N° d'ordre :

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE & POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR & DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE DJILLALI LIABES
ACULTE DES SCIENCES EXACTES
SIDI BEL ABBES

THESE DE DOCTORAT DE 3ème CYCLE

Présentée par

HAMRI Abdelkrim

Domaine : Sciences de la matière
Filière : Physique
Intitulé de la formation : Physique des milieux condensés

Intitulée

Analyse théorique de la structure magnétique des pnictures de chrome à partir des calculs du premier principe

Soutenue le 14 / 07 /2021
Devant le jury composé de :

Président :		
M. ABBAR Boucif	**Professeur**	**Univ. de Sidi Bel-Abbés**
Examinateurs :		
M. BAGHDAD Rachid	**Professeur**	**Univ. de Tiaret**
M. LAZREG Abdelkader	**Professeur**	**Univ. de Sidi Bel-Abbés**
Directeur de thèse :		
M. ZAOUI Ali	**Professeur**	**Univ. de Sidi Bel-Abbés**
Co-Directeur de thèse :		
M. DJERMOUNI Mostefa	**MCA**	**Univ. de Relizane**

Année universitaire 2021-2022

Remerciement

Je remercie **ALLAH** le Tout-puissant de m'avoir donné la volonté et la patience de mener à terme ce présent travail.

Cette thèse de Doctorat est le résultat des recherches que j'ai menées dans le **Laboratoire de Physique Computationnelle des Matériaux (LPCM)** sous la direction du Professeur **ZAOUI Ali**.

Je suis tout particulièrement très reconnaissant à mon directeur de thèse M. **ZAOUI Ali**, Professeur à l'université de Sidi Bel-Abbés, de m'avoir orienté tout au long de ce travail et de m'avoir encouragé sans relâche. C'est grâce à ses qualités scientifiques et humaines que j'ai pu faire de ma thèse de Doctorat une priorité et de la mener à bien. Je lui remercie pour toute l'attention et la compréhension dont il a fait preuve.

Je tiens à exprimer ma gratitude à mon co-directeur de thèse M. **DJERMOUNI Mostefa**, Docteur à l'université de Relizane, de m'avoir dirigé au cours de ce travail, sa disponibilité totale durant toute la période d'élaboration de ce travail.

Je veux adresser tous mes remerciements au Professeur **ABBAR Boucif**, de l'université de Sidi Bel Abbès, qui m'a fait l'honneur de présider le jury de cette thèse.

J'exprime également ma gratitude aux Professeurs, **BAGHDAD Rachid** de l'université de Tiaret et **LAZREG Abdelkader** de l'université de Sidi Bel Abbès, qui ont accepté d'examiner ce travail de thèse et de me faire l'honneur de participer au jury.

Je voudrais remercier l'ensemble des personnes qui m'ont aidée et qui ont participé à ce travail sans citer des noms.

Et la touche finale !!! Merci à tous mes proches, mes parents qui ont toujours été là pour moi, et qui m'ont donné un magnifique modèle de labeur et de persévérance, tous les membres de ma famille, et tous mes amis qui grâce à eux j'ai développé mes objectifs dans cette vie.

A tous les autres que je n'ai pas pu les citer, mais qui m'ont encouragé tout au long de ce travail.

Merci ….

Dédicace

A mes parents.

A mes sœurs : Aida, Imene , Asmaa

A mes frères :BouAbdallah ,Abdelhamid,

Abdelwahed, et Abdassalem

A ma femme

A ma petite fille Fatima Zahraa

A toute ma famille.

A tous ceux qui me sont chers.

