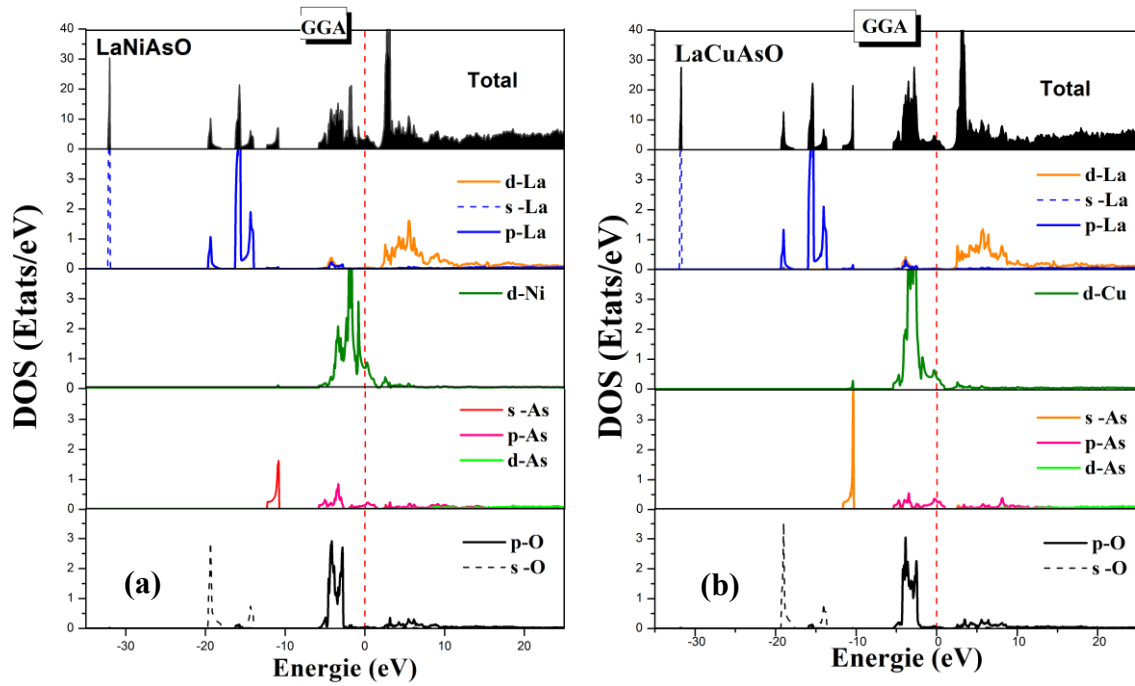
La densité d'état électronique (DOS) est une propriété très importante puisqu'elle nous renseigne sur le comportement et le caractère électronique prédominant de chaque région du système. Elle nous permet aussi d'identifier la nature des liaisons chimiques présentes entre les atomes. Les densités d'états totales calculées par les quatre approximations LDA/GGA(+ $U$ ) sont illustrées dans la **Figure III.5**. Le niveau de Fermi  $E_F$  est pris à une énergie de 0 eV.

A partir de cette figure, nous remarquons l'absence de gap qui nous renseigne sur le caractère métallique de ces deux composés  $LaTAsO$  ( $T=Ni, Cu$ ). Nous apercevons aussi un niveau de Fermi situé dans une région très proche du minimum de la densité pour les deux composés quelque soit l'approximation utilisée. La différence entre les approximations apparait dans l'intensité des pics de cette densité, qui montre des différences plus ou moins prononcées. L'intensité est maximale lorsqu'elle est calculée par l'approximation GGA-PBE suivie de la LDA. L'effet du terme d'Hubbard a pour effet de réduire cette intensité qui diminue considérablement avec l'approximation GGA+ $U$  et LDA+ $U$ .



**Figure III.5** : Densités d'états totales des composés  $LaTAsO$  déterminées par les quatre approches : (a)  $T=Ni$ , (b)  $T=Cu$

Pour mieux analyser cette densité, nous avons représenté sur la **Figure III-6**, les densités d'états partielles obtenues par l'approximation GGA, montrant la contribution électronique de chaque atome pour les deux composés  $\text{LaTAsO}$ , (a)  $T=\text{Ni}$ , (b)  $T=\text{Cu}$ .

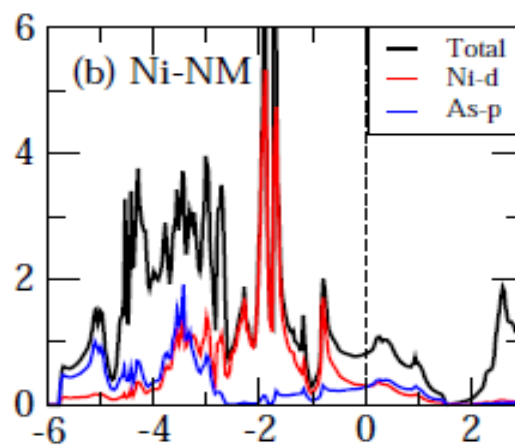


**Figure III.6** : Densités d'états partielles des composés  $\text{LaTAsO}$  déterminées par l'approche GGA, (a)  $T=\text{Ni}$ , (b)  $T=\text{Cu}$

Nous pouvons voir sur ces figures que la densité d'états au niveau de Fermi est largement dominée par les orbitales  $d$  des atomes Ni/Cu dans les deux composés. Nous pouvons aussi distinguer trois régions : la première se trouve du côté des énergies les plus basses et s'étale entre (-35 et -30) eV. Elle est caractérisée par la présence des états  $s\text{-La}$  qui forment un pic intense. La deuxième région est située entre (-20 et -10) eV. Celle-ci comprend les états  $p\text{-La}$ ,  $s\text{-As}$  et  $s\text{-O}$ . La troisième région comprise entre -6 eV et le niveau de Fermi, comprend un mélange de plusieurs pics qui correspondent aux états  $p\text{-O}$ ,  $4p\text{-As}$  et essentiellement des états  $d\text{-Ni/Cu}$  plus prononcés et plus larges avec une légère contribution des états  $d\text{-La}$ . Au-dessus du niveau de Fermi, c'est plutôt les états  $d\text{-La}$  qui contribuent le plus, suivie des états  $p\text{-O}$ . Ceci est une preuve de l'hybridation forte qui existe entre les états  $3d\text{-Ni/Cu}$  et  $4p\text{-As}$  d'un côté et d'une autre hybridation faible entre les états  $d\text{-La}$  et  $p\text{-O}$  d'un autre côté. Cette hybridation caractérisée par la présence de pics pour les mêmes valeurs d'énergie, est une preuve du caractère covalent de la liaison entre les atomes possédant ces états. Ces densités d'états obtenues par nos calculs sont en bon accord avec celles

déterminées précédemment <sup>[33]</sup> sur la base de la méthode FLAPW utilisant la méthode GGA. (Figure III.7).

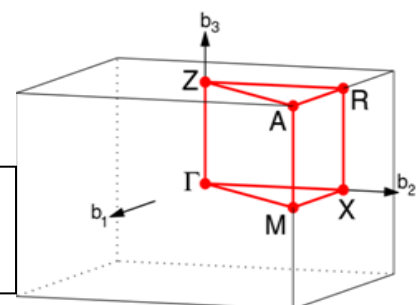
Pour le composé LaCuAsO la densité d'états possède des caractéristiques similaires à celles du composé LaNiAsO, ce pendant, plusieurs remarques peuvent être faites : le pic correspondant aux états  $s$ -As est plus intense, la contribution des états  $d$ -Cu est moins large au niveau de Fermi et décalée d'un eV (à peu près) par rapport à  $d$ -Ni du côté des énergies négatives. La contribution de  $p$ -As, également apparente dans la région comprise entre -6 eV et le niveau de Fermi, engendre une hybridation avec les états  $d$ -Cu. L'hybridation des états  $d$ -La et  $p$ -O est présente aussi dans ce composé.



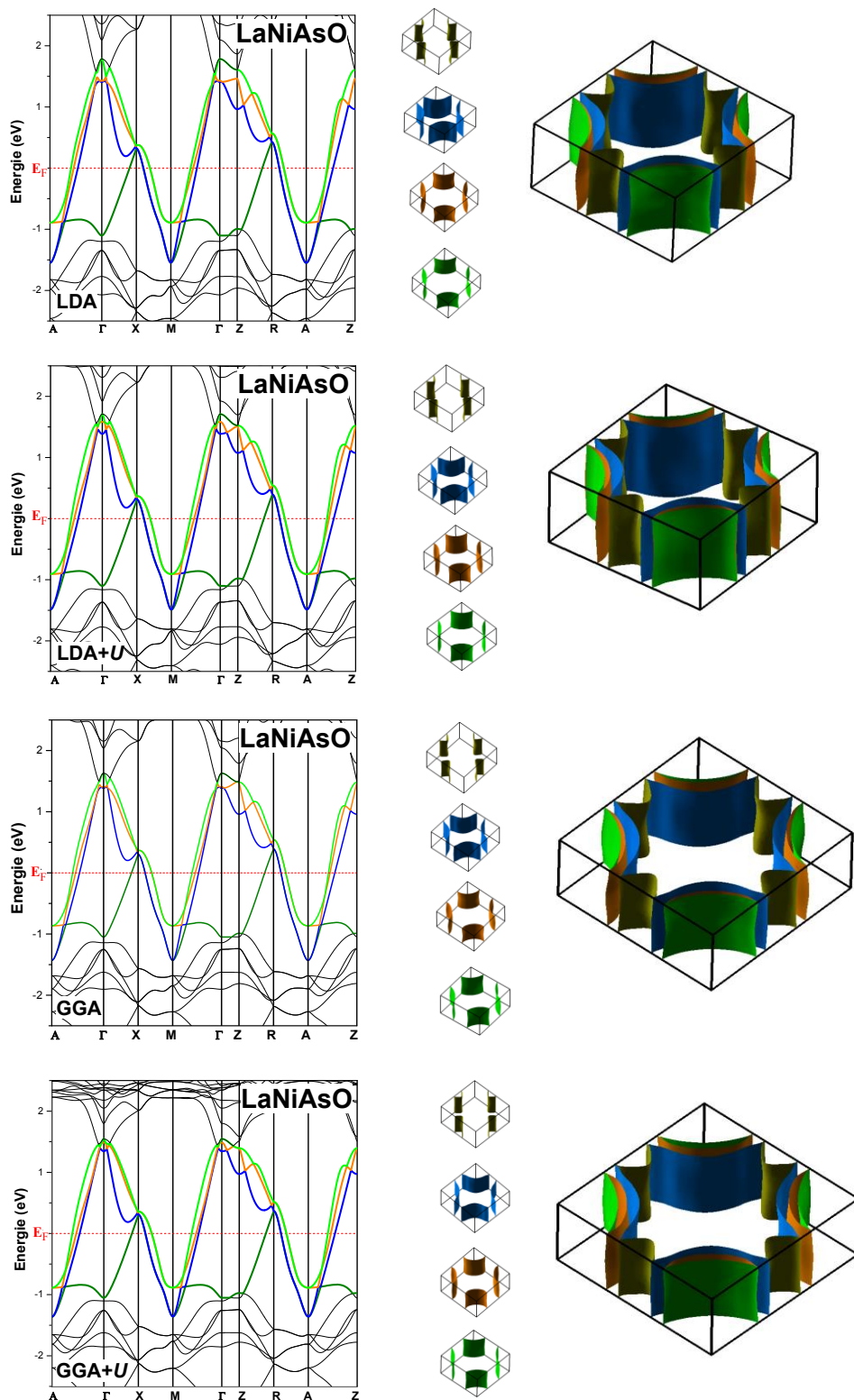
**Figure III.7** : Densité d'états du composé LaTAsO obtenue par GGA. (b) T= Ni <sup>[33]</sup>

### A.3.2. Structures de bandes et surfaces de Fermi

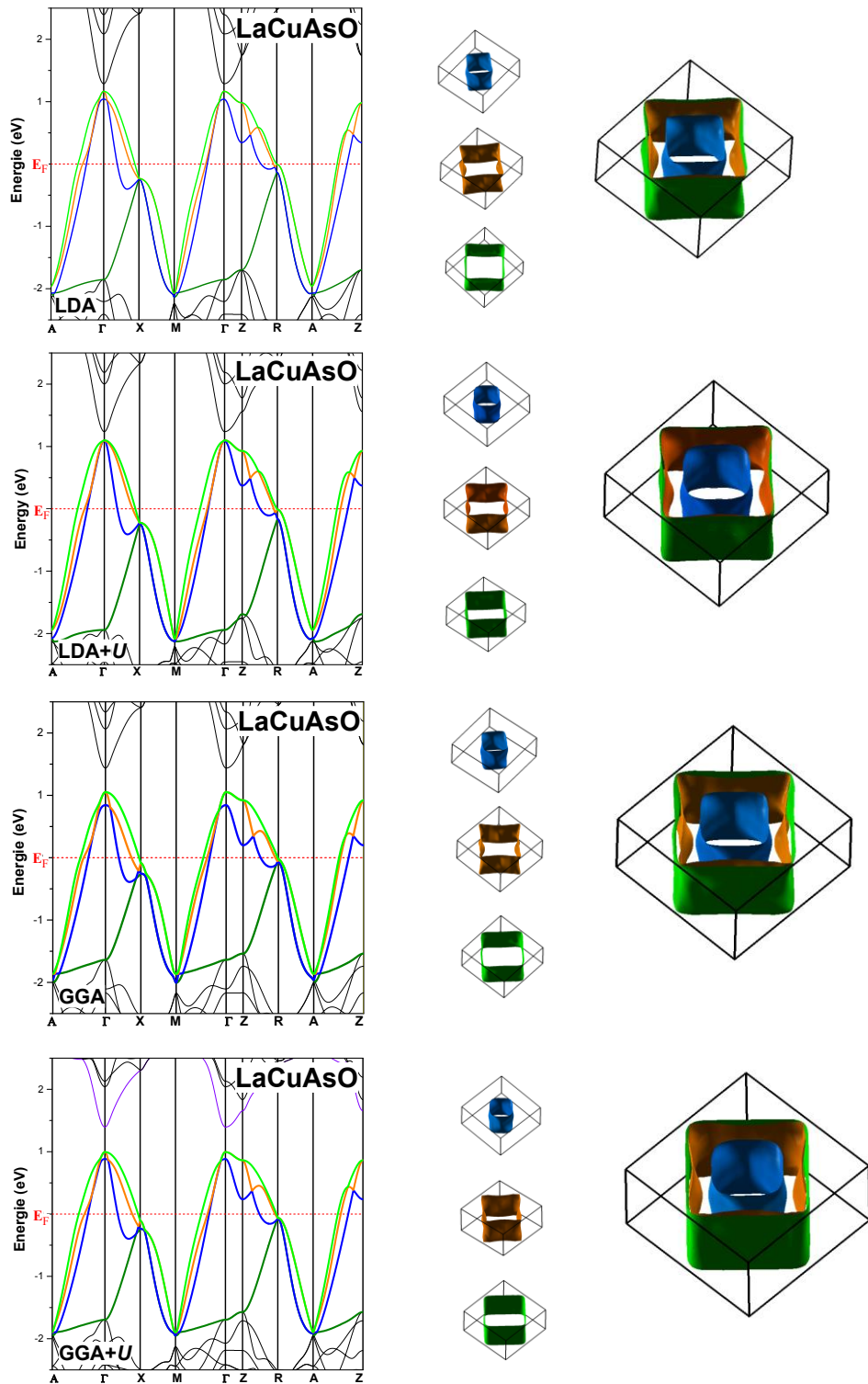
Sur les **Figures III.9** et **III.10** nous avons représenté respectivement les structures de bandes le long des points de haute symétrie dans la première zone de Brillouin des deux composés, déterminées par les quatre approximations. Nous voyons bien apparaître sur ces structures le croisement des bandes avec le niveau de Fermi qui témoigne du caractère métallique de nos composés. Une illustration de la zone de Brillouin du système est représentée sur la **Figure III.8**.



**Figure III.8** : Zone de Brillouin du système tétragonale (P4/nmm) montrant les points de haute symétrie



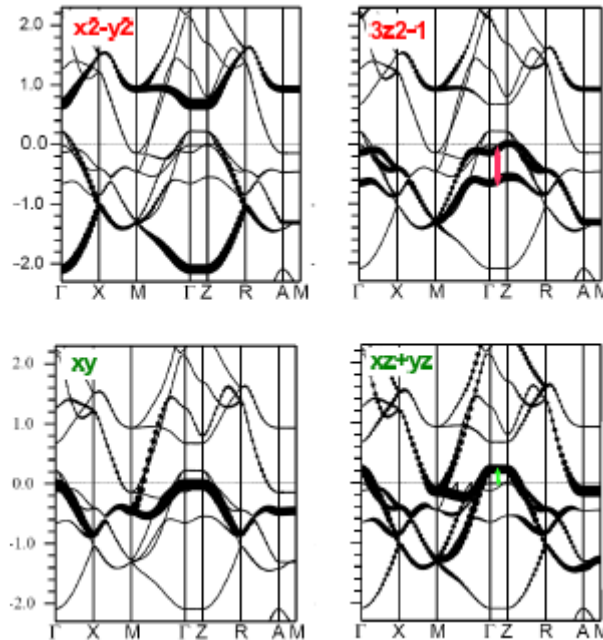
**Figure III.9** : Structures de bandes et surfaces de Fermi du composé LaNiAsO calculées en utilisant les quatre approches : LDA/GGA (+U),  $U=6$  eV.



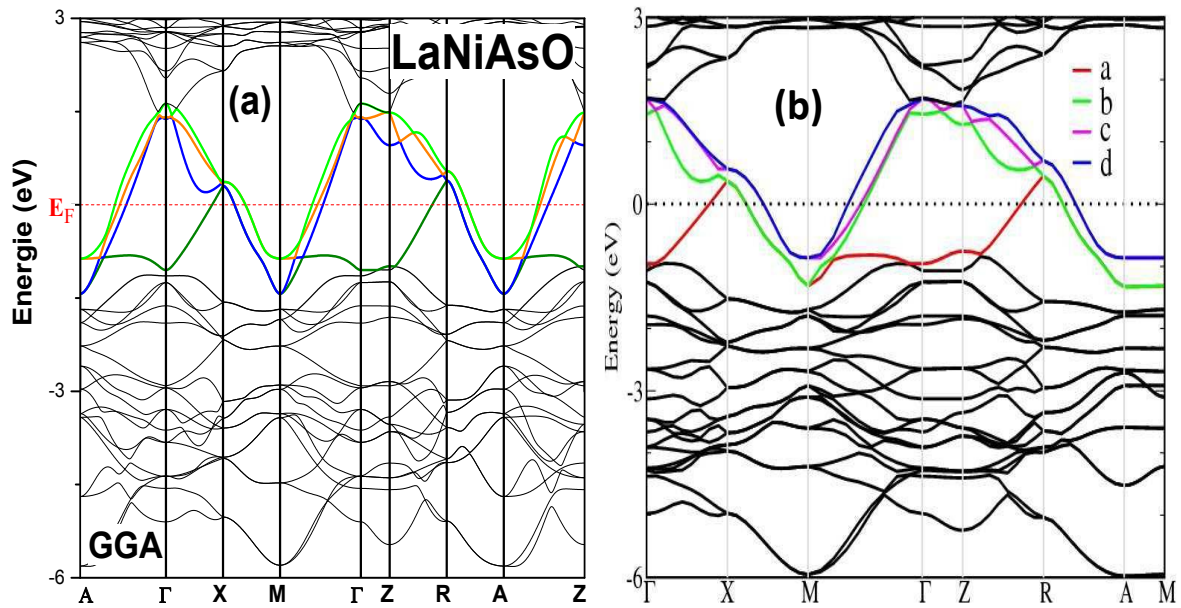
**Figure III.10** : Structures de bandes et surfaces de Fermi du composé LaCuAsO calculées en utilisant les quatre approches : LDA/GGA (+U),  $U=6$  eV.

Les bandes au voisinage du niveau de Fermi aux points de haute symétrie  $\Gamma$  à Z sur cette figure montrent des faibles dispersions le long de la direction  $z$  (correspondant à l'axe  $c$  de la maille) par rapport aux dispersions dans le plan ( $a$ - $b$ ), suggérant la nature bidimensionnelle de ces composés.