الملخص

ندرس التركيب الإلكتروني والتفاعلات المغناطيسية لعشرة بنكتور كروم رباعي الزوايا في طبقات ACr_2Pn_2 (A = Ba, Sr, Ca, Sc, K et Pn = As, P) باستخدام حسابات نظرية الكثافة الوظيفية للمبدأ الأول. تقارن المعلمات الهيكلية مثل الثوابت الشبكية والمعلمات الذرية الداخلية والمسافات بين الذرية والزوايا لهذه الأنظمة بشكل جيد مع النتائج التجريبية. تشير نتائج DFT إلى أن ترتيب المضاد للمغناطيسية من النوع Néel مع اقتران الطبقة البينية AFM مناسب لذرات الكروم لجميع مواد الموصلات المدروسة باستثناء المركبات $CaCr_2As_2$ و KCr_2As_2 التي تتبنى ترتيب المضاد للمغناطيسية من النوع Néel مع اقتران الطبقة البينية FM والترتيب غير المغناطيسي على التوالي. يتم حساب معلمات تفاعل التبادل باستخدام نموذج J1-J2-Jc Heisenberg مع الجار الأقرب داخل المستوى (J_1) ، والجوار التالي الأقرب داخل المستوى (J_2) ، وأقرب الجار خارج المستوى (J_C). تم أيضًا حساب درجات حرارة Néel لمواد موصل ACr_2Pn_2 باستخدام متوسط تقريب المجال (MFA) ومحاكاة مونت كارلو الكلاسيكية (CMC). في هذه السلسلة من المركبات، تختلف العزم المغناطيسية من 1.11 μ_B إلى 2.26 μ_B وتقع حول كل أيون Cr أيون يشير إلى بيئة المغناطيسية إتينيرو.

Résumé

Nous étudions la structure électronique et les interactions magnétiques de dix pnictures tétragonaux de chrome en couches ACr_2Pn_2 (A = Ba, Sr, Ca, Sc, K et Pn = As, P) en utilisant les calculs de la théorie fonctionnelle de la densité du premier principe. Les paramètres structuraux tels que les constantes de réseau, les paramètres atomiques internes, les distances interatomiques et les angles pour ces systèmes se comparent assez bien aux résultats expérimentaux. Les résultats de la DFT indiquent que l'ordre antiferromagnétique de type Néel avec le couplage inter-couches AFM est favorable sur les atomes de chrome pour tous les matériaux conducteurs étudiés à l'exception des composés $CaCr_2As_2$ et KCr_2As_2 qui adoptent respectivement l'ordre antiferromagnétique de type Néel avec un couplage inter-couches FM et l'ordre non magnétique. Les paramètres d'interaction d'échange sont calculés à l'aide du modèle J_1-J_2-J_c Heisenberg avec le plus proche voisin (J_1) intra-plan, le prochain plus proche voisin (J_2) intra-plan et le plus proche voisin (J_c) extra-plan. Les températures de Néel des matériaux conducteurs ACr_2Pn_2 ont également été calculées à l'aide de l'approximation du champ moyen (MFA) et la simulation de Monte-Carlo classique (CMC). Dans cette série de composés, le moment magnétique varie de 1,11 μ_B à 2,26 μ_B et se situe autour de chaque ion Cr indiquant un environnement de magnétisme itinérant.

Abstract

We study the electronic structure and magnetic interactions of ten layered chromium tetragonal pnictides ACr_2Pn_2 (A = Ba, Sr, Ca, Sc, K, and Pn = As, P) using first-principle density functional theory calculations. The structural parameters such as lattice constants, internal atomic parameters, interatomic distances, and angles for these systems compare quite well with experimental results. DFT results indicate that the antiferromagnetic Néel-type order with AFM interlayer coupling is favorable on the chromium atoms for all studied conductor materials except for $CaCr_2As_2$ and KCr_2As_2 compounds that adopt the antiferromagnetic Néel-type order with FM interlayer coupling and the nonmagnetic order respectively. Exchange interaction parameters are calculated using the J_1-J_2-J_c Heisenberg model with *in*-plane nearest-neighbor (J_1), *in*-plane next-nearest-neighbor (J_2), and *out-of*-plane nearest-neighbor (J_c). The Néel temperatures of ACr_2Pn_2 conductor materials were also calculated using the Mean Field Approximation (MFA) and the Classical Monte-Carlo (CMC) simulation. In this series of compounds, the magnetic moment varies from 1.11 μ_B to 2.26 μ_B and is located around each Cr ion indicating an environment of itinerant magnetism.