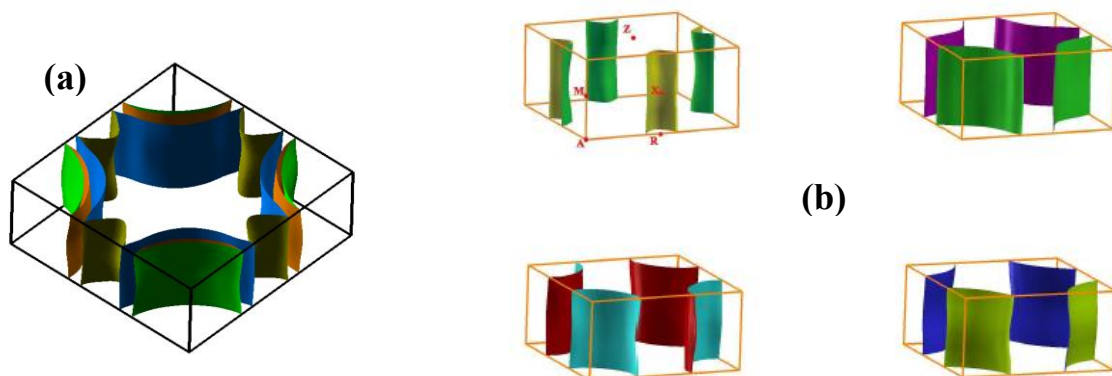
Pour le composé LaNiAsO, quatre bandes traversent le niveau de Fermi constituées essentiellement des orbitales  $d$ -Ni et  $p$ -As, d'après les densités d'états partielles obtenues et décrites ci-dessus. Nous avons représenté sur la **Figure III.11** la structure de bande avec caractère pour le même composé rapportée par L. Boeri et *al.* <sup>[35]</sup> et sur la **Figure III.12** la structure de bande du composé LaNiPO de Wei-Bing Zhang et *al.* <sup>[39]</sup>. Ces résultats montrent une similitude avec nos résultats et confirment le modèle à quatre bandes pour ce matériau. Les surfaces de Fermi pour ce composé sont montrées également sur la **Figure III.9**. Nous observons trois poches d'électrons sous forme de feuilles de tailles semblables, autour de la ligne M-A et une poche de trou autour de la ligne X-R. Ces surfaces de Fermi FS ont des topologies similaires à celles du composé supraconducteur LaONiP <sup>[39]</sup> qui possède une température critique  $T_c$  de 3.0-4.3K <sup>[20,30]</sup>. (Voir **Figure III.13**).



**Figure III.11** : Structure de bande avec caractère du composé LaNiAsO <sup>[35]</sup>



**Figure III.12** : Structure de bande calculée par GGA. (a) Notre calcul : LaNiAsO; (b) calcul de la référence <sup>[39]</sup>: LaONiP.

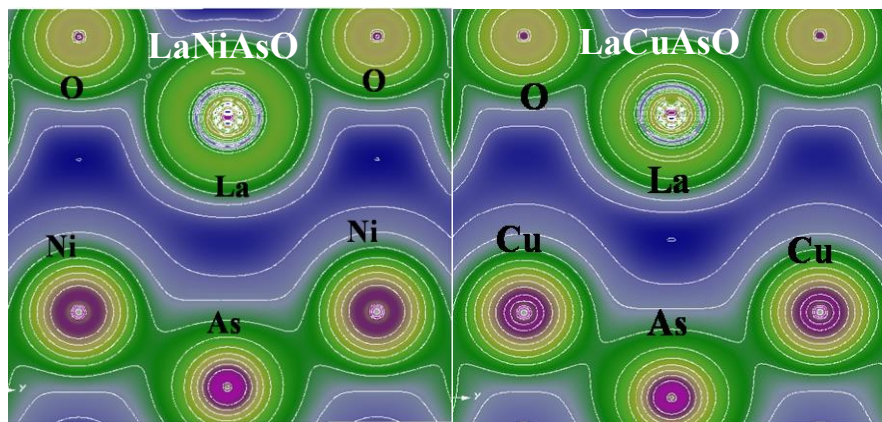


**Figure III.13** : Surface de Fermi calculée par GGA. (a) Notre calcul : LaNiAsO; (b) calcul de la référence <sup>[39]</sup>: LaONiP.

Pour le composé LaCuAsO, nous avons représenté la structure de bande et les surfaces de Fermi correspondantes sur la **Figure III.10**. En apparence, cette structure possède une forme à peu près similaire au premier composé mais avec des différences notables dans le nombre et la position des bandes. En effet, trois bandes croisent le niveau de Fermi et forment ainsi trois poches de trous, au lieu des trois poches d'électrons et une poche de trou obtenues pour le composé à base de Ni. Une des poches possède la forme d'un cylindre alors que les deux autres plutôt des feuilles autour de M-A qui se rejoignent pour former un carré autour de la direction  $\Gamma$ -Z.

### A.3.3. Densité de charge

L'étude des contours de la densité de charge fournit des informations très utiles sur la nature de la liaison chimique. Nous avons reporté sur la **Figure III 14** la distribution de charge des deux composés dans le plan (110) qui comprend les liaisons Ni/Cu-As et La-O. Les résultats obtenus confirment la nature des liaisons essentiellement covalentes, très apparente Ni/Cu-As causée par l'hybridation  $d$ -Ni/Cu et  $p$ -As et partiellement ionique due à la différence d'électronégativité qui provoque un transfert de charge de Ni vers As. Le caractère iono-covalent est également observé dans la liaison La-O, l'atome O étant plus électronégatif que La.



**Figure III.14** : Densité de charge des deux composés  $\text{LaTAsO}$  ( $T=\text{Ni}, \text{Cu}$ ) dans le plan (110).

En résumé, pour étudier les composés pnicture  $\text{LaTAsO}$  ( $T=\text{Ni}, \text{Cu}$ ), nous avons effectué des calculs basés sur la méthode FP-LAPW implémentée dans le code wien2k. Les propriétés structurales et électroniques ont été déterminées en utilisant plusieurs approximations. L'approximation GGA-PBE s'est avérée être la méthode la plus correcte pour l'étude de ces deux matériaux puisqu'elle donne une meilleure concordance avec les résultats expérimentaux. L'effet des approximations n'apparaît pas dans ces composés au niveau de Fermi ce qui est due probablement à une faible corrélation. Les densités de charges illustrent bien le caractère mixte essentiellement covalent et ionique des liaisons Ni-As et Cu-As pour les deux composés.



## Partie B : Etude de la structure électronique des composés $LaT_2As_2$ ( $T = Ni, Cu$ ) de type 122

### B.1. Introduction

Depuis la découverte de la supraconductivité (SC) dans le composé  $(Ba_{1-x}K_x)Fe_2As_2$  [12] de nombreux travaux de recherche actuels se sont concentrés sur les matériaux ternaires  $AT_2Pn_2$ , avec  $A$  : éléments alcalino-terreux (Ca, Sr, Ba) ou lanthanides,  $T$  : métaux de transition et  $Pn$  : pnictogènes. Ces derniers possèdent, comme pour les composés  $LaTPnO$  décrits dans la partie A précédente, une structure en couches. Ils sont généralement représentés comme des composés «122» et ils ont alternativement des couches  $A$  empilées (couche d'espacement) avec des couches  $T_2Pn_2$  (couches actives) qui peuvent affiner leur structure électronique [41]. Ces composés possèdent une structure tétragonale centrée de type  $ThCr_2Si_2$  et appartiennent au groupe spatial  $I4/mmm$ . Des propriétés physiques intéressantes et très variées ont été découvertes dans ces matériaux ternaires, à savoir la supraconductivité à basse température [42-44], la supraconductivité à haute température [45, 46], la supraconductivité induite par la pression [47-52], l'apparition de la supraconductivité par le dopage [53-57], une large gamme de propriétés magnétiques, à savoir le diamagnétisme, semi-conducteur antiferromagnétique [58] et caractère anisotrope complexe [59] pouvant conduire à une transition de phase du premier ou du second ordre sous pression [60] ou température [61, 62] ou par un dopage [63].

La supraconductivité dans la famille 122 à base de Nickel a été découverte dans le composé  $BaNi_2P_2$  [64] l'année où les supraconducteurs à base de Fer ont été synthétisés pour la première fois. Par la suite les composés  $BaNi_2As_2$  [41],  $SrNi_2P_2$  [52] et  $SrNi_2As_2$  [42] et enfin la famille des chalcogénures [65] ont été découverts. Les composés 122 à base de Ni n'avaient pas attiré d'attention à cause de la température critique  $T_C$  maximale rapportée, qui reste inférieure à 5K. Cependant, ces matériaux sont intéressants puisqu'ils sont des supraconducteurs intrinsèquement sans aucun dopage. En 2008, une étude expérimentale a été faite par Gardaoui et al. [66] sur les composés  $LnNi_2As_2$  de type (122) pour  $Ln = La-Gd$ . Ces matériaux à faible température cristallisent dans la même structure tétragonale centrée de type  $ThCr_2Si_2$  (groupe spatial  $I4/mmm$ ). Les mesures électriques et magnétiques effectuées sur ces composés ont montré une conductivité métallique ainsi qu'un ordre magnétique à basse température lorsque  $Ln = Ce, Pr, Sm, Eu$ , alors que pour  $Ln = La$ , le composé  $LaNi_2As_2$  est un composé métallique et paramagnétique légèrement dépendant de la température.

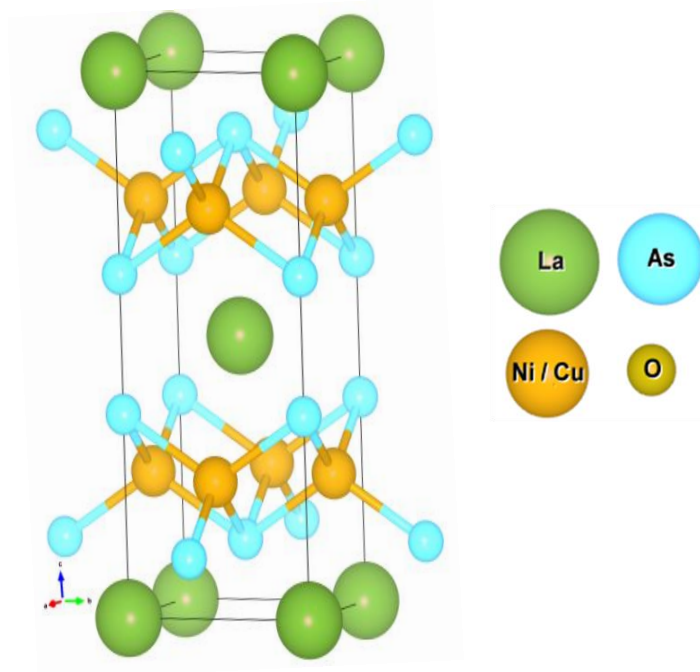
Dans le but d'explorer les propriétés structurales et électroniques des composés  $\text{LaT}_2\text{As}_2$  ( $T=\text{Ni}, \text{Cu}$ ), nous avons utilisé des calculs *ab-initio* basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité implémentée dans le code Wien2k. Notons que pour le matériau  $\text{LaNi}_2\text{As}_2$ , nous ne disposons que des résultats rapportés par cette étude expérimentale <sup>[66]</sup>. Quant au composé  $\text{LaCu}_2\text{As}_2$ , il n'a jamais été synthétisé à notre connaissance.

Pour juger laquelle des approches est la plus appropriée pour cette étude, nous avons effectué des calculs des propriétés physiques en utilisant différentes approches LDA/GGA(+*U*). Rappelons que pour le composé  $\text{LaCu}_2\text{As}_2$ , les résultats que nous avons obtenus sont purement prédictifs.

## B.2. Propriétés structurales

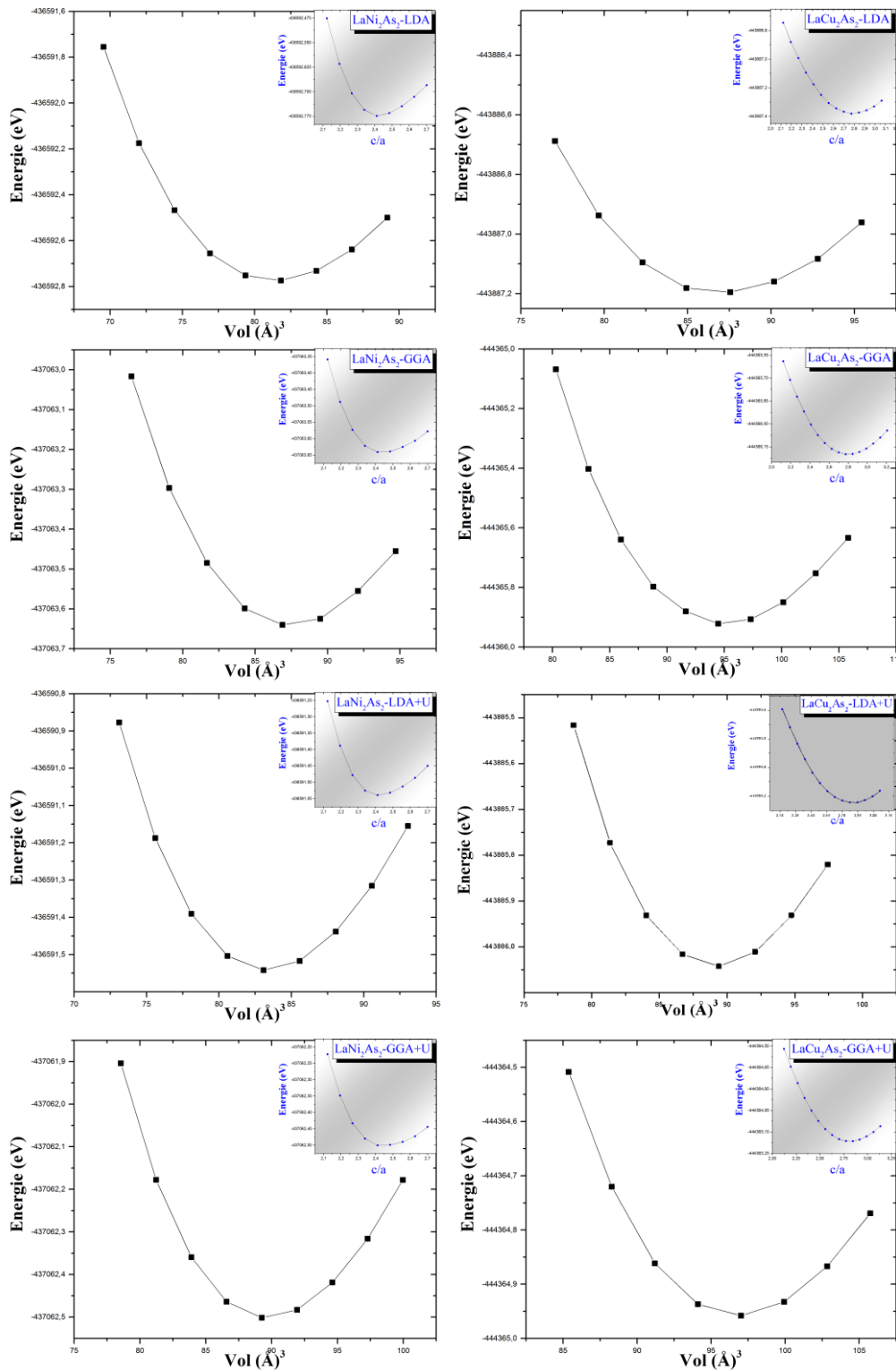
Sur la **Figure III.15**, nous avons représenté la structure cristalline des deux composés  $\text{LaT}_2\text{As}_2$  ( $T=\text{Ni}, \text{Cu}$ ) qui appartiennent à la famille 122 des pnictures (groupe d'espace  $I4/mmm$ ) de type  $\text{ThCr}_2\text{Si}_2$ . Leur réseau tétragonal est centré à cause des atomes du Lanthane. Les atomes d'Arsenic créent un environnement tétraédrique autour des atomes Ni/Cu. Les positions atomiques sont La: 2a (0, 0, 0), Ni/Cu: 4d (0,  $\frac{1}{2}$ ,  $\frac{1}{4}$ ) et As: 4e (0, 0,  $z_{\text{As}}$ ). Ici  $z_{\text{As}}$  est le paramètre interne correspondant à l'atome As. Ce paramètre structural régit la distance Ni-As et la distorsion des tétraèdres formés par les atomes As qui coordonnent l'atome Ni dans ce matériau. Cette structure peut être schématiquement décrite comme une séquence de couches d'atomes La et de blocs  $[\text{T}_2\text{As}_2]$  empilés comme suit :  $\text{La}/[\text{T}_2\text{As}_2]/\text{La}/[\text{T}_2\text{As}_2]/\text{La}$ , où  $T=\text{Ni}/\text{Cu}$ .

Dans cette étude, les paramètres de la maille élémentaire, utilisés dans nos calculs ont été tirés des résultats expérimentaux du composé  $\text{LaNi}_2\text{As}_2$  synthétisé par Ghardaoui et *al.* <sup>[66]</sup>. Nous avons également relaxé ces deux structures et nous devons signaler le composé  $\text{LaCu}_2\text{As}_2$  hypothétique dont les résultats sont purement prédictifs.



**Figure III.15** : Structure cristalline des composés  $\text{LaT}_2\text{As}_2$  ( $T=\text{Ni}, \text{Cu}$ ) de type 122 (groupe d'espace  $I4/mmm$ )

Les courbes de variation d'énergie totale en fonction du volume et  $c/a$  des deux composés  $\text{LaT}_2\text{As}_2$  ( $T=\text{Ni}, \text{Cu}$ ) de type 122 en utilisant quatre différentes approches : LDA/GGA(+ $U$ ) pour  $U=6$  eV, sont montrées sur la **Figure III.16**. Les courbes obtenues ont été ajustées par l'équation de *Murnaghan* <sup>[17]</sup>. Les coordonnées optimisées des atomes dans la maille élémentaire sont rassemblées dans le **Tableau III.4**.



**Figure III.16 :** Variation de l'énergie totale en fonction du volume et c/a pour les composés  $\text{LaT}_2\text{As}_2$  ( $T=\text{Ni}$ ,  $T= \text{Cu}$ ) obtenue pour les quatre approximations, LDA/GGA+(U) :  $U= 6 \text{ eV}$

**Tableau III.4** : Les paramètres structuraux et les modules de compressibilité des composés  $\text{LaT}_2\text{As}_2$  ( $T=\text{Ni}, \text{Cu}$ ) calculés par les quatre approches : LDA/GGA(+U),  $U=6$  eV. Le groupe d'espace est I4/mmm. No139. Les coordonnées atomiques sont les suivantes La: 2a (0,0,0); Ni/Cu: 4d (0,0.5,0.25); As: 4e (0,0,z).  $z_{\text{As}}$  est Le paramètre interne de l'atome As.

<b>LaNi<sub>2</sub>As<sub>2</sub></b>	<b>a<sub>0</sub> (Å)</b>	<b>c<sub>0</sub> (Å)</b>	<b>c/a</b>	<b>V<sub>0</sub> (Å<sup>3</sup>)</b>	<b>B(GPa)</b>	<b>z<sub>As</sub></b>
LDA	4.0714	9.8217	2.412	81.4037	139.885	0.3650
LDA+U	4.1024	9.8962	2.412	83.2749	132.872	0.3636
GGA	<b>4.1699</b>	<b>10.0594</b>	<b>2.412</b>	<b>87.4567</b>	<b>114.276</b>	<b>0.3642</b>
GGA+U	4.2052	10.1441	2.412	89.6926	107.170	0.3625
Exp <sup>[66]</sup>	4.12	9.939	2.412	84.3543		0.3650

<b>LaCu<sub>2</sub>As<sub>2</sub></b>	<b>a<sub>0</sub> (Å)</b>	<b>c<sub>0</sub> (Å)</b>	<b>c/a</b>	<b>V<sub>0</sub> (Å<sup>3</sup>)</b>	<b>B(GPa)</b>	<b>z<sub>As</sub></b>
LDA	4.1638	10.0444	2.412	87.0710	111.472	0.3687
LDA+U	4.1961	10.1221	2.412	89.1112	107.417	0.3670
GGA	<b>4.2818</b>	<b>10.3294</b>	<b>2.412</b>	<b>94.6886</b>	<b>91.047</b>	<b>0.3688</b>
GGA+U	4.3139	10.4066	2.412	96.8320	85.471	0.3670

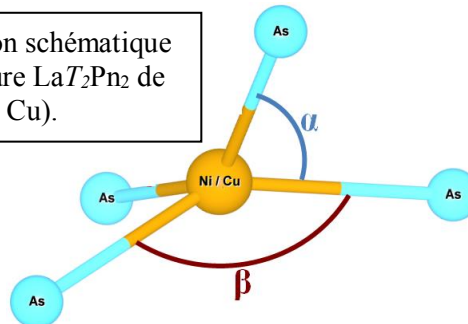
Pour une meilleur description de cette structure, nous avons également présenté dans le **Tableau III.5** les distances entre les différents atomes ainsi que les angles des liaisons As-T-As pour les deux composés  $\text{LaT}_2\text{As}_2$  ( $T=\text{Ni}, \text{Cu}$ ) (Voir **Figure III.17**).

**Tableau III.5** : Distances interatomiques (Å) et angles (°) dans la structure  $\text{LaT}_2\text{As}_2$  ( $T=\text{Ni}, \text{Cu}$ ) calculés par les quatre différentes approches

	<b>LaNi<sub>2</sub>As<sub>2</sub></b>				<b>LaCu<sub>2</sub>As<sub>2</sub></b>			
	<b>LDA</b>	<b>LDA+U</b>	<b>GGA</b>	<b>GGA+U</b>	<b>LDA</b>	<b>LDA+U</b>	<b>GGA</b>	<b>GGA+U</b>
$d_{(\text{La-As})}$	3.16	3.19	3.24	3.28	3.22	3.25	3.31	3.34
$d_{(\text{La-T})}$	3.18	3.21	3.26	3.29	3.26	3.28	3.35	3.37
$d_{(\text{T-As1})}$	2.32	2.33	2.38	2.39	2.39	2.40	2.46	2.47
$\Delta Z_{(\text{As-T})}$	1.12	1.12	1.14	1.14	1.19	1.18	1.22	1.21
$d_{(\text{T-T})}$	2.87	2.90	2.94	2.97	2.94	2.96	3.02	3.05
As-T-As : $\alpha$	103.61°	103.35°	103.47°	103.14°	104.30°	103.97°	104.31°	103.98°
As-T-As : $\beta$	121.95°	122.55°	122.28°	123.02°	120.38°	121.12°	120.36°	121.11°

Exp.<sup>c</sup> = Ref [66]

**Figure III.17** : Présentation schématique des angles dans la structure  $\text{LaT}_2\text{Pn}_2$  de type 122 ( $T= \text{Ni}, \text{Cu}$ ).