Liste des figures

CHAPITRE-I

Fig. 1: Passage d'un problème à (N noyaux + M électrons) à un problème à N électrons ……...**10**

Fig. 2: Définition de la densité électronique (représentation schématique).....**13**

Fig. 3: Premier théorème de Hohenberg et Kohn.....**14**

Fig. 4: Second théorème de Hohenberg et Kohn. **14**

Fig. 5: Passage d'un problème à N électrons en interaction à un problème à N électrons indépendants.....**19**

Fig. 6: Représentation schématique de l'effet de l'échange (a) et de la corrélation (b).....**21**

Fig. 7: Forme de trou d'échange et corrélation (a) et son approximation locale (b).....**21**

Fig. 8: Le cycle self-consistant de la densité fonctionnelle.....**26**

Fig. 9: Approximation de la forme du potentiel (Muffin-tin).....**28**

Fig. 10: Schéma de la répartition de la maille élémentaire en sphères atomiques et en région interstitielle.....**29**

Fig. 11: les fenêtres d'énergie multiple.....**34**

Fig. 12: L'organigramme du code WIEN.....**36**

CHAPITRE-II

Fig. 1: 122-type structure des composés de type AM_2Pn_2 (Alcalino-Terreux/Terre rare : A—bleu, Métal de transition : M—rouge, Pnicture : Pn—jaune).....**40**

Fig. 2: Comparaison des structures cristallines de (a) $LaFeAsO_{1-x}Fx$, (b) $SrFe_2As_2$, **(c)** LiFeAs et (d) $Fe_{1+x}Te$. Chacune de ces structures contient un réseau carré d'atomes de Fe à haute température qui peut se déformer à basse température. Chaque atome de Fe est coordonné de manière tétraédrique par As (a, b, c) ou Te (d). En (b), le contour de la cellule unitaire déformée orthorhombiquement à basse température est montré, et les moments magnétiques ordonnés sur les atomes de Fe en dessous de la température d'ordre magnétique sont représentés par des flèches. En (d), les atomes de Fe(2) sont les atomes x supplémentaires de $Fe_{1+x}Te$, avec x~1–10%. Réimprimé de Physica C, 469, J.W. Lynn et P. Dai, p. 469 [21].....**42**

Fig. 3: Projection d'une couche M–X (M=métal; X= Pn, Ch) sur le plan *ab* des composés à base de Fe du type 1111- (par exemple, LaFeAsO), 111- (par exemple LiFeAs), 11- (par exemple FeSe) et 122 (par exemple $BaFe_2As_2$). La structure de la couche M–X est identique dans tous les cas, avec la composition M_2X_2 dans la maille élémentaire. La cellule élémentaire du plan basal des structures de type 11, 111 et 1111 est simplement décalée de (a/4, a/4) par rapport à la cellule de type 122. Les atomes X jaunes avec un gradient radial sont d'un côté de la couche M et d'un autre coté les atomes X avec des rayures diagonales. Cela place chaque atome M dans une coordination tétraédrique (généralement déformée) par X…….....**42**

Fig. 4: Susceptibilité magnétique anisotrope et résistivité électrique en fonction de la température T pour les monocristaux de $BaFe_2As_2$ [33]. La transition structurale et magnétique couplée à 138K est apparente dans les deux mesures.....**44**

Fig. 5: Diagrammes de phase : température T en fonction de la composition x de $CeFeAsO_{1-x}F_x$ polycristallin de type 1111 illustratif dopé aux électrons (Réf. [49]) et de Ba monocristallin $(Fe_{1-x}Co_x)_2As_2$ de type 122 dopé aux électrons [55]. Les régions des diagrammes de phase sont: tétragonale paramagnétique (régions à haute température) pour $T>T_S$, T_C; distorsion structurale orthorhombique entre les températures T_S et T_N (Fe), Ort; distorsion orthorhombique et ordre antiferromagnétique à longue portée se produisant ensemble (AFM, Ort); et supraconductivité (SC)…….....**45**

Fig. 6: La température de début de transition supraconductrice T_C par rapport à la température ambiante double l'angle *Pn–M–Pn* pour une variété de pnictures de métaux de transition en couches, où Pn=P, As et M est l'atome de métal de transition. Chaque point tracé représente un échantillon avec une T_C mesurée individuellement. Les flèches verticales pointant vers le bas indiquent que la supraconductivité n'est pas observée au-dessus de la température indiquée pour le composé respectif. La ligne verticale en pointillés indique les angles de liaison *Pn–M–Pn* égales double et quadruple de 109,47° pour un tétraèdre MPn_4 non déformé centré sur M……..…….....**48**

Fig. 7: Température de début de transition supraconductrice T_C en fonction de la distance (hauteur) entre la couche de métal de transition M et la couche de pnictogène Pn adjacente, où Pn=P ou As. Chaque point tracé représente un échantillon avec une T_C mesurée individuellementc. Les flèches verticales pointant vers le bas indiquent que la supraconductivité n'est pas observée au-dessus de la température indiquée pour le composé concerné…….....**50**