D'après les résultats, les valeurs des paramètres de maille obtenues par l'approximation LDA+ $U$  sont plus proches des valeurs expérimentales disponibles par rapport aux autres approximations. L'approximation GGA surestime ces résultats mais reste acceptable.

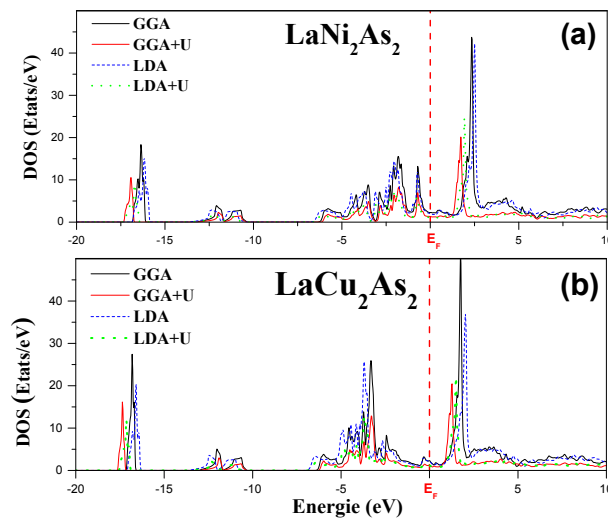
En comparant les résultats obtenus pour les deux composés, nous remarquons que pour le système LaCu<sub>2</sub>As<sub>2</sub>, les valeurs des paramètres de réseau  $a$  et  $c$ , du volume ainsi que des différentes distances interatomiques sont plus grandes en comparant avec celles du composé LaNi<sub>2</sub>As<sub>2</sub>, quelque soit l'approximation utilisée. De même, les angles  $\alpha = \text{As-T-As}$ , même s'ils varient très peu, sont plus grands dans le composé à base de Cu par rapport au matériau LaNi<sub>2</sub>As<sub>2</sub>, alors que les angles  $\beta$  sont plus petits. Cette tendance a également été observé dans les composés LaTAsO (T=Ni, Cu) de Type 1111 lors de notre précédente étude (partie A du chapitre III).

### B.3. Les propriétés électroniques

#### B.3.1. Les densités d'états totales et partielles (DOS)

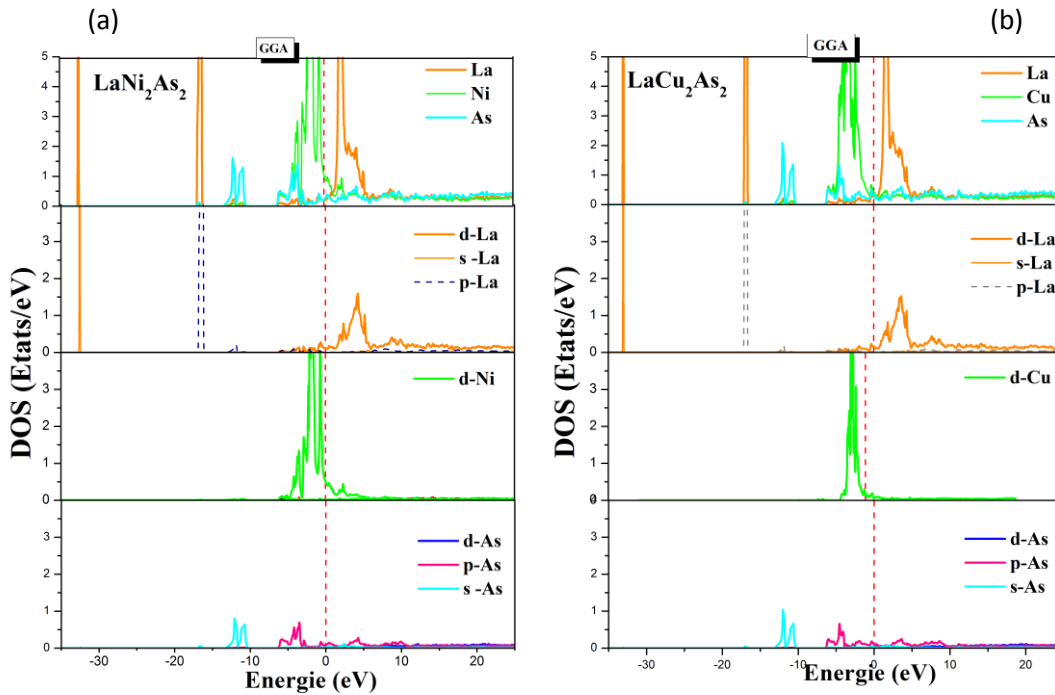
Nous avons calculé les densités d'états totales (TDOS) et partielles (PDOS) des composés LaNi<sub>2</sub>As<sub>2</sub> et LaCu<sub>2</sub>As<sub>2</sub> à l'aide des quatre approches. Les résultats sont illustrés dans les **Figures III-18 et III-19**. Le niveau de Fermi  $E_F$  est pris à une énergie de 0 eV.

D'une façon générale, les densités d'états totales pour les deux composés présentent des similarités comme l'absence de gap qui traduit leur nature métallique et le niveau de Fermi qui est situé dans une région très proche du minimum de la densité quelque soit l'approximation utilisée. La différence entre les approximations apparait dans l'intensité des différents pics de cette densité qui est minimale pour la GGA+ $U$  et maximale pour la GGA.



**Figure III.18** : Densités d'états totales des composés  $\text{LaT}_2\text{As}_2$  déterminées par les quatre approches : (a)  $T=\text{Ni}$ , (b)  $T=\text{Cu}$

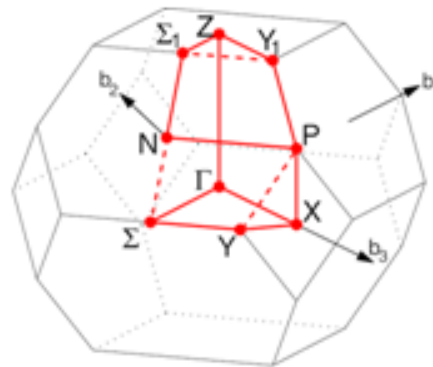
Afin d'analyser et de déterminer le type d'hybridation ainsi que les états responsables des liaisons dans ces composés, nous avons présenté les spectres des densités d'états partielles sur la **Figure III.19**. Il est clair que le niveau de Fermi est largement dominé par les orbitales  $d$  des atomes Ni/Cu dans les deux composés. Plusieurs sous bandes suivant trois régions apparaissent : la première s'étale entre (-35 eV et -30 eV), elle est caractérisée par les états  $s$ -La qui forment un pic étroit et très intense. Entre (-20 eV et -10 eV), un autre pic intense apparaît, il correspond aux états  $p$ -La et états  $s$ -As. La troisième région comprise entre -6 eV et le niveau de Fermi est dominée principalement par les états  $3d$ -Ni/Cu qui forment une hybridation avec les états  $4p$ -As aussi présents. Cette hybridation est responsable de la liaison covalente Ni/Cu-As. Ces états  $d$ -Ni/Cu sont plus intenses et plus larges. Au-dessus du niveau de Fermi, c'est plutôt les états  $d$ -La qui contribuent le plus. Bien que pour le composé  $\text{LaCu}_2\text{As}_2$ , la densité d'états possède des caractéristiques similaires à celles du  $\text{LaNi}_2\text{As}_2$ , nous pouvons noter une contribution des états  $d$ -Cu, moins large avec un pic plus intense près du niveau de Fermi et décalé d'un eV (à peu près) par rapport aux états  $d$ -Ni du côté des énergies négatives.



**Figure III.19** : Densités d'états partielles des composés  $\text{LaT}_2\text{As}_2$  déterminées par l'approche GGA, (a)  $T=\text{Ni}$ , (b)  $T=\text{Cu}$

### B.3.2. Structures de bandes et surfaces de Fermi

Une illustration de la zone de Brillouin du système  $\text{LaT}_2\text{As}_2$  est représentée sur la **Figure III.20**. Nous avons représenté les structures de bandes et les surfaces de Fermi correspondantes du composé  $\text{LaNi}_2\text{As}_2$  calculées par les quatre approches sur la **Figure III.21**.



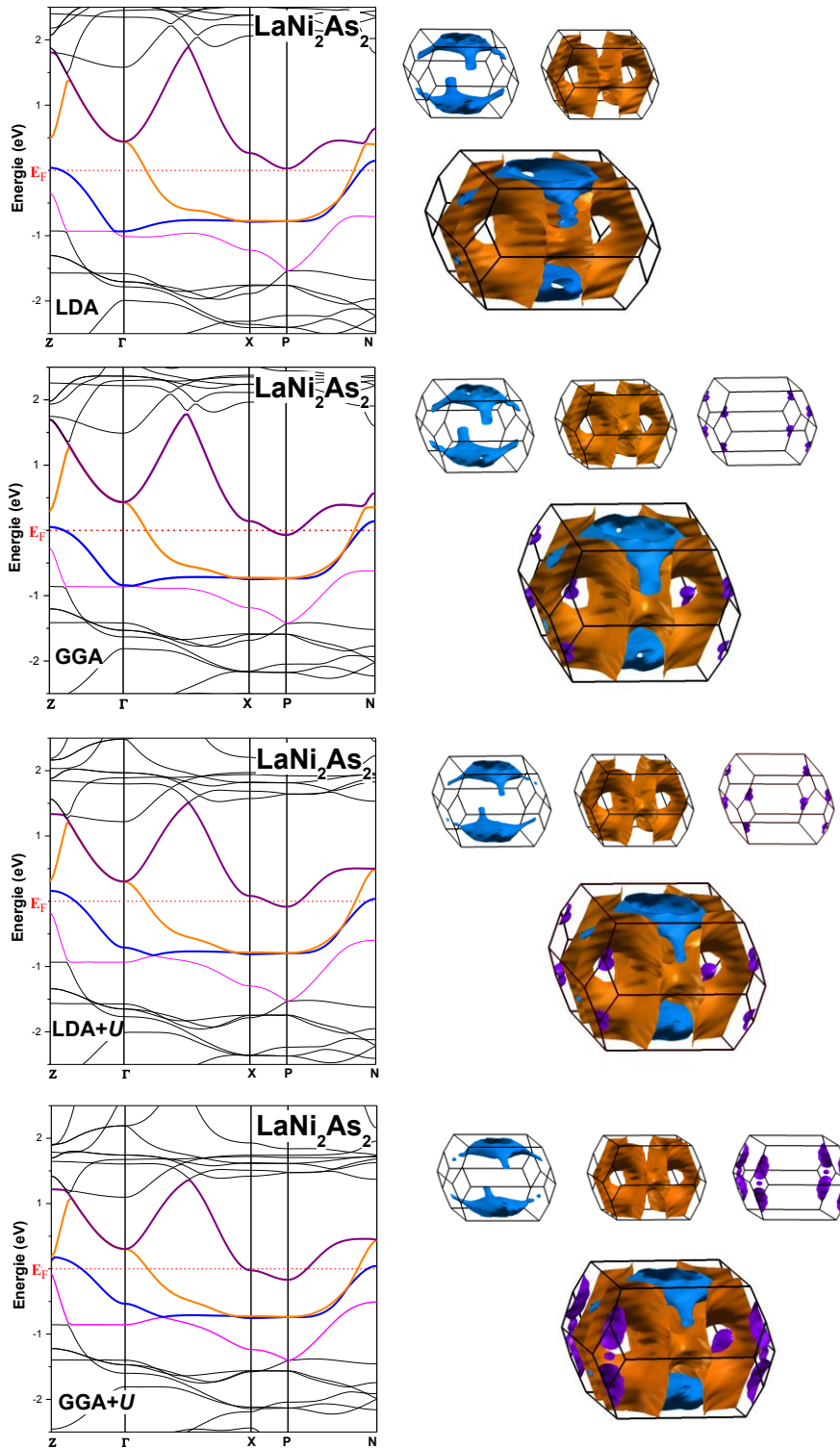
**Figure III.20** : Zone de Brillouin du système tetragonale ( $I4/mmm$ ) montrant les points de haute symétrie.



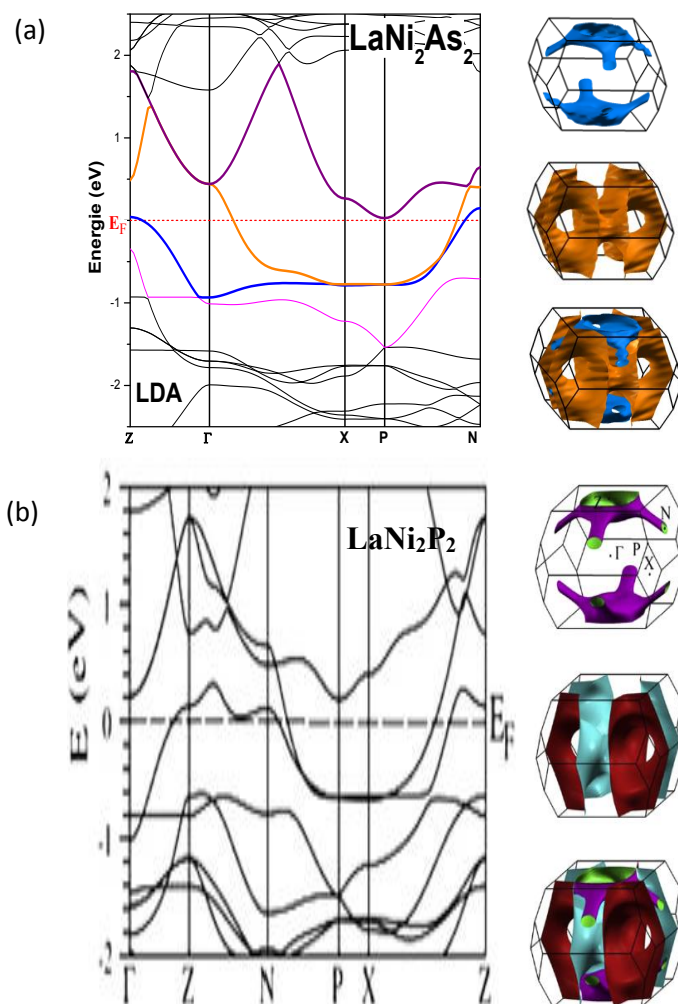
Sur la **Figure III.21**, nous observons deux bandes qui croisent le niveau de Fermi lorsque l'approximation LDA est utilisée, au lieu de trois bandes obtenues par les autres approches. Une des deux bandes déterminée par toutes les approches est de type trou centrée en Z et possède une surface de Fermi en forme ellipsoïde qui se prolonge le long de la direction Z-N par quatre « pousses » de forme cylindrique. La deuxième correspond à une feuille de type électron, elle est dirigée suivant la direction  $k_z$  et placée dans le coin de la zone de Brillouin. Ce résultat a été également observé par I.R. Shein et *al.* <sup>[67]</sup> dans le composé  $\text{LaNi}_2\text{P}_2$  en utilisant l'approximation GGA (Voir **Figure III.22**). Une troisième bande croise également le niveau de Fermi lorsque nous utilisons les trois autres approximations. Elle est de type électron, dirigée suivant la direction  $k_z$  et placée également dans les coins de la zone de Brillouin (P-X). Cette dernière est plus apparente avec l'approximation GGA+U.

Pour le deuxième composé à base de Cu, nous remarquons à travers la structure de bande représentée sur la **Figure III.23** un déplacement des bandes vers le bas. Deux bandes seulement croisent le niveau de Fermi pour toutes les approximations. Une de type électron de forme ellipsoïde autour de  $\Gamma$ . Une deuxième bande de type trou apparaît en Z. Pour ce matériau le caractère tridimensionnel des surfaces de Fermi est plus apparent.

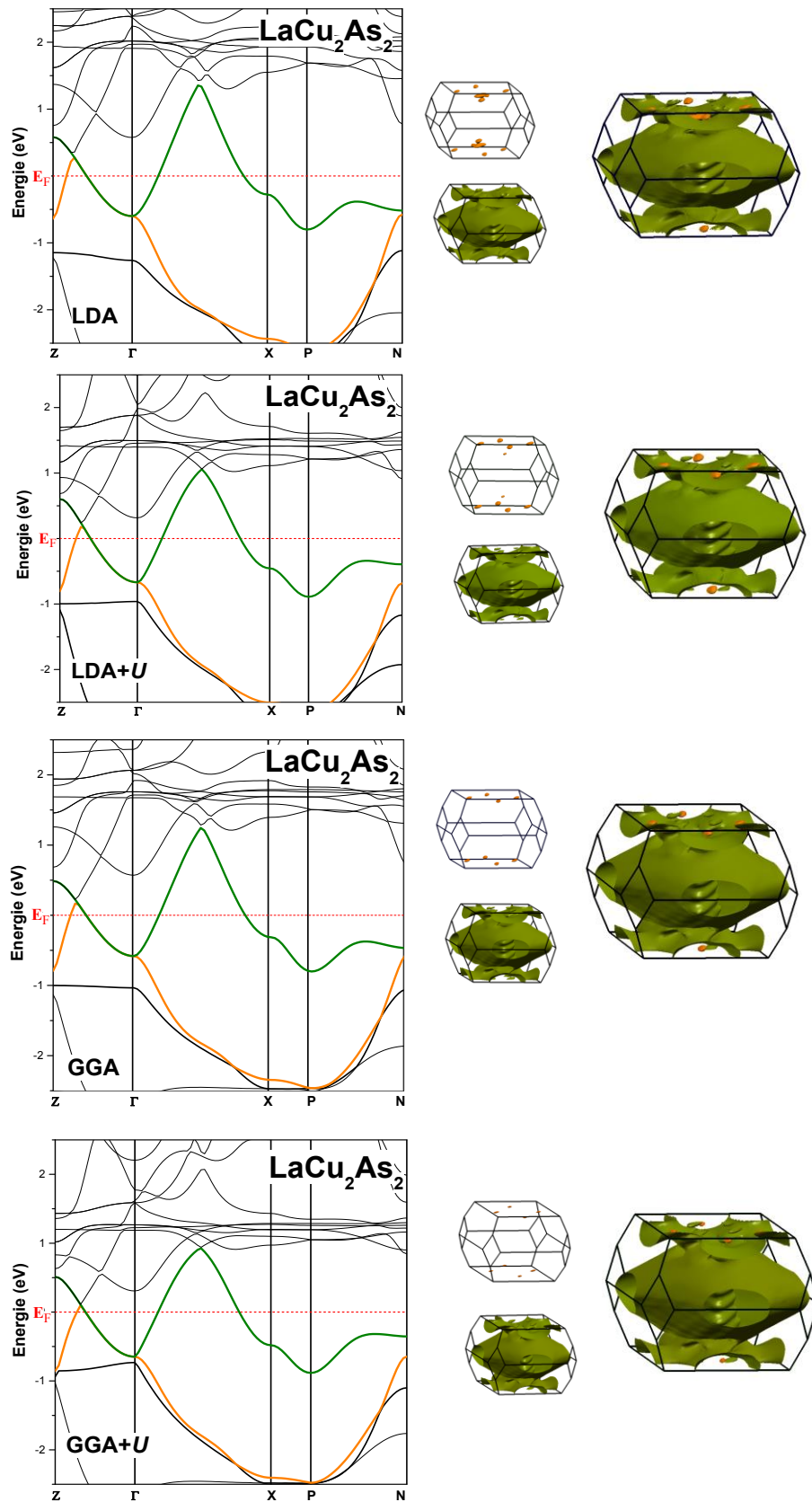
Notons que contrairement au composée de type 1111 décrits précédemment (partie A) les surfaces de Fermi de ces composés présentent un caractère plutôt tridimensionnel.



**Figure III.21 :** Structures de bandes et surfaces de Fermi du composé  $\text{LaNi}_2\text{As}_2$  calculées en utilisant les quatre approches : LDA/GGA (+U),  $U=6$  eV.



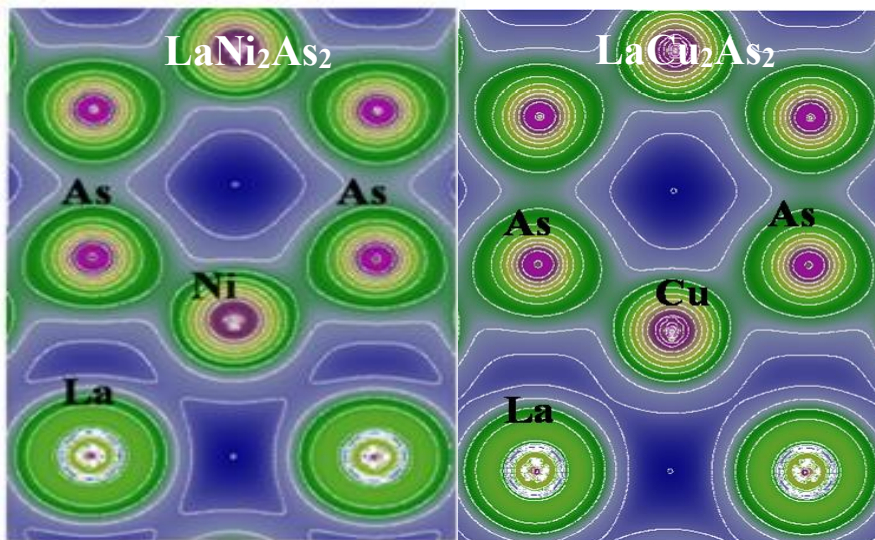
**Figure III.22** : Structure de bande et surface de Fermi calculée par LDA.  
 (a) Notre calcul :  $\text{LaNi}_2\text{As}_2$ ; (b) calcul de la référence <sup>1671</sup>:  $\text{LaNi}_2\text{P}_2$ .



**Figure III.23 :** Structures de bandes et surfaces de Fermi du composé  $\text{LaCu}_2\text{As}_2$  calculées en utilisant les quatre approches : LDA/GGA (+ $U$ ),  $U=6$  eV.

### B.3.3. Densité de charge

Les contours de la densité de charge des composés  $\text{LaNi}_2\text{As}_2$  et  $\text{LaCu}_2\text{As}_2$  dans le plan (010) sont illustrés sur la **Figure III.24**. Ils nous montrent la formation des liaisons covalentes directionnelles Ni/Cu-As à l'intérieur de blocs  $[\text{Ni}_2/\text{Cu}_2\text{As}_2]$  suite à l'hybridation observée entre les états  $d$ -Ni/Cu et les états  $p$ -As (voir **Figure III.20**). Ces liaisons présentent aussi un caractère ionique due à la différence d'électronégativité entre l'atome Ni/Cu et l'atome As vers lequel sont transférées les charges. Notons aussi la forme de la distribution de l'iso-surface dans le bloc  $[\text{Ni}_2/\text{Cu}_2\text{As}_2]/\text{La}/[\text{Ni}_2/\text{Cu}_2\text{As}_2]$  qui démontre la formation de fortes interactions engendrant entre les atomes As des liaisons de type covalente des couches voisines  $[\text{Ni}_2/\text{Cu}_2\text{As}_2]-[\text{Ni}_2/\text{Cu}_2\text{As}_2]$ . Quant à la liaison entre les blocs  $[\text{Ni}_2/\text{Cu}_2\text{As}_2]$  et les atomes La, elle est principalement de type ionique.



**Figure III.24** : Densité de charge des deux composés  $\text{La}T_2\text{As}_2$  ( $T=\text{Ni}$ ,  $\text{Cu}$ ) dans le plan (010).

## Partie C : Etude de la structure électronique des composés

### $\text{La}_3\text{T}_4\text{As}_4\text{O}_2$ (T=Ni, Cu) de type 3442

#### C.1. Introduction

La recherche des matériaux fortement corrélés a récemment conduit à la découverte d'une famille de métaux à base de terres rares quasi bidimensionnels de forme  $\text{Ln}_3\text{T}_4\text{Pn}_4\text{O}_2$  <sup>[6, 7, 11]</sup>  $\text{Ln}$  : éléments de terres rares,  $T$ : métal de transition,  $\text{Pn}$ : pnictogène. Ces systèmes offrent une plate-forme prometteuse pour comprendre les propriétés physiques des nombreux composés pnictures et représentent des candidats potentiels pour la supraconductivité.

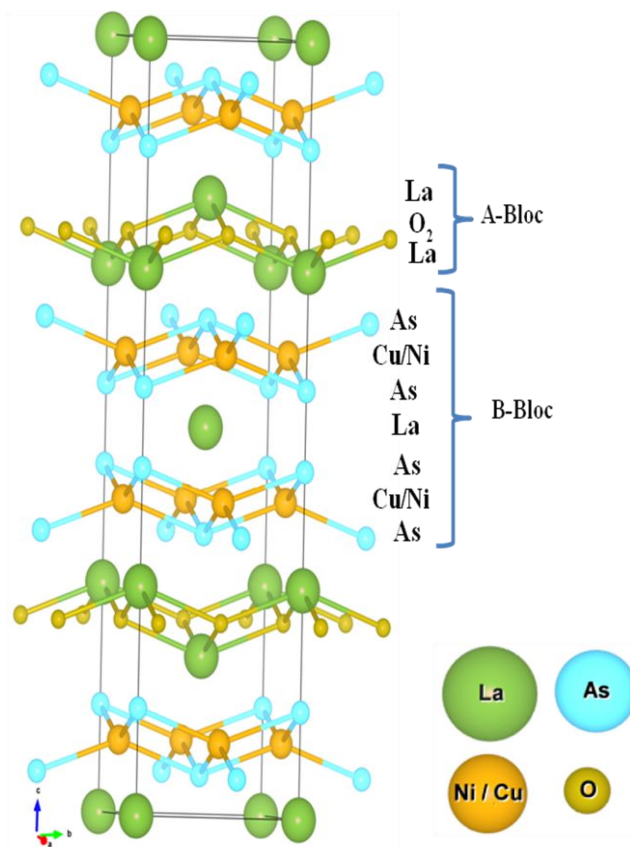
L'empilement des couches réservoirs de charges inéquivalentes dans ces composés conduit à une distribution asymétrique des couches ioniques autour des plans  $\text{T}_2\text{Pn}_2$ . Une structure électronique particulière qui n'est observée dans aucun autre membre des oxypnictures supraconducteurs. Cette famille (3442) des pnictures a été précédemment rapportée par R. J. Cava et al. <sup>[7]</sup> et récemment, deux séries des composés  $\text{Ln}_3\text{T}_4\text{As}_4\text{O}_{2-\delta}$  ( $T = \text{Cu}$ ,  $R = \text{La}$ ,  $\text{Ce}$ ,  $\text{Pr}$  et  $T = \text{Ni}$ ,  $\text{Ln} = \text{La}$ ,  $\text{Ce}$ ,  $\text{Pr}$ ,  $\text{Nd}$ ,  $\text{Sm}$ ,  $\text{Pn} = \text{As}$ ) ont été synthétisés et étudiés avec des mesures de propriétés cristallographiques, thermodynamiques et de transport <sup>[6]</sup>. Une déficience  $\delta$  en atomes d'oxygène semble être une caractéristique générale dans ces systèmes 3442 <sup>[6, 11]</sup>. Le fait de varier le métal de transition et l'ion terre rare dans ces composés a conduit à des propriétés physiques diverses, y compris la supraconductivité pour  $\text{Ln} = \text{La}$  et  $T = \text{Ni}$ , l'ordre ferromagnétique ou antiferromagnétique pour  $\text{Ln} = \text{Ce}$ ,  $\text{Pr}$  et  $\text{Sm}$ , ou le comportement de verre de spin (spin-Glass) pour  $\text{Ln} = \text{Nd}$  et  $T = \text{Ni}$ .

Dans cette partie, nous focalisons notre attention sur les composés  $\text{La}_3\text{T}_4\text{As}_4\text{O}_2$  ( $T = \text{Ni}$ ,  $\text{Cu}$ ). D'après les mesures, ces deux matériaux montrent un comportement paramagnétique de Pauli. Dans le composé à base de  $\text{Cu}$ , la supraconductivité en volume n'a pas été confirmée, alors que pour le composé  $\text{La}_3\text{Ni}_4\text{As}_4\text{O}_{2-\delta}$ , une supraconductivité a été observée au-dessous de  $T_C = 1,7\text{K}$  <sup>[6]</sup>. Ce dernier est très similaire à son analogue  $\text{La}_3\text{Ni}_4\text{P}_4\text{O}_2$  <sup>[8, 12]</sup>, supraconducteur à une température  $T_C = 2.2\text{K}$ . A notre connaissance, très peu de calculs *ab-initio* sur cette série de composés 3442 ont été réalisés jusqu'à présent <sup>[12, 68]</sup> avec absence absolue d'étude théorique faite sur les deux composés  $\text{La}_3\text{T}_4\text{As}_4\text{O}_2$  ( $T = \text{Ni}$ ,  $\text{Cu}$ ). Nous avons donc établie une étude *ab-initio* détaillée sur ces deux matériaux  $\text{La}_3\text{T}_4\text{As}_4\text{O}_2$  ( $T = \text{Ni}$ ,  $\text{Cu}$ ) basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité implémentée dans le code Wien2k. Les propriétés structurales

et électroniques, telles que les paramètres structuraux optimisés, les structures de bandes d'énergie, les densités d'états totales et partielles, la topologie de la surface de Fermi ainsi que la densité de charge, ont été calculées, discutées et comparées aux résultats expérimentaux disponibles. La densité de charge nous permet d'identifier la nature de liaison interatomique.

## C.2. Propriétés structurales

L'analyse par la diffraction des rayons X confirme que le groupe spatial  $I4/mmm$  N° 139 décrit tous ces nouveaux composés  $Ln_3T_4Pn_4O_2$  ( $Ln$ = Terre rare,  $T$ = Ni, Cu,  $Pn$ =As, P) [6, 11] de type 3442. Leur structure possède une distribution asymétrique de couches réservoirs de charges autour des couches  $[T_2Pn_2]$  qui pour  $Ln=La$  suit cette séquence :  $[T_2Pn_2]^{\delta-}/La^{3+}/[T_2Pn_2]^{\delta-}/[La_2O_2]^{2+}/[T_2Pn_2]^{\delta-}/La^{3+} \dots$  ; de sorte que chaque couche  $[T_2Pn_2]^{\delta-}$  est placée en sandwich entre les couches avec différents états de charge. Cette asymétrie qui peut induire un champ dipolaire électrique local perpendiculaire aux couches  $[T_2Pn_2]$  a été considérée comme étant la cause qui réduit la température critique  $T_C$  dans le composé  $La_3Ni_4P_4O_2$  [8]. Nous avons représenté la structure cristalline des deux composées sur la **Figure III.25**

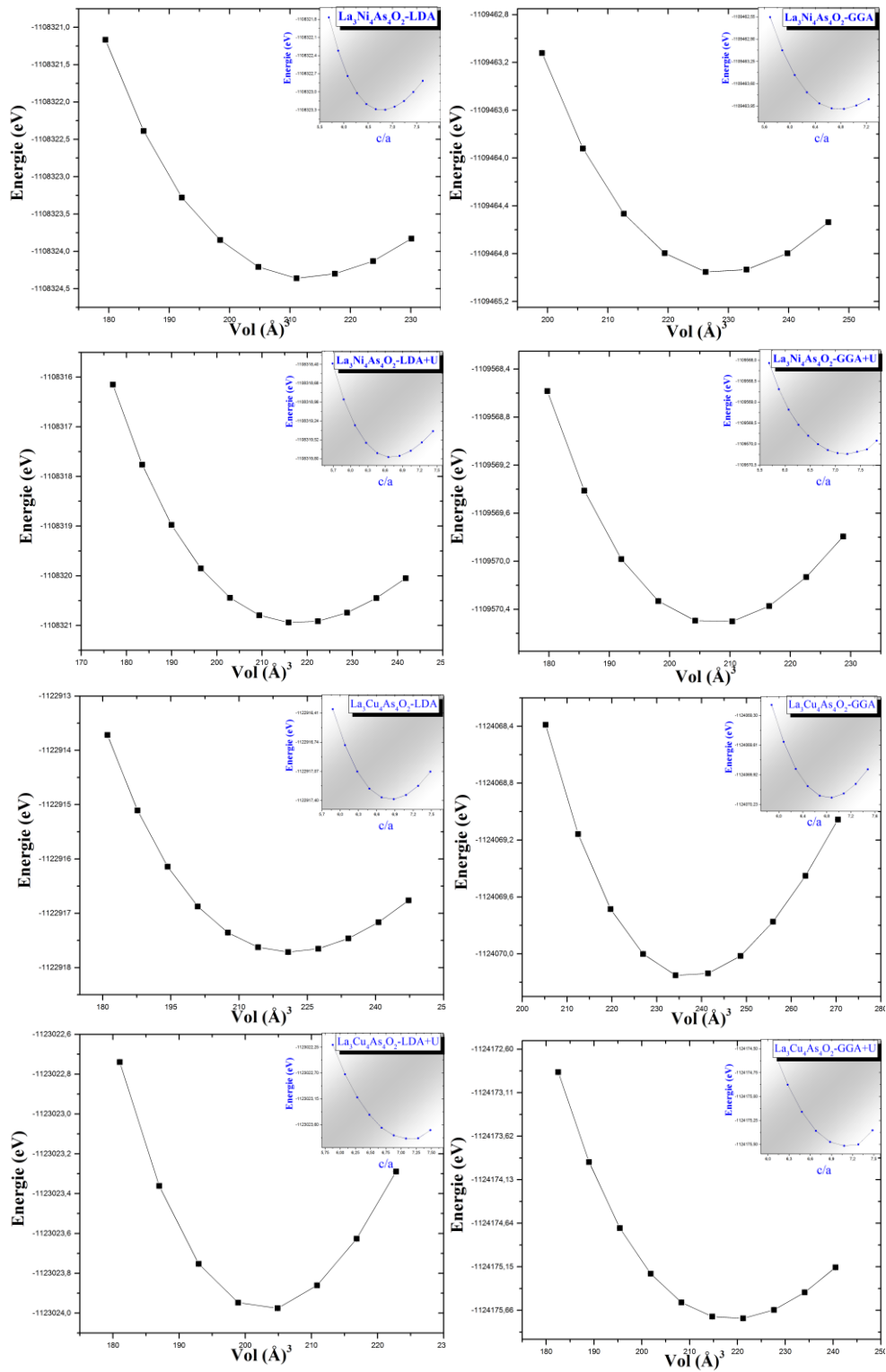


**Figure III.25** : Structure cristalline des composés  $La_3T_4As_4O_2$  ( $T= Ni, Cu$ ) de type 3442 (groupe d'espace  $I4/mmm$ )

Dans cette étude, nous avons utilisé les paramètres de la maille expérimentaux des composés  $\text{La}_3\text{T}_4\text{As}_4\text{O}_{2-\delta}$  ( $T=\text{Ni}, \text{Cu}$ ) avec déficience en oxygène synthétisé par Wang et *al.* <sup>[6]</sup> comme des paramètres d'entrés. Les coordonnées optimisées des atomes dans la maille élémentaire et le module de compressibilité des deux composés purs  $\text{La}_3\text{T}_4\text{As}_4\text{O}_2$  ( $T = \text{Ni}, \text{Cu}$ ) décrits par le groupe spatial  $I4/mmm$  N°139 en utilisant quatre différentes approches : LDA/GGA(+ $U$ ) avec  $U=6$  eV, sont rassemblés dans le **Tableau III.6** et les courbes d'énergie totale en fonction du volume et  $c/a$  sont montrés sur la **Figure III.26**. Les courbes ont été ajustées par l'équation de *Murnaghan* <sup>[17]</sup>.

Il est important de signaler que les calculs *ab-initio* sur ces composés purs (sans lacunes) n'ont pas été réalisés jusqu'à présent et l'absence totale d'informations dans la littérature nous a conduits à établir une comparaison avec les paramètres des mêmes matériaux synthétisés avec lacunes et d'autres de la même famille.





**Figure III.26** : Variation de l'énergie totale en fonction du volume et c/a pour les composés  $\text{La}_3\text{T}_4\text{As}_4\text{O}_2$  (T=Ni, Cu) obtenue pour les quatre approximations, LDA/GGA+(U) : U=6 eV

**Tableau III.6 :** Les paramètres structuraux et les modules de compressibilité des composés  $\text{La}_3\text{T}_4\text{As}_4\text{O}_2$  ( $T=\text{Ni}, \text{Cu}$ ) calculés par les quatre approches : LDA/GGA(+U),  $U=6$  eV. Le groupe d'espace est  $I4/mmm$ . No139. Les coordonnées atomiques sont les suivantes La1: 2a (0,0,0); La2: 4e (0,0,z); Ni/Cu: 8g (0,0.5,z); As1: 4e (0,0,z); As2: 4e (0,0,z); O: 4d (0, 1/2, 1/4).

$\text{La}_3\text{Ni}_4\text{As}_4\text{O}_2$	$a_0$ (Å)	$c_0$ (Å)	c/a	$V_0$ (Å <sup>3</sup> )	B(GPa)	$Z_{\text{La}2}$	$Z_{\text{Ni}}$	$Z_{\text{As}1/\text{P}1}$	$Z_{\text{As}2/\text{P}2}$
LDA	4.0390	26.1055	6.4633	212.9363	140.1633	0.70417	0.09481	0.13828	0.55124
LDA+U	4.0716	26.3164	6.4633	218.1357	135.1024	0.70359	0.09488	0.13750	0.55219
GGA	<b>4.1394</b>	<b>26.7540</b>	<b>6.4633</b>	<b>229.2099</b>	<b>116.5944</b>	<b>0.70487</b>	<b>0.09488</b>	<b>0.13793</b>	<b>0.55124</b>
GGA+U	4.0046	25.8831	6.4633	207.5413	126.9208	0.70978	0.09446	0.14157	0.54458
$\text{La}_3\text{Ni}_4\text{As}_4\text{O}_{2-\delta}$ <sup>a</sup>	4.1146	26.594	6.4633	225.1173					
$\text{La}_3\text{Ni}_4\text{P}_4\text{O}_2$ <sup>b</sup>	4.0107	26.181	6.5278	210.5700		0.70131	0.09278	0.1335	0.54932
$\text{La}_3\text{Ni}_4\text{P}_4\text{O}_2$ <sup>c</sup>	4.0226	26.4396	6.5727	213.9137		0.7027	0.0927	0.1325	0.5498
$\text{La}_3\text{Cu}_4\text{As}_4\text{O}_2$	$a_0$ (Å)	$c_0$ (Å)	c/a	$V_0$ (Å <sup>3</sup> )	B(GPa)	$Z_{\text{La}2}$	$Z_{\text{Ni}}$	$Z_{\text{As}1/\text{P}1}$	$Z_{\text{As}2/\text{P}2}$
LDA	4.0462	27.0329	6.6810	221.2877	120.8855	0.70591	0.09720	0.14455	0.54722
LDA+U	3.9314	26.2659	6.6810	202.9816	135.4948	0.70999	0.09448	0.14227	0.54330
GGA	<b>4.1431</b>	<b>27.6803</b>	<b>6.6810</b>	<b>237.5760</b>	<b>98.5666</b>	<b>0.70682</b>	<b>0.09736</b>	<b>0.14410</b>	<b>0.54660</b>
GGA+U	4.0325	26.9411	6.6810	219.0454	108.6828	0.70989	0.09456	0.14211	0.54300
$\text{La}_3\text{Cu}_4\text{As}_4\text{O}_{2-\delta}$ <sup>a</sup>	4.1247	27.557	6.6810	234.4156					
$\text{La}_3\text{Cu}_4\text{As}_4\text{O}_2$ <sup>d</sup>	4.13	27.48	6.6537	234.3618					
$\text{La}_3\text{Cu}_4\text{P}_4\text{O}_2$ <sup>e</sup>	4.0330	26.766	6.6367	203.950		0.70156	0.09406	0.1405	0.5417
$\text{La}_3\text{Cu}_4\text{P}_4\text{O}_2$ <sup>f</sup>	4.0389	26.817	6.6396	218.75		0.70275	0.09436	0.1397	0.5424

Exp.<sup>a, b, d, e, f</sup> = Ref. [6], [8], [10], [7], [69]; GGA<sup>c</sup> = Ref. [12]

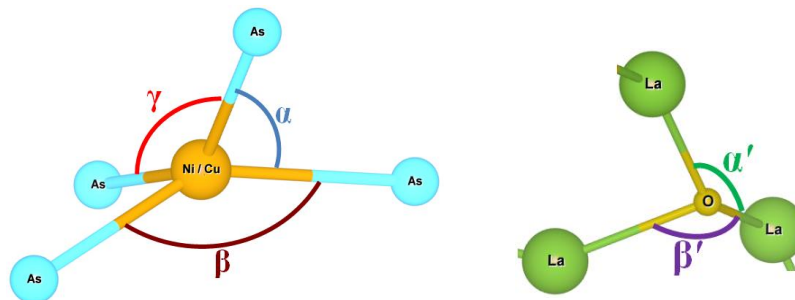
En analysant les résultats du **Tableau III.6**, nous pouvons constater que :

- En général, il y a un bon accord entre les paramètres structuraux obtenus par nos calculs et ceux des composés analogues à base de phosphore disponibles ce qui prouve la fiabilité et l'exactitude de nos calculs.
- Par rapport aux quatre approximations utilisées, si l'on compare les paramètres structuraux obtenus pour nos systèmes à ceux de l'expérience pour le même matériau avec une déficience en oxygène, on peut juger que l'approximation GGA donne de meilleurs résultats.
- En remplaçant le métal de transition Ni par Cu dans ce type de composés, les paramètres du réseau et donc les volumes augmentent malgré le petit changement du nombre d'électrons 3d des deux éléments (8 pour Ni et 9 pour Cu).
- Les paramètres de réseau des composés As-3442 sont plus élevés que ceux des composés analogues à base de phosphore. Ce résultat également obtenu expérimentalement par Wang et *al.* [6] est due à la grande différence entre le rayon ionique de l'Arsenic et celui du Phosphore ( $r_{\text{P}} = 0.44 \text{ \AA} < r_{\text{As}} = 0.58 \text{ \AA}$ ) qui provoque une pression chimique négative.