CHAPITRE-III

Fig. 1: Structure ACr_2Pn_2 composée de blocs alternés. (a) La distance entre les couches Cr-Pn (d_{Cr-Pn}) et Cr-Pn (hauteur *h*); les angles α et β sont représentés dans la structure de type 122-ACr_2Pn_2. (b) Structure magnétique colinéaire de l'antiferromagnétique carré formé par les ions Cr. L'interaction d'échange magnétique *dans le plan* NN (J_1), l'interaction d'échange *dans le plan* NNN (J_2) et l'interaction d'échange *hors plan* NN le long de l'interaction d'échange d'axe c (J_c) sont indiquées.....**59**

Fig. 2: L'évolution des (a) distances d_{Cr-Pn} et l'hauteur h; (b) Distances d_{Cr-Cr} et d_{Pn-Pn} et **(c)** angles (α et β) pour tous les composés ACr_2Pn_2…….....**62**

Fig. 2: L'évolution des (a) distances d_{Cr-Pn} et l'hauteur h; (b) Distances d_{Cr-Cr} et d_{Pn-Pn} et (c) angles (α et β) pour tous les composés ACr_2Pn_2.....**63**

Fig. 3: Structures magnétiques de type tétragonal $ThCr_2Si_2$. (a) ordre ferromagnétique; (b) ordre de type AFM-Stripe avec un couplage FM inter-couches; (c) ordre de type AFM-Néel avec un couplage inter-couches FM et (d) ordre de type AFM-Néel avec un couplage inter-couches AFM….....**65**

Fig. 4: Stabilité de phase magnétique de tous les Cr-pnictures.....**66**

Fig. 5: Structure de bandes le long de direction G_1-Γ-X-Z-G_1 pour l'antiferromagnétique $BaCr_2As_2$ et le non-magnétique KCr_2As_2.....**70**

Fig. 6: La surface de Fermi calculée. (a) La première zone Brillouin de structure tétragonale de type *122*. (b) Surface de Fermi 2D du composé $CsCr_2As_2$. (c) Surface de Fermi 2D du composé $BaCr_2As_2$. (d) l'intensité ARPES et la carte de distribution d'énergie momentum de $BaCr_2As_2$ [38]. (e-h) Surface de Fermi 3D des composés KCr_2As_2, $SrCr_2As_2$, KCr_2P_2 et $SrCr_2P_2$ respectivement…….....**71**

Fig. 7: Densités d'états partielles des orbitales Cr-*d* des composés $BaCr_2P_2$ and KCr_2P_2….....**73**

Fig. 8: Densités d'états partielles des orbitales P-*p* des composés $BaCr_2P_2$ and KCr_2P_2.....**74**

Fig. 9: Structures de bandes du caractère *d* le long de direction Γ-X-P-G_3-Z-Γ-G_1-N-Γ pour les systèmes Cr-122 à pression ambiante.....**76**

Fig. 10: La structure de bandes sous l'effet de la pression hydrostatique (0-15 GPa) – **(a)** le composé $BaFe_2As_2$, **(b)** le composé KFe_2As_2.....**77**

Fig. 11: La structure de bandes du composé $BaCr_2As_2$ sous l'effet de la pression hydrostatique (0-15 GPa).....**79**

Liste des tableaux

CHAPITRE-I

Tableau 1: Comparaison du système d'électrons en interaction dans un potentiel extérieur à un système équivalent d'électrons indépendant dans un potentiel effectif **18**

CHAPITRE-II

Tableau 1: Températures de début de transition supraconductrice T_C pour plusieurs composés à base de Fe.....**41**

CHAPITRE-III

Tableau 1: Détail de calcul DFT.....**60**

Tableau 2: Les paramètres structuraux calculés pour les composés ACr_2Pn_2 (A = Ba, Sr, Ca, Sc, K et Pn = As, P) avec la structure tétragonale (groupe d'espace I4/mmm) en utlisant l'approche GGA…….....**62**