Nous avons présenté dans le **Tableau III.7** les valeurs des distances interatomiques ainsi que celles des angles (voir **Figure III.27**) formés par les liaisons principales présentes dans ces matériaux et obtenues par nos calculs en utilisant les quatre approches : LDA/GGA(+U). Pour bien décrire ces paramètres, nous avons divisé notre type de structure en deux blocs A et B. Le bloc A contient les couches réservoirs de charges constitués d'atomes de terres rares avec des atomes d'oxygènes voisins (La-O). Le bloc B contient les couches covalentes  $T_2As_2$  suspectée d'être responsable de la supraconductivité dans les matériaux pnictures <sup>[6, 36]</sup>.

**Tableau III.7** : Distances interatomiques (Å) et angles (°) dans la structure  $La_3As_4T_4O_2$  ( $T=Ni, Cu$ ) calculés par les quatre différentes approches

		$La_3Ni_4As_4O_2$				$La_3Cu_4As_4O_2$			
		LDA	LDA+U	GGA	GGA+U	LDA	LDA+U	GGA	GGA+U
Bloc-A	$d_{(La2-T)}$	3.49	3.51	3.59	3.59	3.56	3.61	3.67	3.70
	$d_{(La2-As2)}$	3.99	3.98	4.11	4.27	4.28	4.37	4.44	4.49
	$d_{(La2-As1)}$	3.33	3.36	3.43	3.33	3.30	3.30	3.41	3.38
	$\beta' = (La-O-La)$	118.71°	118.07°	119.48°	125.06°	119.00°	123.74°	120.03°	123.62°
	$\alpha' = (La-O-La)$	105.06°	105.34°	104.70°	102.70°	104.92°	102.84°	104.46°	102.89°
Bloc-B	$d_{(La1-As2)}$	3.15	3.18	3.23	3.05	3.13	3.00	3.20	3.07
	$d_{(La1-As1)}$	3.61	3.61	3.69	3.66	3.90	3.73	3.99	3.82
	$d_{(La1-T)}$	3.19	3.22	3.27	3.16	3.31	3.16	3.40	3.24
	$d_{(T-As2)}$	2.31	2.32	2.37	2.38	2.43	2.38	2.50	2.44
	$d_{(T-As1)}$	2.31	2.32	2.36	2.34	2.39	2.33	2.44	2.38
	$d_{(T-T)}$	2.85	2.87	2.92	2.83	2.86	2.78	2.93	2.85
				2.88 <sup>[6]</sup>				2.91 <sup>[6]</sup>	
	$d_{(As1-As2)/T}$	3.64	3.65	3.73	3.78	3.88	3.80	3.99	3.90
	$\Delta Z_{As}$	2.27	2.24	2.31	2.51	2.63	2.59	2.70	2.67
	$\beta = (As1-T-As1)$	121.33°	122.29°	121.80°	117.32°	115.35°	114.87°	116.02°	115.14°
				120.96° <sup>[6]</sup>				116.16° <sup>[6]</sup>	
$\gamma = (As2-T-As2)$	121.22°	122.21°	121.14°	114.37°	112.52°	111.27°	111.70°	110.86°	
$\alpha = (As1-T-As2)$	103.91°	103.48°	103.82°	106.37°	107.27°	107.68°	107.29°	107.71°	



**Figure III.27** : Représentation schématique des angles dans les structures de type 3442 ( $T= Ni/Cu$ )

Pour comparer, nous ne disposons que des valeurs expérimentales de ces composés avec des défauts lacunaires <sup>[6]</sup>. Les valeurs obtenues pour la distance  $d_{(T-T)}$  se rapprochent des valeurs expérimentales avec une surestimation plus importante dans le cas de l'approximation GGA par rapport aux autres approximations.

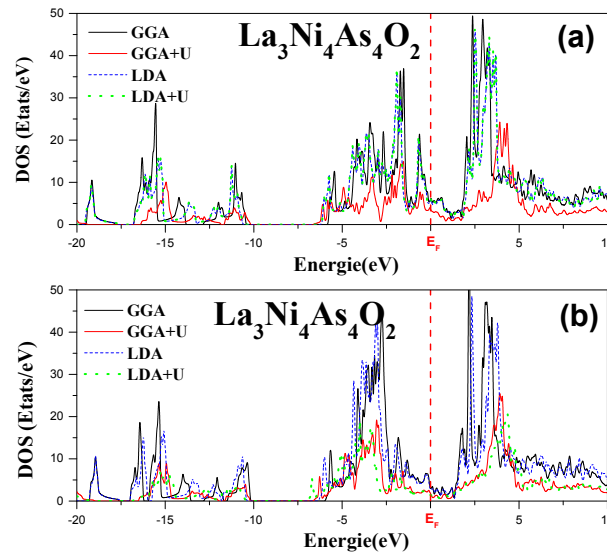
Pour  $T=\text{Ni}$ , la distance  $\Delta Z_{\text{As}}$  perpendiculaire séparant deux plans As par rapport au plan de  $T$  est plus petite que celle de  $T=\text{Cu}$ . Par contre les angles des liaisons  $\beta = \text{As1-T-As1}$  et  $\gamma = (\text{As2-T-As2})$  pour  $T=\text{Ni}$  sont plus grands que ceux obtenus pour  $T=\text{Cu}$ , et  $\alpha = (\text{As1-T-As2})$  est plus petit. Ce qui est en parfait accord avec les résultats expérimentaux obtenus pour ces composés avec défauts lacunaires <sup>[6]</sup>.

Pour  $T=\text{Cu}$ , la distance  $d_{(T-T)}$  est plus importante que celle obtenue pour  $T=\text{Ni}$ , donc elle est plus fragile. Ce composé montre aussi un plus grand espacement inter-couche que dans le composé à base de Ni, ce qui réduit le saut inter-couche et la conductivité. Ceci est confirmé par le fait que les composés à base de Ni montrent des valeurs de résistivité généralement d'un ordre de grandeur plus petite que leurs analogues à base de Cu <sup>[6]</sup>.

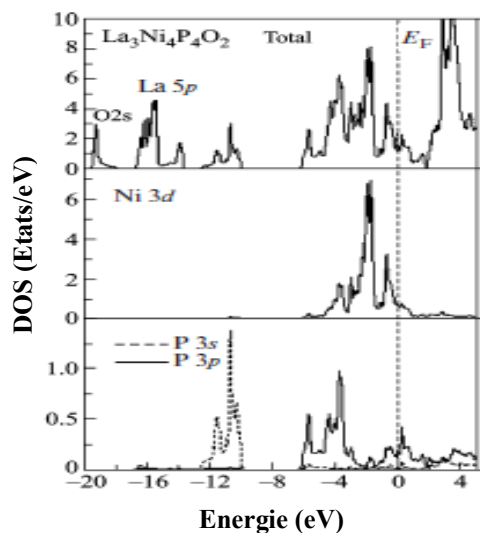
### C.3. Les propriétés électroniques

#### C.3.1. Les densités d'états totales et partielles (DOS)

Les densités d'états totales (TDOS) calculées par les quatre approches des deux composés sont représentées sur la **Figure III.28**. La différence entre les approximations apparaît dans l'intensité des différents pics de cette densité qui est nettement réduite lorsqu'on tient compte du terme d'Hubbard. Rappelons que ce dernier a été appliqué aux électrons de la couche  $d$ -La. Contrairement aux composés des autres familles (1111 et 122) étudiés précédemment dans la partie A et B de ce chapitre, dans les composés de type 3442, les pics situés au dessus du niveau de Fermi obtenus avec l'approximation LDA/GGA+ $U$  sont poussés plus loin vers les hautes énergies et décalés d'environ 2 eV par rapport à ceux obtenus par LDA et GGA. D'un autre côté, quelque soit l'approximation utilisée le caractère métallique de ces composés est bien confirmé par l'absence de gap et encore une fois le niveau de Fermi pour ces composés est situé dans une région très proche du minimum de la densité. Ce résultat a été également obtenu pour le composé homologue  $\text{La}_3\text{Ni}_4\text{P}_4\text{O}_2$  <sup>[12]</sup>. (Voir **Figure III. 29**).



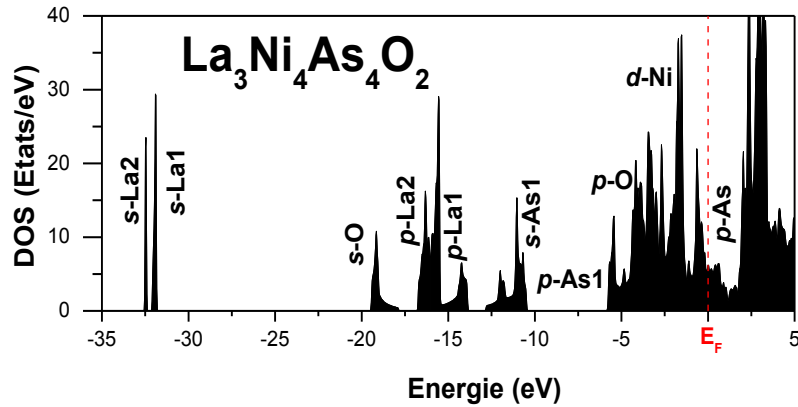
**Figure III.28** : Densités d'états totales des composés  $\text{La}_3\text{As}_4\text{T}_4\text{O}_2$  déterminées par les quatre approches : (a)  $T=\text{Ni}$ , (b)  $T=\text{Cu}$



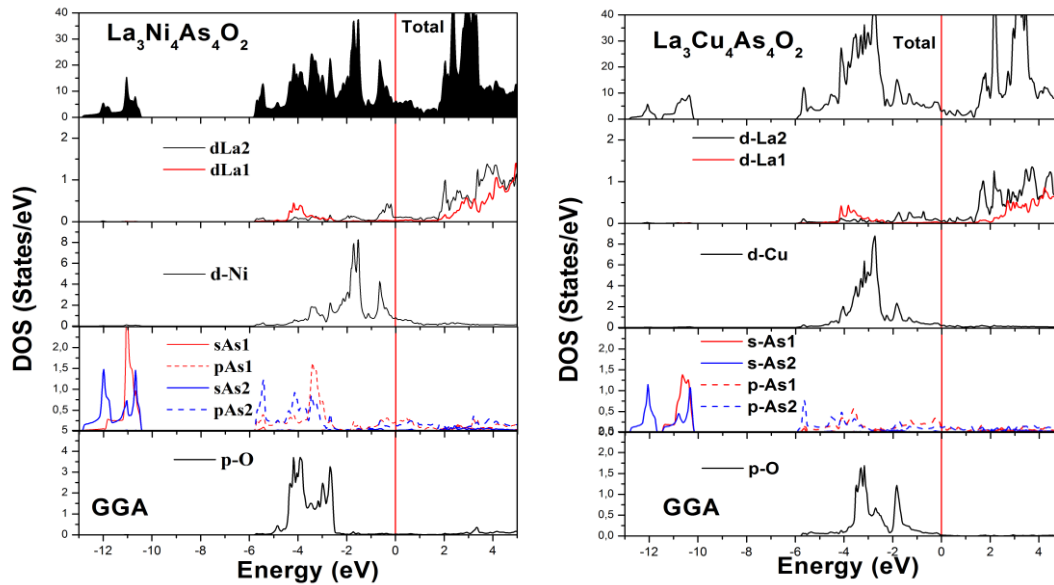
**Figure III.29** : Densités d'états totales et partielles du composé  $\text{La}_3\text{Ni}_4\text{P}_4\text{O}_2$  obtenue par la fonctionnelle GGA [12]

Pour une analyse plus profonde, nous avons représenté les densités d'états partielles des deux composés sur les **Figures III.30** et **III.31**. Nous avons choisi de représenter les densités partielles obtenues par l'approximation GGA car elle a reproduit les paramètres expérimentaux avec succès (voir **Tableau III.6**). De plus, cette approche a été également utilisée précédemment dans une étude théorique dans cette famille de composés [12, 68].

Dans l'intervalle allant de  $-20$  eV à  $-10$  eV sous le niveau de Fermi ( $E_F$ ), trois groupes de bandes de basse énergie apparaissent, ils sont principalement formés par les états  $2s$ -O,  $5p$ -La et  $3s$ -As, respectivement. La bande de valence comprise entre  $-6$  eV et  $E_F$  est constituée d'états  $3d$ -Ni/Cu,  $3p$ -As, ( $s$ ,  $p$ ,  $d$ )-La et  $2p$ -O.



**Figure III.30** : Densités d'états partielles du composé  $\text{La}_3\text{Ni}_4\text{As}_4\text{O}_2$  obtenues par la fonctionnelle GGA



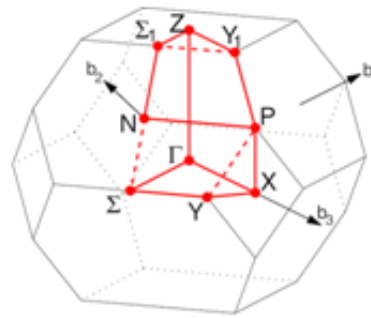
**Figure III.31** : Densités d'états partielles des composés  $\text{La}_3T_4\text{As}_4\text{O}_2$  déterminées par l'approche GGA, (a)  $T=\text{Ni}$ , (b)  $T=\text{Cu}$

À partir des densités partielles de La, Ni/Cu, As et O, nous constatons deux types d'hybridation ( $d$ -Ni/Cu- $p$ -As) et ( $d$ -La- $p$ -O), qui induisent des liaisons covalentes Ni/Cu-As et La-O dans les couches  $[\text{Ni}_2/\text{Cu}_2\text{As}_2]$  et  $[\text{La}_2\text{O}_2]$ , respectivement. Les bandes  $d$ -Ni/Cu dominent le niveau de Fermi et sont responsables de la formation des poches de trou et

d'électrons dans les systèmes 3442. En comparant entre les deux composés, le niveau de Fermi pour le composé à base de Cu se trouve dans un minimum plus profond que celui du composé à base de Ni. Nous constatons aussi pour ce dernier matériau, dans la région comprise entre  $-6$  eV et le niveau de Fermi  $E_F$ , une contribution de  $p$ -As plus importante ainsi qu'une contribution de  $d$ -Ni qui montre un pic plus proche du niveau de Fermi et plus intense que celui de  $d$ -Cu dans le deuxième composé.

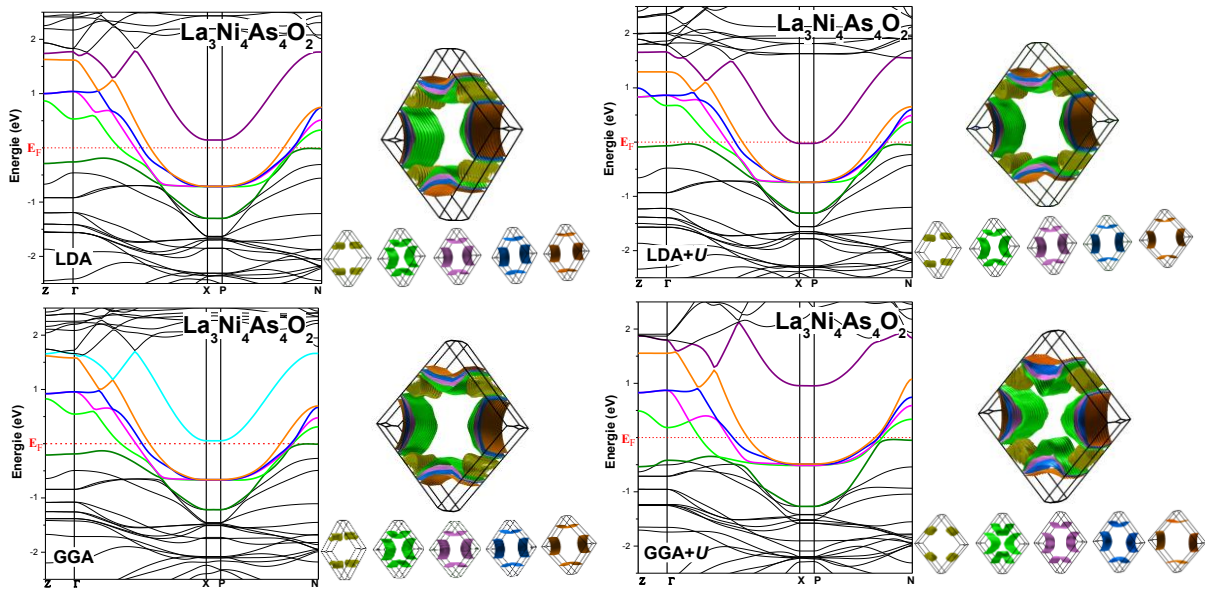
### C.3.2. Structures de bandes et surfaces de fermi

Les calculs des structures de bandes électroniques des deux composés  $\text{La}_3\text{T}_4\text{As}_4\text{O}_2$  ( $T = \text{Ni, Cu}$ ) ont été calculés le long des points de haute symétrie dans la première zone de Brillouin illustrée sur la **Figure III.32**.

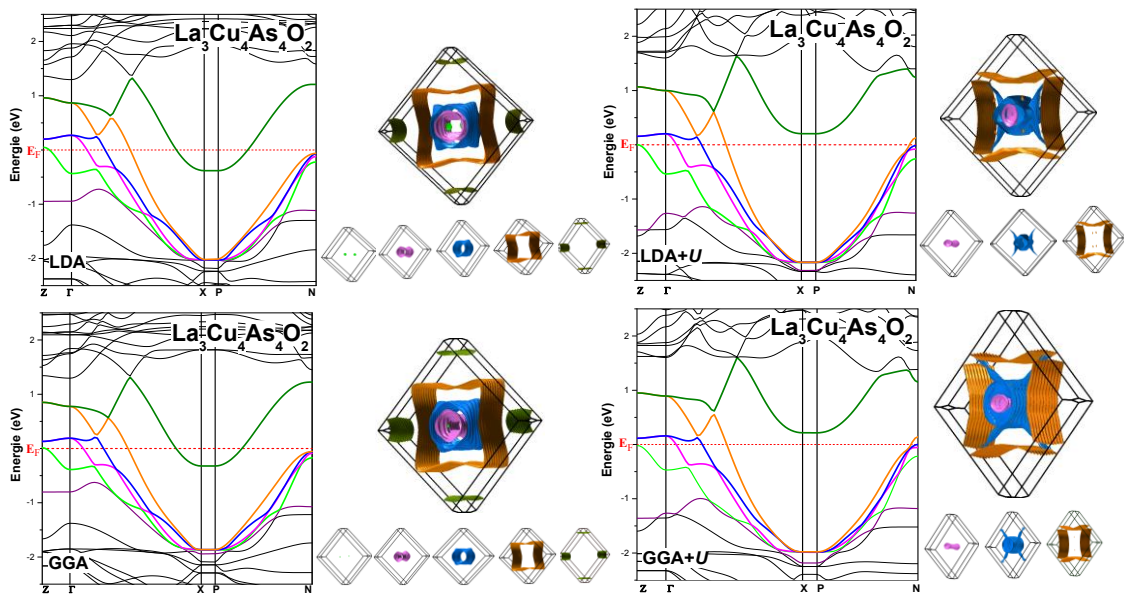


**Figure III.32** : Zone de Brillouin de la structure tétragonale centrée  $I4/mmm$  montrant les points de haute symétrie

Nous avons effectué les calculs en utilisant les quatre approches. Les structures de bandes ainsi que les surfaces de Fermi correspondantes des deux composés sont illustrées sur les **Figures III.33** et **III.34**.



**Figure III.33** : Structures de bandes et surfaces de Fermi du composé  $\text{La}_3\text{Ni}_4\text{As}_4\text{O}_2$  calculées en utilisant les quatre approches : LDA/GGA (+U),  $U=6$  eV.

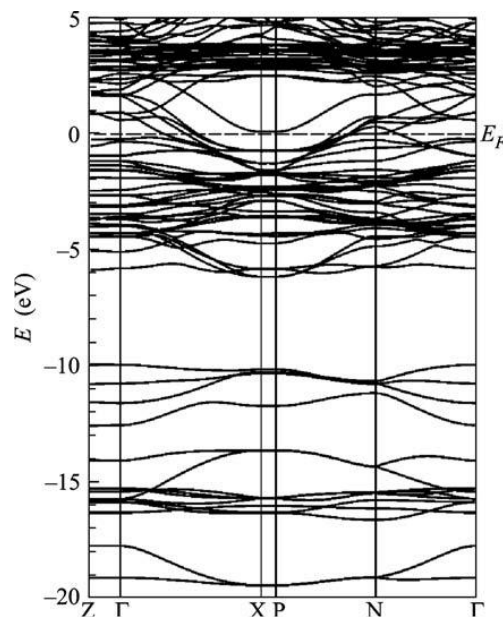


**Figure III.34** : Structures de bandes et surfaces de Fermi du composé  $\text{La}_3\text{Cu}_4\text{As}_4\text{O}_2$  calculées en utilisant les quatre approches : LDA/GGA (+U),  $U=6$  eV.



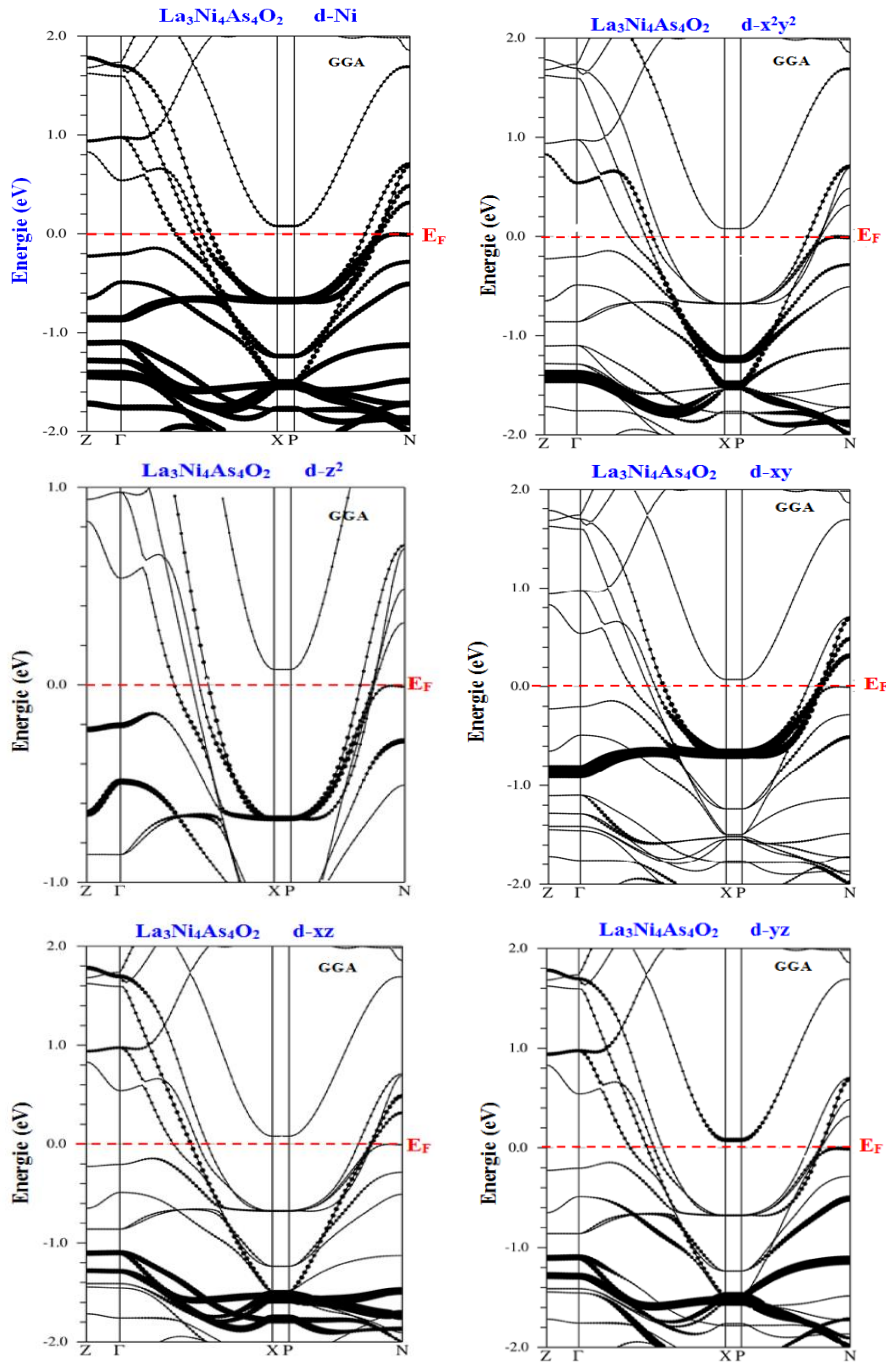
Pour les deux composés, le niveau de Fermi est traversé par plusieurs bandes. Ce comportement caractéristique d'un métal est en parfaite accord avec les résultats expérimentaux prouvant le caractère métallique de ces deux matériaux <sup>[6]</sup>.

Pour le composé à base de Ni (**Figure III.33**), cinq bandes coupent le niveau de Fermi. Cette structure de bande montre une similitude avec la structure de bande du composé homologue  $\text{La}_3\text{Ni}_4\text{P}_4\text{O}_2$  obtenu par Shein et *al.* <sup>[12]</sup> en utilisant l'approximation GGA. (Voir **Figure III.35**). Quatre bandes à caractère électronique forment quatre surfaces de Fermi représentées par quatre feuilles de tailles semblables autour de la ligne X-P et une cinquième de type trou, sous forme de feuille également, apparaît autour du point N. Ce résultat est conservé pour toutes les approches utilisées. Ces surfaces de Fermi (FS) ont des topologies similaires à celles du composé  $\text{LaNiAsO}$  obtenues dans la partie A de ce chapitre (voir **Figure III.9**). L'effet du terme d'Hubbard apparaît dans le décalage de la bande représentée par la couleur move sur la **Figure III.33** vers les hautes énergies lorsque l'approximation  $\text{GGA}+U$  est utilisée. Ce qui peut être expliqué par une corrélation assez importante existant entre les électrons de la couche  $d$ -La dans ce composé. Les surfaces de Fermi indiquent que l'état électronique pour ce composé est bidimensionnel.



**Figure III.35** : Structure de bande du composé  $\text{La}_3\text{Ni}_4\text{P}_4\text{O}_2$  obtenue par GGA I. R. Shein (2009) <sup>[12]</sup>

Nous avons représenté sur la **Figure III.36** la structure de bande avec caractère pour le composé à base de Ni. Ces résultats montrent la contribution de toutes les bandes formant la couche  $d$ -Ni au niveau de Fermi. Ceci confirme le modèle multi-bande pour ce composé.



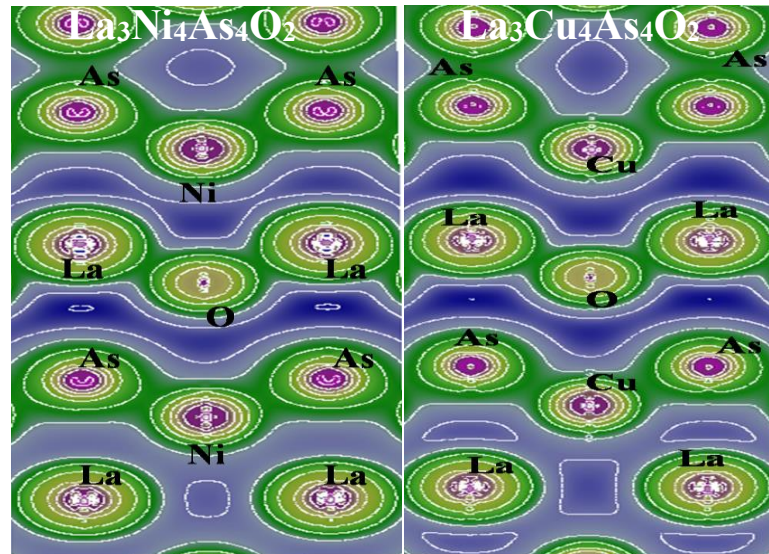
**Figure III.36** : Structure de bandes avec caractère du composé  $\text{La}_3\text{Ni}_4\text{As}_4\text{O}_2$  obtenu par GGA

Pour le composé à base de Cu (**Figure III.34**), cinq bandes traversent le niveau de Fermi lorsque nous appliquons l'approximation LDA et GGA. Contrairement au composé à base de Ni, il y a quatre poches de type trou et une de type électron. Deux surfaces de Fermi de type trou forment des cylindres autour du point de haute symétrie  $\Gamma$ . La troisième surface est formée de feuilles autour de la direction P-X qui se rejoignent pour former un carré autour de la direction  $\Gamma$ -Z. Quelques traces d'une quatrième surface apparaissent en Z. Quant à l'unique surface de Fermi de type électron, elle apparaît sous forme de feuille plus petite légèrement arrondie autour de la direction P-X. L'application des deux autres approximations LDA+U et GGA+U pour ce composé est plus apparente, que ce soit dans la forme ou le nombre de surfaces de Fermi. En effet trois bandes au lieu de cinq coupent le niveau de Fermi réduisant ainsi le nombre de surfaces à trois. La poche d'électron n'apparaît plus ainsi que l'une des poches de trou dont on apercevait les traces en Z lorsque nous avons appliqué l'approximation LDA et GGA. Pour la poche de trou de forme cylindrique représentée en bleu sur la **figure III.34**, nous observons un prolongement par quatre « pousses » qui viennent intercepter en N la troisième poche de trou formée cette fois-ci par des grandes feuilles situées autour de la direction P-X. La topologie des surfaces de Fermi de ce composé est différente du composé à base de Ni, cependant elle indique également un état bidimensionnel.

### C.3.3. Densité de charge

La **Figure III.37** présente la distribution de la densité de charge dans le plan (010) des deux composés  $\text{La}_3\text{T}_4\text{As}_4\text{O}_2$  pour  $T=\text{Ni, Cu}$ . Il est clair que la densité électronique est principalement concentrée à l'intérieur des couches moléculaires  $[\text{Ni}_2/\text{Cu}_2\text{As}_2]$  et  $[\text{La}_2\text{O}_2]$  qui sont attirées par une interaction coulombienne. Dans les couches  $[\text{Ni}_2/\text{Cu}_2\text{As}_2]$ , les iso-surfaces sont fortement déformées le long des liaisons Ni/Cu-As, indiquant une liaison covalente considérable suite à l'hybridation observée entre  $d\text{-Ni/Cu}$  et  $p\text{-As}$  et partiellement ionique due à la différence d'électronégativité qui provoque un transfert de charge de Ni/Cu vers As. Une certaine déformation de la forme de l'iso-surface le long des lignes de liaison La-O est également tracée dans la couche  $[\text{La}_2\text{O}_2]$ . Cette dernière prouve l'existence d'une liaison covalente mais le caractère iono-covalent est également observé dans la liaison La-O, l'atome O étant plus électronégatif que La. Nous pouvons noter aussi la forme de distribution de l'iso surface dans le bloc  $[\text{Ni}_2/\text{Cu}_2\text{As}_2]/\text{La}/[\text{Ni}_2/\text{Cu}_2\text{As}_2]$  qui démontre la formation de fortes interactions entre les atomes As de type covalente des couches voisines  $[\text{Ni}_2/\text{Cu}_2\text{As}_2]$ -

[Ni<sub>2</sub>/Cu<sub>2</sub>As<sub>2</sub>]. Cette interaction est également présente dans les composés 122 précédemment étudiés dans la partie B de ce chapitre (voir **Figures III.24**)



**Figure III.37** : Densité de charge des deux composés  $\text{La}_3\text{T}_4\text{As}_4\text{O}_2$  ( $T=\text{Ni}, \text{Cu}$ ) dans le plan (010).

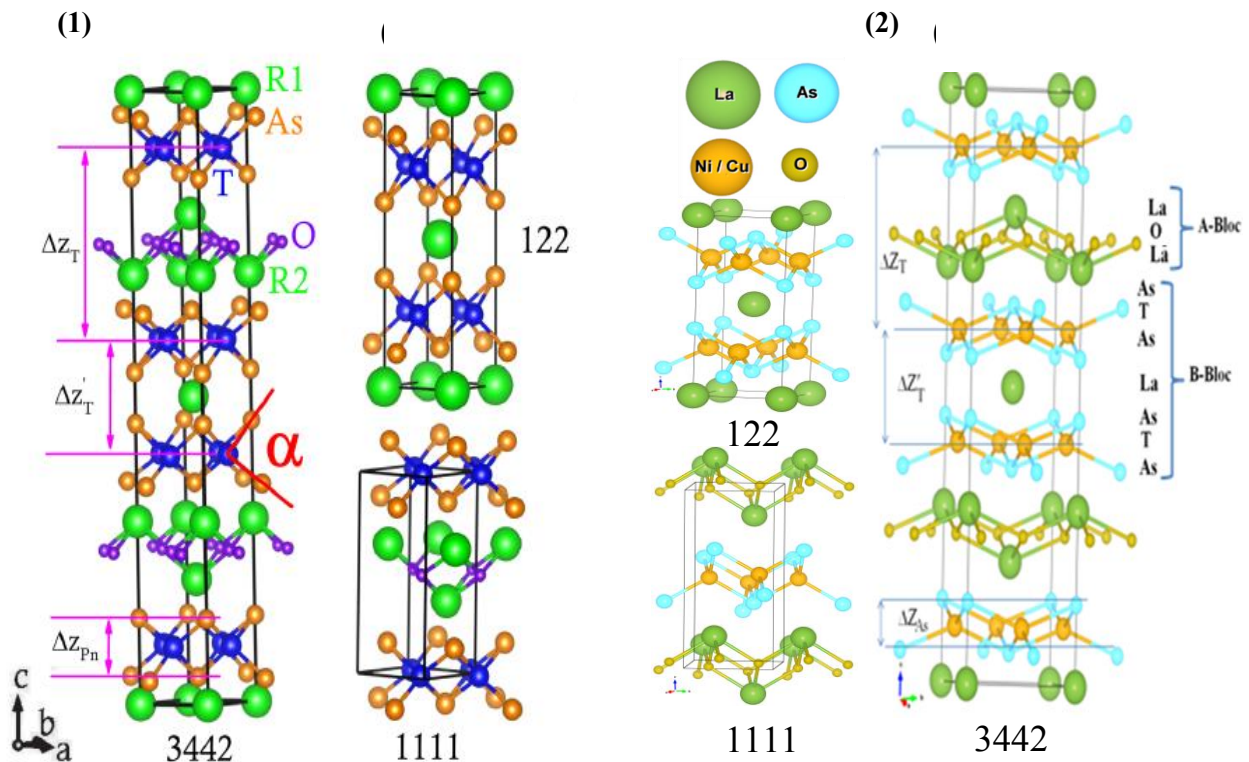
En résumé, L'absence dans la littérature de toute étude *ab-initio* de la structure électronique des deux composés en couches de la nouvelle famille des pnictures  $\text{La}_3\text{T}_4\text{As}_4\text{O}_2$  ( $T= \text{Ni}, \text{Cu}$ ) de type 3442, nous a amené à étudier ces nouveaux matériaux. Nous avons effectué des calculs de la structure de bande en utilisant quatre différentes approches l'approximation (LDA), l'approximation du gradient généralisé (GGA-PBE), l'approximation (LDA+ $U$ ) et (GGA+ $U$ ). Les calculs montrent que l'approximation GGA prédit correctement la structure électronique de l'état fondamental des deux systèmes à base d'Arsenic As-3442 comparables favorablement avec le composé semblable à base de Phosphore P-3442 <sup>[12]</sup> et les systèmes As-3442 synthétisés avec des défauts lacunaires <sup>[6]</sup>. Tous les résultats indiquent un état électronique quasi bidimensionnel qui respecte le modèle multi-bande. La structure cristalline ressemble au deux structures de la famille 122 et 1111 des pnictures à structure lamellaire mais avec deux sites de terres rares La ayant des environnements un peu différents, qui à leur tour conduisent à la structure électronique observée.

**Partie D : Etude comparative entre la structure électronique des  
composés 1111, 122 et celle des nouveaux composés  
 $\text{La}_3\text{T}_4\text{As}_4\text{O}_2$  (T=Ni, Cu) de type 3442**

Dans les parties A, B et C de ce chapitre nous avons étudié la structure électronique des systèmes 1111, 122 et 3442 à base de Ni et Cu. Cette étude contribue à une meilleure compréhension des propriétés physiques des matériaux 3442. Nous allons dans cette partie procéder à une étude comparative entre ces matériaux.

### D.1. Propriétés structurales

Nous avons représenté sur la **Figure III.38** les structures des trois types de composés étudiées obtenus expérimentalement (1) par diffraction des rayons X <sup>[6]</sup> et celles obtenues par nos calculs (2). La similarité entre les deux figures prouve que nos résultats de calculs sont efficaces et confirment du point de vue structural que la structure 3442 est une combinaison des structures 1111 et 122 comme il a été reporté précédemment <sup>[6, 8]</sup>.



**Figure III.38** : (1) Structures cristallines obtenues par diffraction des rayons X par K. Wang and al. <sup>[6]</sup>. (2) Structures des composés étudiés obtenues par nos calculs

- **Comparaison entre les paramètres structuraux obtenus pour les trois types de familles**

D'après les calculs (Voir **Tableau III.2-7**), les paramètres de réseau  $a_0$  des composés  $\text{La}_3\text{Ni}_4\text{As}_4\text{O}_2$  (4.1394 Å) et  $\text{La}_3\text{Cu}_4\text{As}_4\text{O}_2$  (4.1431 Å) se situent entre ceux des composés  $\text{LaNiAsO}$  (4.1296 Å) et  $\text{LaNi}_2\text{As}_2$  (4,1699 Å) et ceux des composés  $\text{LaCuAsO}$  (4,1263 Å) et  $\text{LaCu}_2\text{As}_2$  (4,2818 Å) respectivement.

D'autre part, le paramètre de réseau  $c_0$  du composé  $\text{La}_3\text{Ni}_4\text{As}_4\text{O}_2$  (26,7540 Å) est supérieur à la somme (26,4612 Å) obtenue lorsque nous rajoutons au paramètre  $c_0$  de  $\text{LaNi}_2\text{As}_2$  (10.0594 Å) deux fois celui du composé  $\text{LaNiAsO}$  ( $2 \times 8.2009$  Å). La même remarque est valable pour le composé  $\text{La}_3\text{Cu}_4\text{As}_4\text{O}_2$ , le paramètre du réseau  $c_0$  (27,6803 Å) est supérieur à la somme obtenue (27,4868 Å) lorsque nous rajoutons au paramètre  $c_0$  du composé  $\text{LaCu}_2\text{As}_2$  (10,3294 Å) deux fois celui du composé  $\text{LaCuAsO}$  ( $2 \times 8.5787$  Å) (Voir **Tableau III.8**).

Les résultats obtenus des paramètres du réseau  $a_0$  et  $c_0$  de nos systèmes 3442 respectent donc les valeurs de  $(a_{122} + a_{1111}) / 2$  et  $c_{122} + 2c_{1111}$  respectivement, ce qui est compatible avec le type de structure "3442" montrée sur la **Figure III.38**.

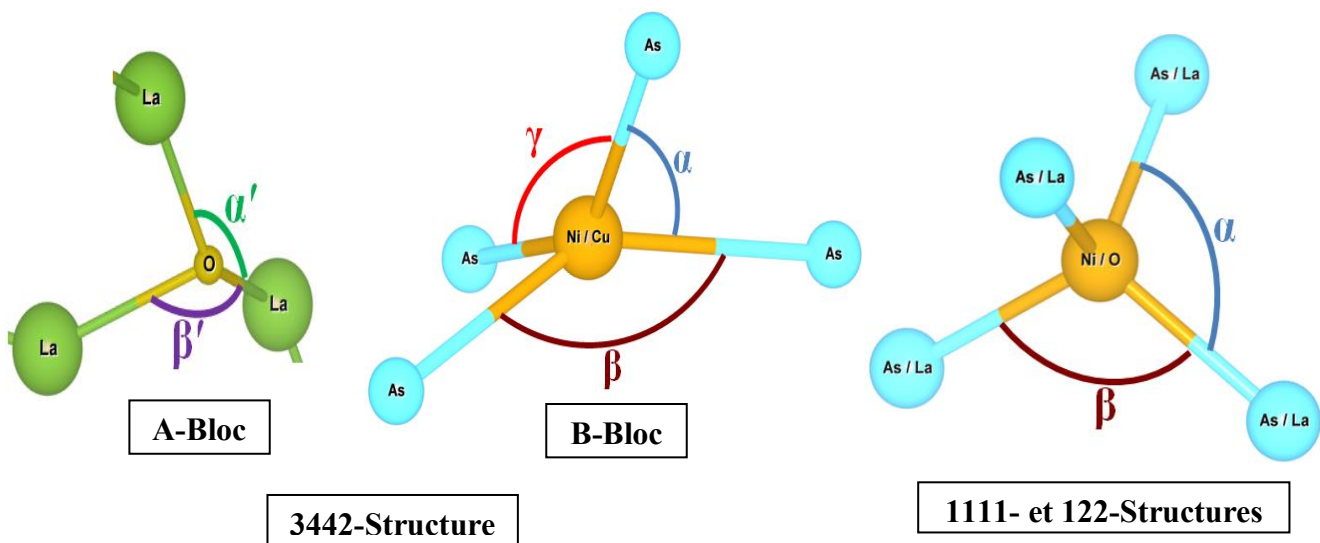
**Tableau III.8** : Etude comparative entre les paramètres de réseaux des trois systèmes

GGA / Exp.	$a_{\text{GGA}}(\text{Å})/a_{\text{Exp}}(\text{Å})$	$c_{\text{GGA}}(\text{Å})/c_{\text{Exp}}(\text{Å})$
$\text{La}_3\text{Ni}_4\text{As}_4\text{O}_2$	4.1394 / 4.1146	26.7540 / 26.594
$\text{LaNiAsO}$	4.1296 / 4.123	8.2009 / 8.1885
$\text{LaNi}_2\text{As}_2$	4.1699 / 4.12	10.0594 / 9.939
		$8.2009 \times 2 + 10.0594 = 26.4612$
$\text{La}_3\text{Cu}_4\text{As}_4\text{O}_2$	4.1431 / 4.1247	27.6803 / 27.557
$\text{LaCuAsO}$	4.1263	8.5787
$\text{LaCu}_2\text{As}_2$	4.2818	10.3294
		$8.5787 \times 2 + 10.3294 = 27.4868$

Comme le montre le **Tableau III.7**, pour le système 3442 à base de Ni, les distances  $d_{\text{Ni-As1}}$  et  $d_{\text{Ni-As2}}$  sont proches de la valeur ( $\sim 2,37$  Å) et très comparables à celles des structures Ni-122 ( $\sim 2,38$  Å) et Ni-1111 ( $\sim 2,34$  Å), alors que pour le système 3442 à base de Cu la distance  $d_{\text{Cu-As2}} = 2,509$  Å est plus grande que la distance  $d_{\text{Cu-As1}} = 2,44$  Å. Rappelons que l'atome As2 se trouve près de La sans l'atome O proche voisin. L'atome As1 se trouve près de La avec l'atome O proche voisin.