Tableau 3: Valeurs des moments magnétiques de spin de l'ion Cr.....**67**

Tableau 4: Les interactions d'échange NN (J_1), NNN (J_2) et intercouche (J_c) obtenues à partir de notre calcul DFT et données en meV; Les températures AFM-Néel (T_N) sont données en Kelvin, en utilisant la méthode du champ moyen (MFA) (T_N^{MFA}) et la simulation de Monte Carlo classique (CMC) (T_N^{CMC})….....**68**

Table des matières

Introduction générale **01**
Références **05**
I. Simulation *ab-initio* et outils de calcul **08**
I.1. Introduction **08**
I.2. Résolution de l'équation de Schrödinger (procédure classique) **09**
I.2.1. Identification des différentes contributions présentes dans l'hamiltonien **09**
I.2.2. Approximation de Born-Oppenheimer **11**
I.2.3. Principe variationnel..... ..... **11**
I.3. Cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) **12**
I.3.1 La densité électronique..... ..... **12**
I.3.2 Premier théorème de Hohenberg-Kohn : E = E[ρ] **13**
I.3.3 Deuxième théorème de Hohenberg-Kohn : principe variationnel.....**16**
I.3.4 Equations de Kohn-Sham **16**
I.4. Traitement de l'échange et de la corrélation.....**21**
I.4.1 Justification de l'approche de Hohenberg et Kohn **22**
I.4.2 Trous d'échange et de corrélation **22**
I.4.3 L'Approximation de la Densité locale (LDA).....**23**
I.4.4 L'Approximation du gradient généralisé (GGA)..... **23**
I.5. La DFT+*U*..... **23**
I.6. La self –Consistance dans les calculs de la DFT **25**
I.7. La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) **27**
I.7.1 Introduction **27**
I.7.2. Caractéristiques générales de la méthode FLAPW..... **27**
I.7.3. Méthode des ondes planes augmentées (APW) **29**
I.7.4. Les bases de (FP-LAPW) **31**
I.7.5. Les rôles des énergies de linéarisation E_l..... **32**
I.7.6. Les fonctions radiales non relativistes **33**
I.8. Amélioration de la méthode (FP-LAPW) **33**
I.8.1. Les fenêtres d'énergies multiples ……..... **33**
I.8.2. Développement en orbitale locale..... **33**
I.9. Le code WIEN2*k* **35**

I.9.1. L'initialisation 35
I.9.2. Le calcul auto-cohérent (ou self-consistant) 35
Références 37
II. Généralités : Les pnictures 39
A. La famille des pnictures 39
B. Les composés de type 122 prototypes 39
C. Relation entre l'angle de liaison Pn–M–Pn et la température T_C 47
D. Relation entre la hauteur et la température T_C 49
Références 51
III. Résultats & discussions 57
III.1. Introduction 57
III.2. Structures cristallines et méthode de calcul 58
III. 3. Les propriétés structurales 61
III.4. Structure magnétique et le modèle de Heisenberg J_1-J_2-J_c 64
III.5. Structures de bande et surfaces de Fermi 69
III.6. Densités d'états 72
III.7. L'effet de la pression sur la structure électronique des systèmes Cr-122 et Fe-122 75
Références 80
Conclusions & perspectives 84

Introduction générale

Une mine d'informations peut être obtenue en regardant la structure d'un matériau. Bien qu'il existe de nombreux niveaux de structure, atomique ou macroscopique, de nombreuses propriétés physiques d'un matériau peuvent être directement liées à la disposition et aux types de liaisons qui composent ce matériau. Les principes physiques généraux nous aiderons à décrire la structure d'un matériau à travers sa structure périodique, leurs types de liaison et leurs diagrammes d'énergie potentielle. Ces informations seront utilisées ensuite pour examiner plus en détail les catégories de matériaux spécifiques: métaux, supraconducteurs, isolants topologiques, céramiques, polymères, composites et matériaux multifonctionnels. Plusieurs problématiques s'imposent à la compréhension de la physique des matériaux, et nous devons répondre à ces exigences en expliquant non seulement comment les éléments constitutifs d'un matériau peuvent avoir un impact significatif sur les propriétés physiques, mais également comment le matériau interagit avec son environnement et les autres matériaux qui l'entourent.

Les découvertes des composés solides complexes sont considérablement augmenté au cours des dix dernières années. Le potentiel offert par des propriétés et des phénomènes physiques et chimiques inhabituels et inattendus commence à se concrétiser dans un contexte de matériaux. Cet examen critique met en évidence quelques-uns des nombreux domaines dans lesquels les matériaux à base de pnictures ont un impact considérable. Une compréhension croissante des relations synthèse-structure-propriété dans les nitrures, les phosphures, les arséniures et les antimoniures en particulier a conduit à des progrès étonnants sur une très courte période et a fourni des informations qui se sont avérées transférables à d'autres domaines de la physique des matériaux et des solides.

Tirant leur nom du grec «pnigo», les pnictogènes et les pnictures comprennent respectivement les éléments du groupe 15 et leurs composés; terminologie approuvée par l'UICPA récemment qu'en 2005. [1, 2] La chimie à l'état solide des pnictides est bien plus ancienne et remonte à plus d'un siècle. La chimie des nitrures s'est épanouie depuis le début du XXe siècle sous la direction de pionniers tels que Juza, Jack, Marchand, Rabenau et d'autres. [3-6]

L'intérêt moderne pour les nitrures complexes (ternaires et supérieurs) a été développé depuis l'article fondateur de DiSalvo [7] et de nombreuses revues de haut niveau ont tracé les

progrès dans des domaines individuels de la physique et la chimie des nitrures qui sont devenus des domaines florissants. [8-17] Très récemment l'évolution de la physique et la chimie des pnictures les plus lourds, a été plus graduelle. L'activité de recherche sur les composés binaires remonte à plus de 100 ans, mais les travaux de Zintl et d'autres ont défini à bien des égards d'énormes portions de ce que nous entendons aujourd'hui par physique et chimie à l'état solide des éléments du groupe 15. [18-20] Avant l'apparition de l'intérêt des arséniures et des phosphures engendrés par la découverte de la supraconductivité à haute température dans les pnictures de Fer, les familles de composés complexes connus étaient relativement peu nombreuses et peu connues.

Les deux dernières décennies ont vu des changements spectaculaires dans le paysage de la recherche des composés solides des éléments du groupe 15. Une grande partie des efforts de recherche, initialement ceux de la recherche fondamentale en utilisant de nouvelles structures et propriétés des composés, ont été menés récemment par l'exploitation anticipée de phénomènes inattendus (par exemple, supraconductivité à haute température) et l'importance croissante du programme d'énergie et de durabilité au niveau international (par exemple, les applications de stockage et de conversion d'énergie telles que les batteries lithium-ion, le stockage de l'hydrogène, la thermoélectricité et la photo-catalyse pour la production d'hydrogène). Cette thèse de Doctorat considère la proposition de l'émergence rapide et la maturation des pnictures complexes comme nouveaux matériaux pour des applications prometteuses.

La découverte de la supraconductivité (SC) dans les composés LaFeAs(O, F) a ravivé l'intérêt des gens pour le Fer et les autres pnictures de métaux de transition. Parmi eux, la famille 122 (par exemple, (Ba, K)Fe_2As_2 [21]), qui cristallise dans la structure de type $ThCr_2Si_2$, a été intensément étudiée en raison de leur large gamme de dopages soit par des trous, soit par des électrons, et même par des éléments isovalents (par exemple, la substitution partielle de K par Ba, Co par Fe ou P par As peut transformer $BaFe_2As_2$ en supraconducteurs [21-23] **[1-3]**), ainsi que la croissance facile de monocristaux avec des tailles suffisantes pour diverses expériences. À l'exception de la substitution chimique, la supraconductivité SC peut également être obtenue en appliquant des pressions externes dans la plupart des pnictures de Fer non dopés [24, 25]. Si l'élément Ba est remplacé par des métaux de terres rares magnétiques, cette structure cristalline avec des couches empilées en alternance le long de

l'axe *c* constituera une plate-forme appropriée pour comprendre les interactions possibles et la physique approfondie de ces matériaux.