La distance entre deux atomes de métaux de transition ( $T-T$ ) qui forment le réseau plan carré dans les composés purs  $La_3T_4As_4O_2$  ( $T = Ni, Cu$ ) et dans les composés apparentés 1111 possède presque la même valeur ( $\sim 2,92 \text{ \AA}$ ) voir (**Tableau III. 3 et III.7**). Cependant, elle est plus grande que celle de leurs composés analogues à base de phosphore <sup>[7, 8]</sup>.

D'autre part, d'après F. Ronning et al. <sup>[70]</sup>, l'angle  $\alpha$  forme dans le tétraèdre  $TAs_4$  dans les systèmes 1111 et 122 à base de Ni, s'éloigne de l'angle idéal formé dans un tétraèdre régulier ( $\alpha_{\text{idéal}} = 109,47^\circ$ ) obtenu dans les pnictures à base de Fe comme il a été reporté précédemment par K. Ishida et al. <sup>[71]</sup>. Nos calculs obtenus par la GGA sont en bon accord avec ce résultat puisque l'angle  $\alpha$  pour toutes les phases étudiées Ni-1111, 122 et 3442, représenté sur la **Figure III.39** est de l'ordre de  $103,09^\circ$ ,  $103,47^\circ$  et  $103,82^\circ$  respectivement. L'angle  $\beta$  est de l'ordre de  $123,16^\circ$ ,  $122,28^\circ$  et  $121,80^\circ$  respectivement. Pour les composés à base de Cu, l'angle  $\alpha$  de toutes les phases étudiées Cu-1111, 122 et 3442, est de l'ordre de  $106,71^\circ$ ,  $104,31^\circ$  et  $107,29^\circ$  respectivement. L'angle  $\beta$  est de l'ordre de  $115,14^\circ$ ,  $120,36^\circ$  et  $116,02^\circ$  respectivement. Ces valeurs sont également différentes de l'angle idéal.



**Figure III-39** : Présentation schématique des angles dans les trois types de structure étudiés 1111, 122 et

On note que la phase 3442 possède le plus grand angle  $\alpha$  et le plus petit angle  $\beta$ , en comparant avec ceux des autres structures (Voir **Tableau III.9**).

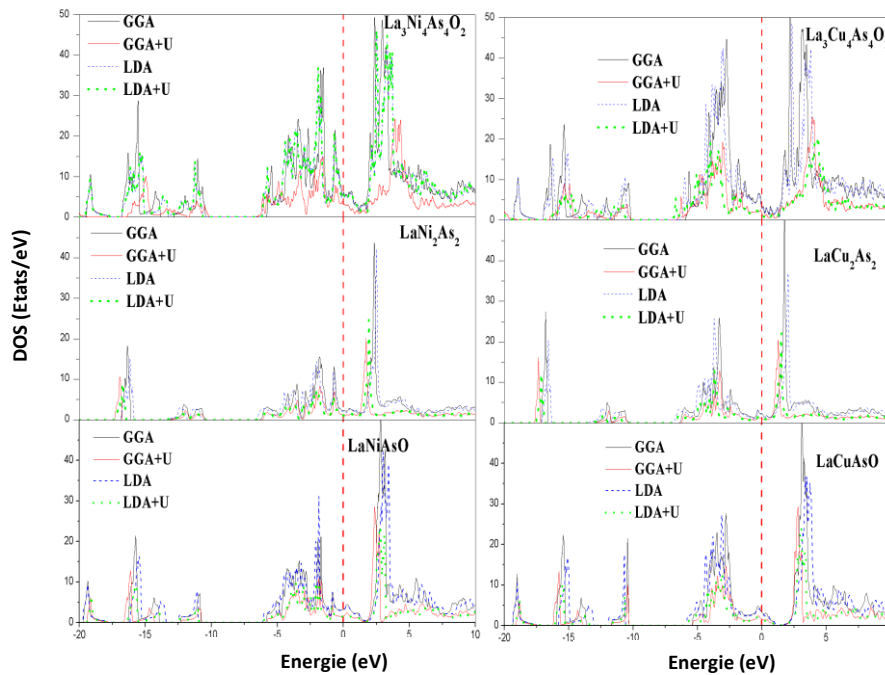
**Tableau III.9** : Etude comparative entre les distances interatomiques et les angles des trois systèmes.

GGA/Exp.	$d_{T-T}$ (Å)	$d(As_{1,2}-T)$	$\beta=As1-T-As1$	$\gamma=As2-T-As2$	$\alpha=As1-T-As2$
<b>La<sub>3</sub>Ni<sub>4</sub>As<sub>4</sub>O<sub>2</sub></b>	2.92/2.88	2.36, 2.37	121.8°/120.96°	121.14°	103.82°
<b>LaNiAsO</b>	2.92/2.91	2.34	123.16°/122.95°/121.11°		103.09/103.18/103.99
<b>LaNi<sub>2</sub>As<sub>2</sub></b>	2.94/2.91	2.38/2.36		122.28°	103.47°
<b>La<sub>3</sub>Cu<sub>4</sub>As<sub>4</sub>O<sub>2</sub></b>	2.93/2.91	2.44, 2.50	116.02°/116.16°	111.7°	107.29°
<b>LaCuAsO</b>	2.91	2.44	115.14°		106.71°
<b>LaCu<sub>2</sub>As<sub>2</sub></b>	3.02	2.46		120.36°	104.31°

## D.2. Propriétés électroniques

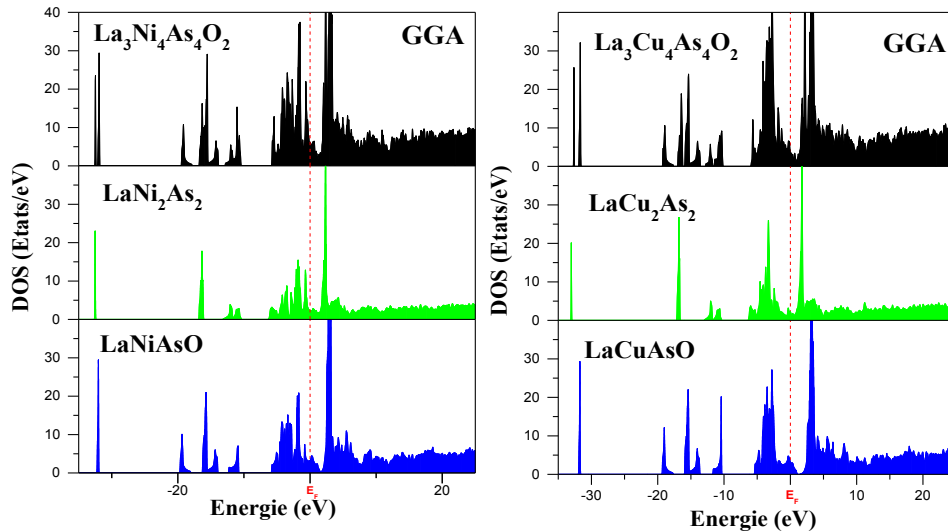
### D-2-1. Les densités d'états totales (DOS)

Les densités d'états totales calculées des composés 3442, 1111 et 122 à base de Ni et Cu sont représentées sur les **Figures III.40** et **III.41** obtenues par les quatre approximations. Il est clairement visible que la densité d'états des composés 3442 est la somme des densités d'états des systèmes 1111 et 122.



**Figure III.40** : Densités d'états totales des trois composés 1111, 122, 3442 obtenues par les quatre approches



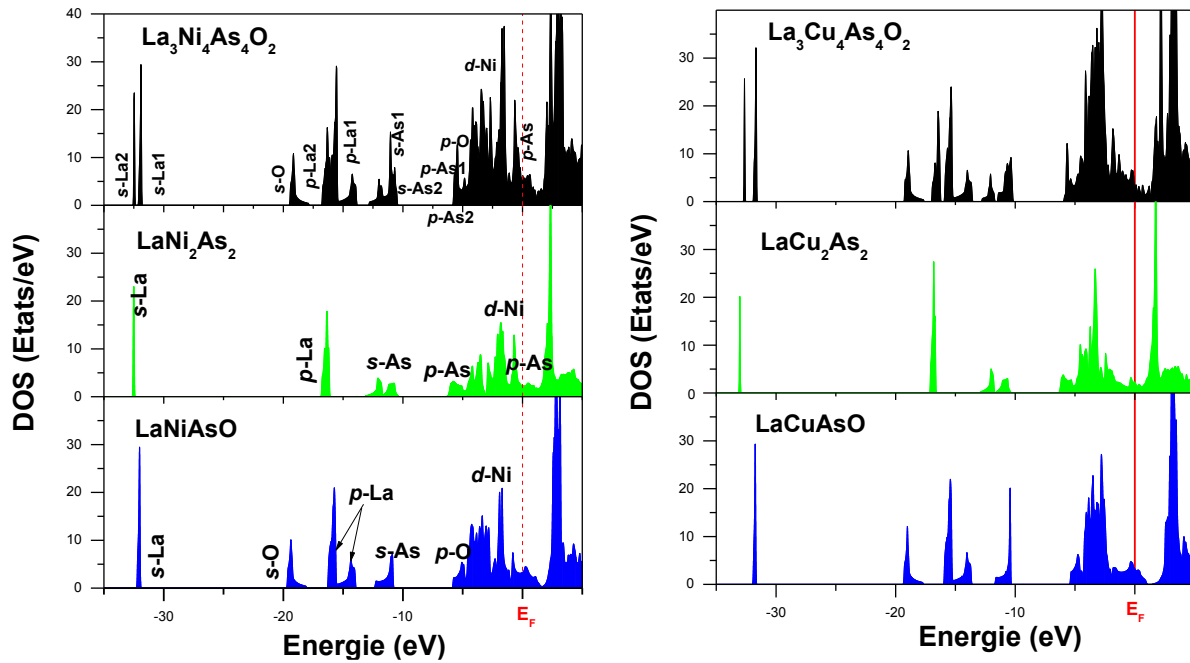


**Figure III.41** : Densités d'états totales de tous les composés étudiés obtenues par l'approche GGA-PBE

### D.2.2. Les densités d'états partielles

A partir des densités d'états partielles (PDOS) représentées sur la **Figure III.42**, obtenues par l'approximation GGA de nos systèmes, les bandes *d*-Ni/Cu dominent le niveau de Fermi et sont responsables de la formation des poches de trou et d'électron. La bande de valence profonde située à -32 eV est caractérisée par des états *s*-La. La région située entre -20 et -10 eV en dessous du niveau de Fermi ( $E_F$ ) est formé par les états *p*-La et *s*-As. La région entre -6 eV et le niveau de Fermi contient des états *d*-Ni/Cu et *p*-As avec de petites contributions des états *d*-La.

D'un autre côté, nous avons remarqué deux types d'hybridation des états (*d* Ni-*p* As) et (*s/p/d* La-*p* O) qui donnent lieu à des liaisons covalentes de type Ni/Cu-As dans les couches  $[\text{Ni}_2/\text{Cu}_2\text{As}_2]$  pour tous les systèmes et de type La-O dans les couches  $[\text{La}_2\text{O}_2]$  dans les systèmes 1111 et 3442.

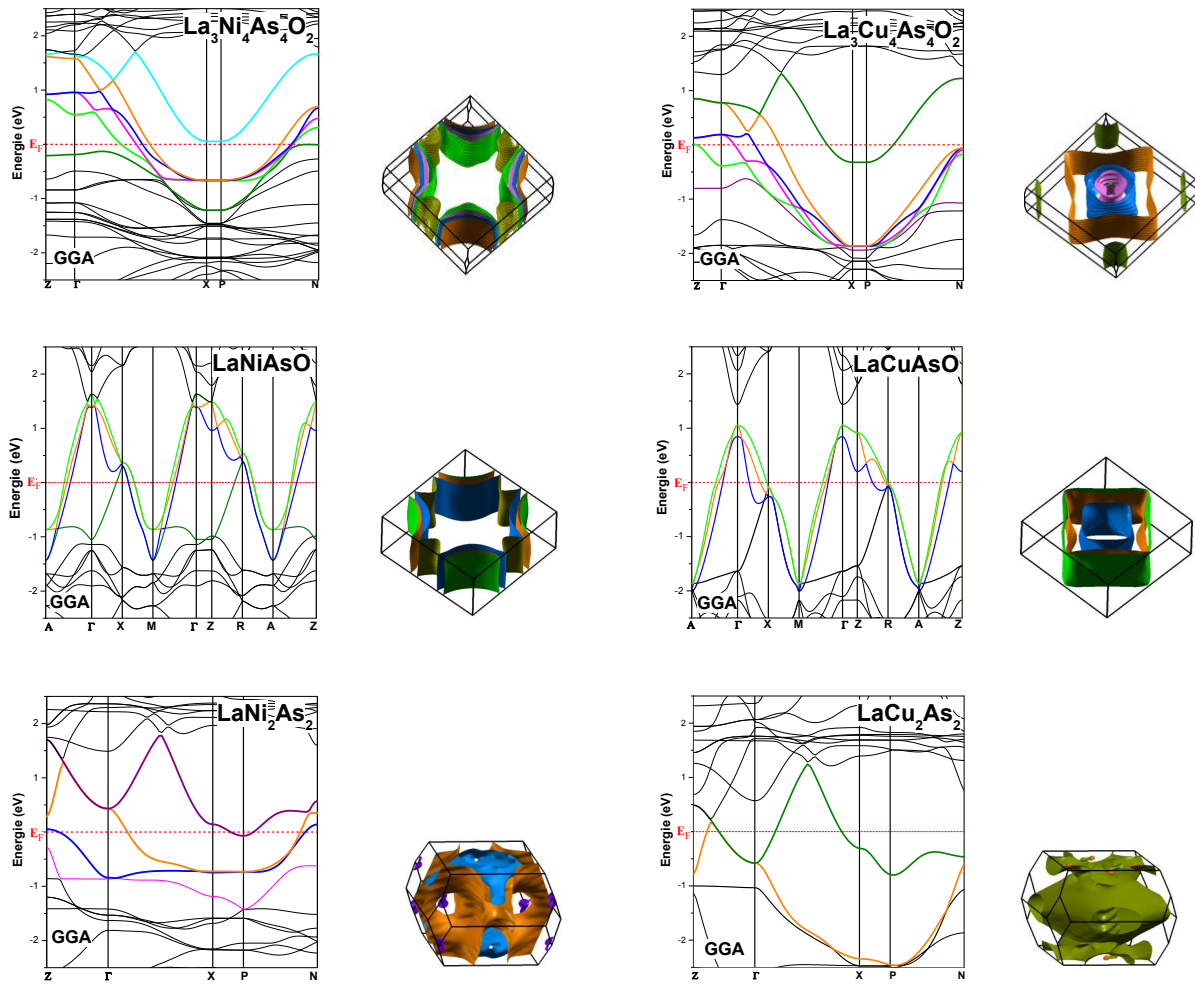


**Figure III.42** : Densités d'états (DOS) des composés  $\text{La}_3\text{T}_4\text{As}_4\text{O}_2$  ( $T=\text{Ni}, \text{Cu}$ ) et de leurs composés constitutifs 1111 et 122 calculées par l'approche GGA-PBE.

### D.2.3. Structures des bandes et surfaces de Fermi

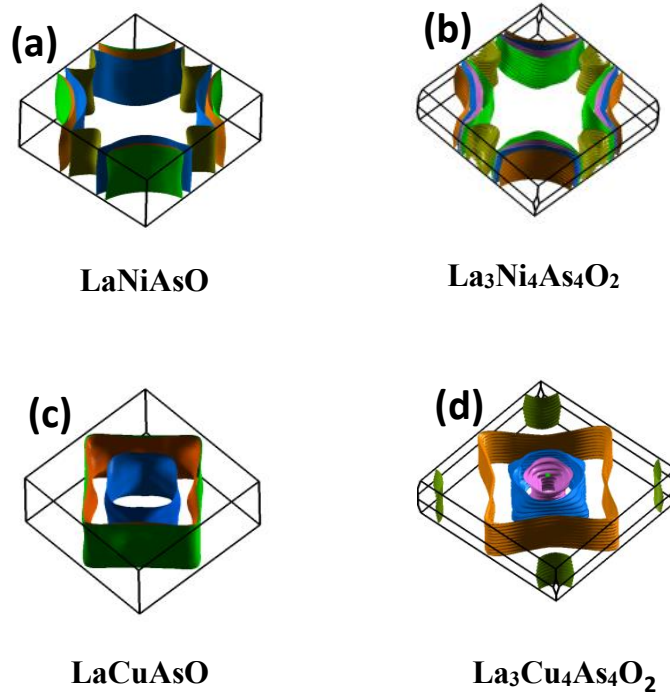
Sur la **Figure III.43**, nous avons présenté les structures de bandes des composés  $\text{La}_3\text{T}_4\text{As}_4\text{O}_2$  ( $T = \text{Ni}, \text{Cu}$ ),  $\text{LaTAsO}$  ( $T = \text{Ni}, \text{Cu}$ ) et  $\text{LaT}_2\text{As}_2$  ( $T = \text{Ni}, \text{Cu}$ ) le long des lignes de haute symétrie ainsi que les surfaces de Fermi correspondantes calculées par l'approche GGA.

En comparant les structures de bandes de tous les systèmes étudiés avec celles des travaux de I.R. Shein et A. L. Ivanovskii <sup>[12]</sup> sur le composé  $\text{La}_3\text{Ni}_4\text{P}_4\text{O}_2$ , nous remarquons que le niveau de Fermi de tous ces matériaux est intersecté par des bandes responsables du caractère métallique de ces derniers.



**Figure III.43** : Structures de bandes des composés 3442, 1111 et 122 à base de Ni et Cu avec les surfaces de Fermi correspondantes obtenues par l'approche GGA.

Le composé  $\text{La}_3\text{Ni}_4\text{As}_4\text{O}_2$  contient quatre feuilles de type électronique qui sont centrées le long de la ligne X-P, tandis qu'une cinquième feuille de type trou est centrée sur le point N. Les résultats des surfaces de Fermi obtenus par l'approximation GGA démontrent une ressemblance topologique avec d'autres supraconducteurs 1111 à basse température, tels que  $\text{LaNiAsO}$ , illustré sur la **Figure III.44a**.



**Figure III.44** : Comparaison entre les surfaces de Fermi des quatre composés. Approche GGA (a)  $\text{LaNiAsO}$ , (b)  $\text{La}_3\text{Ni}_4\text{As}_4\text{O}_2$ , (c)  $\text{LaCuAsO}$  et (d)  $\text{La}_3\text{Cu}_4\text{As}_4\text{O}_2$ .

En revanche, dans le cas du matériau 3442 à base de Cuivre, l'approximation GGA prédit quelques surfaces de Fermi similaires à celles du composé  $\text{LaCuAsO}$  (Voir **Figure.III.44c**) mais différentes de celles des composés à base de Nickel. Rappelons que dans ce matériau la supraconductivité n'est pas encore confirmée <sup>[6]</sup> et qu'elle est sous débats scientifique jusqu'à présent.

Ces différences dans la topologie des surfaces de Fermi FS sont principalement dues aux changements dans les distances interatomiques et les angles de liaison dans les blocs de couches  $[T_2Pn_2]$  des différents systèmes étudiés, ainsi que le degré de remplissage de la bande.

## Bibliographie

- [1] Y. Kamihara, T. Watanabe, M. Hirano, and H. Hosono, *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 3296 (2008).
- [2] M. Rotter, M. Tegel, and D. Johrendt, *Phys. Rev. Lett.* **101**, 107006 (2008).
- [3] S. Matsuishi, Y. Inoue, T. Nomura, H. Yanagi, M. Hirano, and H. Hosono, *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 14428 (2008).
- [4] J. Guo, S. Jin, G. Wang, S. Wang, K. Zhu, T. Zhou, M. He, and X. Chen. *Phys. Rev. B* **82**, 180520(R) (2010).
- [5] Y. J. Uemura. *Physica C: Superconductivity* **282**, 194-197 (1997).
- [6] J. K. Wang, A. Marcinkova, C.-W. Chen, H. He, M. Aronson and E. Morosan, *Phys. Rev. B* **89**, 094405 (2014).
- [7] R. J. Cava, H. W. Zandbergen, J. J. Krajewski, T. Siegrist, H. Y.Hwang, A.P. Ramirez and B. Batlogg, *J. Solid State Chem.* **129**, 250 (1997).
- [8] T. Klimczuk, T. M. McQueen, A. J. Williams, Q. Huang, F. Ronning, E. D. Bauer, J. D. Thompson, M. A. Green, and R. J. Cava, *Phys. Rev. B* **79**, 012505 (2009).
- [9] T. Bartsch, C. Bendorf, H. Eckert and M. Eul and R. Pottgen, *Zeitschrift für Naturforschung B* **71**, 149-155 (2016).
- [10] M. Eul, D. Johrendt, and R. Pottgen, *Z. Naturforsch.*, **64b**, 1353 (2009).
- [11] J. W. Kaiser and W. Jeitschko. *Z. Naturforsch.*, **57b**, 165–170 (2002)
- [12] I. R. Shein and A. L. Ivanovskii, *JETP Lett.*, **89**, 285 (2009).
- [13] P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka, and J. Luitz, *WIEN2K, An Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties*, Vienna University of Technology, Vienna (2001).
- [14] J. P. Perdew and Y. Wang, *Phys. Rev. B* **45**, 13244(1992).
- [15] J. P. Perdew, S. Burke, and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.*, **77**, 3865 (1996).
- [16] V. I. Anisimov, J. Zaanen, and O.K. Andersen, *Phys. Rev. B* **44**, 943 (1991).
- [17] F. D. Murnaghan. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **30**, 5390 (1944).
- [18] T Hanna, S Matsuishi, K Kodama, T Otomo, S Shamoto and H. Hosono. *Phys. Rev B*, **87**(21), 219901 (2013).
- [19] Y. Kamihara, H. Hiramatsu, M. Hirano, R. Kawamura, H. Yanagi, T. Kamiya, and H. Hosono, *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 10012 (2006).
- [20] T. Watanabe, H. Yanagi, T. Kamiya, Y. Kamihara, H. Hiramatsu, M. Hirano and H. Hosono, *Inorg. Chem.*, **46**, 7719 (2007).

- [21] T. Watanabe, H. Yanagi, Y. Kamihara, T. Kamiya, M. Hirano and H. Hosono, *J. Solid. State. Chem.*, **181**, 2117 (2008).
- [22] D. H. Lu, M. Yi, S.-K. Mo, A. S. Erickson, J. Analytis, J.-H. Chu, D. J. Singh, Z. Hussain, T. H. Geballe, I. R. Fisher and Z.-X. Shen, *Nature*, **455**, 81 (2008).
- [23] H. Yanagi, R. Kawamura, T. Kamiya, Y. Kamihara, M. Hirano, T. Nakamura, H. Osawa and H. Hosono, *Phys. Rev. B* **77**, 224431 (2008).
- [24] Y. Kamihara, H. Hiramatsu, M. Hirano, Y. Kobayashi, S. Kitao, S. Higashitaniguchi, Y. Yoda, M. Seto and H. Hosono, *Phys. Rev. B* **78**, 184512 (2008).
- [25] J. Zhao, Q. Huang, C. de la Cruz, S. Li, J. W. Lynn, Y. Chen, M. A. Green, G. F. Chen, G. Li, Z. Li, J. L. Luo, N. L. Wang and P. Dai, *Nat. Mater.*, **7**, 953 (2008).
- [26] M. Fratin, R. Caivan, A. Puri, A. Ricci, Z. A. Ren, X. L. Dong, J. Yang, W. Lu, Z. X. Zhao, L. Barba, G. Arrighetti, M. Polentarutti and A. Bianconi, *Supercond. Sci. Technol.*, **21**, 092002 (2008).
- [27] M. Tropeano, A. Martinelli, A. Palenzona, E. Bellingeri, E. G. d'Agliano, T. D. Nguyen, M. Affronte and M. Putti, *Phys. Rev. B* **78**, 094518 (2008).
- [28] P. Cheng, L. Fang, H. Yang, X. Zhu, G. Mu, H. Luo, Z. Wang and H. Wen, *Sci. Chin. Ser. G* **51**, 719 (2008).
- [29] Z. Li, G. F. Chen, J. Dong, G. Li, W. Z. Hu, D. Wu, S. K. Su, P. Zheng, T. Xiang, N. L. Wang and J. L. Luo, *Physical Review B* **78**, 060504 (2008)
- [30] M. Tegel, D. Bichler and D. Johrendt, *Solid State Sci.*, **10**, 193 (2008).
- [31] H. Okada, Y. Takahashi, K. Igawa, K. Arii, H. Takahashi, T. Watanabi and H. Hosono and al. *Journal of the Physical Society of Japan* **77**, 119-120 (2008).
- [32] L.M. Chen, B. Xu, Y. Zhang, X.Y. Zhang, Z.P. Chen, R. Zhang, X. Wang, *Journal of Alloys and Compounds* **601**, 19–24 (2014).
- [33] G. Xu, W. Ming, Y. Yao, X. Dai, S.-C. Zhang, and Z. Fang, *Europhys. Lett.* **82**, 6 (2008).
- [34] B. I. Zimmer, W. Jeitschko, J. H. Albering, R. Glaum, and M. Reehuis, *J. Alloys Compd.*, **229**, 238 (1995).
- [35] L. Boeri, O. V. Dolgov, and A. A. Golubov, *Phys. Rev. Lett.*, **101**, 026403 (2008).
- [36] V. Vildosola, L. Pourovskii, R. Arita, S. Biermann and A. Georges, *Phys. Rev B* **78**, 064518 (2008)
- [37] C. H. Lee, T. Ito, A. Iyo, H. Eiasaki, H. Kito, M. T. Fernandez-Diaz, K. Kihou, H. Matsuhata, M. Braden, K. Yamada, *J. Phys. Soc. Japan*, **77**, 083704 (2008).

- [38] R. J. Cava, H. Takagi, H. W. Zandbergen, J. J. Krajewski, W. F. Peck, T. Siegrist, B. Batlogg, R. B. van Dover, R. J. Felder, K. Mizuhashi, J. O. Lee, H. Eisaki, S. Uchida, *Nature* **367**, 252 (1994).
- [39] W.-B. Zhang, X.-B. Xiao, W.-Y. Yu, N. Wang, and B.-Y. Tang, *Phys. Rev. B* **77**, 214513 (2008).
- [40] I. R. Shein, V. L. Kozhevnikov, and A. L. Ivanovskii, *Phys. Rev. B* **78**, 104519 (2008).
- [41] F. Ronning, N. Kurita, E. D. Bauer, B. L. Scott, T. Park, T. Klimczuk, R. Movshovich and J. D. Thompson. *J. Phys.: Condens. Matter* **20**, 342203 (2008).
- [42] E. D. Bauer, F. Ronning, B. L. Scott and J. D. Thompson, *Phys. Rev. B* **78** 172504 (2008).
- [43] N. Kurita, F; Rooning, C. F. Miclea, Y. Tokiwa, E.D. Bauer, A. Subedi and R. Movshovich., *J. Phys. Conf. Ser.*, **273**, 012097 (2011).
- [44] A. Subedi and D. J. Singh, *Phys. Rev. B* **78**, 132511 (2008).
- [45] F. Ronning, T. Klimczuk, E. D.. Bauer, H. Volz and J. D. Thompson, *J. Phys. Condens. Matter*, **20** 322201 (2008).
- [46] D. N. Basov and A. V. Chubukov, *Nat. Phys.*, **7**,272 (2011).
- [47] W. O. Uhoya, J. M. mongomery *et al.*, *J. Phys. Condens. Matter*, **23**, 122201 (2011).
- [48] P. L. Alireza, Y.T.C. KoJ. Gillet *et al.*, *J. Phys. Condens. Matter*, **21**, 012208 (2008).
- [49] C. F. Miclea, M. Nicklas, H. S. Jeevan, D. Kasinathan, Z. Hossain *et al.*, *Phys. Rev. B* **79**, 212509 (2009).
- [50] T. Park, E. Park, H. Lee, T. Klimczuk, E. D. Bauer, F. Rooning, and J.D. Thomson, *J. Phys. Condens. Matter*, **20**, 322204 (2008).
- [51] M. S. Torikachvili, S. L. Budko, N. Ni and P. C. Canfield, *Phys. Rev.Lett.*, **101**, 057006 (2008).
- [52] F. Ronning, E. D. Bauer, T. Park, S.-H. Baek,. H. Sakai and J. D. Thompson, *Phys. Rev. B* **79**, 134507 (2009).
- [53] A. S. Sefat *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, **101**, 117004 (2008).
- [54] H. Hiramatsu, T Katase, T Kamiya and H Hosono *IEEE Trans. Appl. Supercond.*, **23**, 7300405 (2013)
- [55] L. Shan *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, **108**, 227002 (2012).
- [56] H. S. Jeevan, Z. Hossain, D. Kasinathan, H. Rosner, C. Geibel and P. Gegenwart, *Phys. Rev. B* **78**, 092406 (2008).
- [57] D. Hirai, F. V. Rohr and R. J. Cava, *Phys. Rev. B* **86**, 100505 (2012).
- [58] J. An, A, S, Sefat, D, J, Singh and M, H, Du, *Phys. Rev. B* **79**, 075120(2009).
- [59] I. R. Shein and A. L. Ivanovski, *Phys. Rev. B* **79**, 054510 (2009).

- <sup>[60]</sup> Y.-Z. Zhang *et al.*, Phys. Rev. B **80**, 094530 (2009).
- <sup>[61]</sup> N. Ni, M.E. Tillman, J.Q. Yan, A. Kracher, S. T. Hannahs *et al.*, Phys. Rev. B **78**, 014523 (2008).
- <sup>[62]</sup> M. Tegel, M. Rotter, V. Weiss, F. M. Schappache, R. Pottgen, D. Johrendt, J. Phys. Condens. Matter, **20**, 452201 (2008).
- <sup>[63]</sup> S. R Ghorbani, X. L. Wang, M. Shabazi, S. X. Dou, K. Y. Chi *et al.* C. T. Lin. Appl. Phys. Lett., **100**, 072603 (2012).
- <sup>[64]</sup> T. Mine, H. Yanagi, T. Kamiya, Y. Kamihara, M. Hirano and H. Hosono, Solid State Commun., **147**, 111 (2008).
- <sup>[65]</sup> H. Wang, C. Dong, Q. Mao, R. Khan, X. Zhou, C. Li and M. Fang, Physical review letters **111**, 207001 (2013).
- <sup>[66]</sup> E. H. El Ghardaoui, J. Y. Pivan, R. Gherin, O. Pena, J. Padiou, and M. Sergent, Mater. Res. Bull., **23**, 1345 (1988).
- <sup>[67]</sup> I. R. Shein and A. L. Ivanovskii, Intermetallics **26**, 1-7 (2012).
- <sup>[68]</sup> J. K. Wang, S. Wu, Y. Qiu, J. A. Rodriguez-Rivera, Q. Huang, C. Broholm and E. Morosan, Phys. Rev. B **94**, 064430 (2016).
- <sup>[69]</sup> T. Bartsch, Ch. Benndorf, H. Eckert, M. Eul, and R. Pottgen, Z. Naturforsch., **71**, 149 (2016).
- <sup>[70]</sup> F. Ronning, E. D. Bauer, T. Park, N. Kurita, T. Klimzuck, R. Movshovich *et al.*, Physica C: Superconductivity **469**, 396-403 (2009).
- <sup>[71]</sup> K. Ishida, Y. Nakai, and H. Hosono, J. Phys. Soc. Jpn., **6**, 062001 (2009).



## Conclusion générale

L'objectif de cette thèse de Doctorat est l'étude théorique de la structure électronique par une méthode *ab initio* des composés  $\text{La}_3\text{T}_4\text{As}_4\text{O}_2$  ( $T = \text{Ni}, \text{Cu}$ ) de type 3442. Ces matériaux se présentent comme une nouvelle plate forme très prometteuse pour de nouveaux candidats potentiels pour la supraconductivité. L'absence dans la littérature de toute analyse théorique des propriétés structurales et électroniques de ces deux composés nous a guidées pour affranchir ce nouvel axe de recherche. Dans cette famille, la structure cristalline est une convolution de la structure des familles 122 et 1111 des pnictures, c'est pourquoi nous avons également effectués des calculs *ab-initio* pour déterminer les propriétés physiques des composés  $\text{LaTAsO}$  et  $\text{LaT}_2\text{As}_2$  ( $T = \text{Ni}, \text{Cu}$ ). Nous avons focalisé notre attention sur leurs propriétés structurales, les propriétés électroniques et la topologie de la surface de Fermi.

Dans ce travail, nous avons utilisé la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) à potentiel total qui est implémenté dans le code *Wien2k*. Cette méthode présente l'avantage de prendre en considération la corrélation électronique directement au sein de son formalisme. Cet aspect est d'une très grande importance, en particulier pour le traitement des matériaux pnictures à base de terres rares tels considérés au cours de cette étude. Pour étudier l'effet des corrélations dans ces matériaux et celui des différentes fonctionnelles sur nos résultats, nous avons utilisé quatre approximations : l'approximation de la densité locale (LDA), L'approximation du gradient généralisé (GGA) dans la forme PBE ainsi que l'approximation  $L(S)DA+U$  et  $GGA+U$ . Ces deux dernières approximations diffèrent des deux premières par une correction de type Hubbard ( $U$ ) qui tient compte de la corrélation des électrons des couches  $3d/5d$  des métaux de transition et du lanthane respectivement. Pour cela, nous avons choisi la valeur  $U=6$  eV. L'effet de l'interaction spin-orbite n'a pas été considéré dans ce travail.

Dans la première partie de cette étude, nous nous sommes intéressés aux composés  $\text{LaTAsO}$  ( $T = \text{Ni}/\text{Cu}$ ) de type 1111. D'après les résultats obtenus pour les deux composés, l'utilisation de la fonctionnelle GGA (PBE) s'est avérée plus favorable dans les calculs des propriétés structurales par rapport aux calculs utilisant les autres approximations. La substitution du métal de transition nickel (Ni) dans le composé  $\text{LaNiAsO}$  par le cuivre (Cu) provoque une augmentation des paramètres de réseau  $a$  et  $c$  et donc du volume de la maille quelque soit l'approximation utilisée. De même, en comparant les différentes distances interatomiques et angles formés à l'intérieur des couches « $TPn$ » ( $T =$  métal de transition,  $Pn =$

atome pnictogène) pour les deux composés, nous avons constaté une sensibilité structurale au changement du métal de transition Ni par Cu, qui se traduit par l'augmentation de l'angle  $\alpha = \text{As-Cu-As}$  et les distances interatomiques  $d_{(\text{Cu-As})}$  et  $d_{(\text{Cu-Cu})}$  impliquant ainsi une liaison plus fragile dans ce composé. Ces angles et ces longueurs des liaisons dans ces plans atomiques «*TPn*» présents dans tous les pnictures, jouent un rôle primordial dans le phénomène de la supraconductivité.

Pour les propriétés électroniques, nous avons calculé les structures de bandes, les densités d'états totales et partielles ainsi que les surfaces de Fermi pour les deux composés. L'absence du gap dans leurs structures de bandes confirme le caractère métallique de ces composés. Ces propriétés électroniques résultent principalement des entités  $\text{Ni}_2/\text{Cu}_2\text{As}_2$  via l'hybridation des orbitales  $3d$  de l'atome de Ni/Cu et des orbitales  $4p$  de l'atome de l'Arsenic. Cette hybridation souligne l'importante liaison covalente entre l'atome Ni/Cu et l'atome As. Les densités de charges illustrent bien ce caractère essentiellement covalent de ces liaisons avec un degré d'ionicté présent qui est due à la différence d'électronégativité entre les atomes Ni/Cu et l'arsenic. La topologie des surfaces de Fermi possède un caractère bidimensionnel et confirme pour le composé à base de Ni, le modèle à quatre bandes obtenus précédemment dans les composés de cette famille des pnictures à base de Ni. L'accord observés entre les résultats obtenus par l'approximation GGA-PBE et les résultats expérimentaux disponibles, peut être expliqué par une faible corrélation dans ces composés.

La deuxième partie de cette étude est consacrée à l'étude de la structure électronique des composés  $\text{LaT}_2\text{As}_2$  ( $T=\text{Ni}/\text{Cu}$ ) de type 122. L'absence totale des résultats théorique pour ces systèmes rend nos résultats purement prédictifs. Nous avons utilisé les quatre approximations pour déterminer leurs propriétés structurales et électroniques. Ces propriétés révèlent encore une fois le caractère métallique dans ces deux composés. Notons que contrairement au composée de type 1111, les surfaces de Fermi de ces composés présentent un caractère plutôt tridimensionnel.

Dans la troisième partie, nous avons effectué des calculs de propriétés structurales et électroniques des deux composés en couches de la nouvelle famille des pnictures  $\text{La}_3\text{T}_4\text{As}_4\text{O}_2$  ( $T= \text{Ni}, \text{Cu}$ ) de type 3442 en utilisant quatre différentes approches. Les calculs montrent que la GGA-PBE donne des résultats correctes des propriétés de état fondamental comparables favorablement avec leur composé semblable à base de phosphore P-3442 et les systèmes As-3442 synthétisés avec des défauts lacunaires. En effet, tous les paramètres structuraux tels que

les constantes de réseau, paramètres internes, distances et angles sont comparables aux résultats expérimentaux obtenus pour les structures As-3442 avec des lacunes et celles obtenues par la théorie pour les systèmes à base de phosphore P-3442. Pour ce composé, tous les résultats indiquent un état électronique métallique quasi bidimensionnel qui respecte le modèle multi-bande, dans ce cas, le modèle à cinq bandes pour le composé à base de Ni.

Les structures des trois types de composés étudiés obtenues expérimentalement par diffraction des rayons X et celles obtenues par nos calculs montrent une similarité qui prouve l'efficacité de la méthode utilisée dans nos calculs. Les résultats obtenus des paramètres du réseau  $a_0$  et  $c_0$  de nos systèmes 3442 respectent la règle de  $(a_{122} + a_{1111}) / 2$  et  $c_{122} + 2c_{1111}$ , respectivement, ce qui est compatible avec le type de structure "3442" et confirme du point de vue structurale que la structure 3442 est une combinaison des structures 1111 et 122 comme reporté précédemment.

D'après nos résultats obtenus par la GGA dans les systèmes 3442, 1111 et 122 à base de Ni, l'angle  $\alpha$  formé dans le tétraèdre  $TAs_4$ , s'éloigne de l'angle idéal formé dans un tétraèdre régulier ( $\alpha_{\text{idéal}}=109,47^\circ$ ) obtenu dans les pnictures à base de Fe. Ce résultat est en bon accord avec les résultats publiés, obtenus précédemment dans les composés à base de Ni. Pour les composés à base de Cu, ces valeurs sont également différentes de l'angle idéal.

En comparant les structures de bandes et les densités d'états de tous les systèmes étudiés, il est clairement visible que la densité d'états des composés 3442 est la somme des densités d'états des systèmes 1111 et 122 et le niveau de Fermi de tous ces matériaux est intersecté par des bandes responsables du caractère métallique de ces derniers. En analysant la topologie des surfaces de Fermi, pour le composé  $La_3Ni_4As_4O_2$ , quatre feuilles de type électronique sont centrées le long de la ligne X-P, tandis qu'une cinquième feuille de type trou est centrée sur le point N. Les résultats des surfaces de Fermi en utilisant l'approximation GGA sont très similaires à ceux du système Ni-1111 et respectent le modèle à cinq bandes au lieu de quatre.

En revanche, dans le matériau 3442 à base de cuivre, quelques surfaces de Fermi qui résultent de l'utilisation de l'approximation GGA, montrent une certaine ressemblance topologique avec celles du composé  $LaCuAsO$  (1111) mais qui diffèrent de celles des composés à base de Ni. Ces différences dans la topologie des surfaces de Fermi FS sont principalement dues à des changements dans les distances interatomiques et les angles de

liaison dans les blocs de couches  $[T_2Pn_2]$  des différents systèmes étudiés, ainsi que le degré de remplissage de la bande.

Dans cette étude, nous croyons fermement que :

- ✓ Trouver des points communs entre les trois familles contribue à une meilleure compréhension des propriétés physiques des matériaux 3442.
- ✓ Cette gamme de matériaux de type 3442 peut être une plate-forme prometteuse pour des nouvelles propriétés supraconductrices.

## Perspectives...

Nous envisageons comme perspectives et futurs prédictions *ab-initio*, la détermination de ces propriétés en utilisant des défauts lacunaires ou le dopage dans ce type de composés. A noté qu'expérimentalement le composé métallique non magnétique  $La_3Ni_4As_4O_{2-\delta}$  avec déficience  $\delta$  en oxygène a montré une supraconductivité à  $T_C = 1.7$  K. Etudier la dualité entre la supraconductivité et le magnétisme via l'incorporation d'un élément de terre rare magnétique sera également ciblée.