La Supraconductivité est également observée dans d'autres composés de type 122 formulés avec AT_2Pn_2 (A = alcalino-terreux ou terres rares; M = métaux de transition; Pn = P, As ou Sb) sans le Fer [26-45]. Il a été rapporté que ces composés de type 122 présentent une variété de phénomènes intéressants, tels que la SC [21], les fermions lourds [46], le comportement de Kondo densifié [47], coexistence de la SC et l'antiferromagnétisme (AFM)/ferromagnétisme (FM)/onde de densité de spin (SDW) ou onde de densité de charge (CDW) [21, 33, 48]. De plus, des études sur les pnictures à base de Fer indiquent que l'élément Fe n'a pas de moment magnétique, ce qui rend fascinant le rôle des métaux de transition dans les systèmes AM_2Pn_2. Bien que de nombreuses études aient été menées sur les pnictures à base de Fer de type 122, pour mieux comprendre la physique sous-jacente de la SC dans le système AM_2Pn_2, y compris le rôle des éléments de métal de transition et d'autres propriétés nouvelles, de nombreux efforts sur des composés avec diverses éléments de métaux de transition ont également été réalisés, tant du point de vue expérimental que théorique. Ici, nous essayons de donner une introduction simple aux matériaux AM_2Pn_2 sans l'élément de Fer. La supraconductivité peut également être observée dans les systèmes 122 sans la présence des couches de type Fe_2As_2, bien que les températures de transition soient en général beaucoup plus basses. Des exemples de tels systèmes comprennent $BaNi_2P_2$ (T_C≈3K), [49] $BaIr_2P_2$ (T_C≈2,1K) [50] et $LaRu_2P_2$ (T_C≈4,1K). [51]. Il est intéressant de noter que les travaux pionniers de Jeitschko et *al.* [51] sur les phosphures de ruthénium précèdent la mutation du supraconducteur pnictide d'environ deux décennies.

Ici, nous nous concentrons sur les composés ACr_2Pn_2 (A = Ca, Sr, Ba, K, Cs; Pn= P, As), qui cristallisent dans la structure tétragonale de type $ThCr_2Si_2$ jusqu'aux températures mesurées les plus basses et possèdent un ordre AFM itinérant de type G avec des températures de Néel élevées (580-590K) [52-56]. Les moments magnétiques de saturation sont d'environ 1,9 μ_B/Cr pour les composés étudiés, et alignés le long de l'axe *c* perpendiculaire au plan CrAs [53, 54].

Les mesures de diffraction des neutrons dépendant de la température ont montré que le moment magnétique et le rapport c/a saturent à presque la même température (en dessous de ~ 200 K pour $SrCr_2As_2$ ou ~ 300 K pour $BaCr_2As_2$), indiquant un effet possible de couplage

magnéto-structural [53, 54]. De plus, une transition de phase tétragonale à tétragonale effondrée induite par la pression. Pour le composé $BaCr_2As_2$, cette transition a été observée à environ 18,5 GPa [52]. En dehors de ces études expérimentales, il existe un certain nombre de calculs de la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) sur les structures magnétiques et électroniques de $BaCr_2As_2$ [52-54, 57, 58]. Cependant, à notre connaissance, très peu d'attention a été portée sur les composés ACr_2Pn_2. Par conséquent, pour explorer l'impact des ions du site A et les ions de site Pn, une étude théorique est effectuée sur cette série de composés.

Dans cette thèse de Doctorat, nous allons présenter une étude complète basée sur la DFT pour explorer les propriétés magnétiques et électroniques des composés ACr_2Pn_2. Dans ce qui suit, nous décrivons d'abord les méthodes de calcul et les détails de la structure cristalline. Une description détaillée de la famille des pnictures a été établie pour comprendre la physique de ces systèmes. Ensuite, nous discutons les structures électroniques de ces matériaux dans divers arrangements magnétiques et les différentes propriétés obtenues. De plus, l'effet des ions des sites *A* et *Pn* a été examiné et discuté. Enfin, une conclusion générale est donnée dans la dernière section.

Références

[1] L. Suchow, Inorg. Chem., **17**, 2041 (1978).

[2] G. S. Girolami, J. Chem. Educ., **86**, 1200 (2009).

[3] R. Juza, K. Langer and K. Von Benda, Angew. Chem., Int. Ed. Engl., **7**, 360 (1968).

[4] K. H. Jack, J. Mater. Sci., **11**, 1135 (1976).

[5] A. Rabenau, Solid State Ionics, **6**, 277 (1982).

[6] R. Marchand, F. Tessier, A. Le Sauze and N. Diot, Int. J. Inorg. Mater., **3**, 1143 (2001).

[7] F. J. DiSalvo, Science, **247**, 649 (1990).

[8] W. Schnick, Angew. Chem., Int. Ed. Engl., **32**, 806 (1993).

[9] W. Schnick and H. Huppertz, Chem.–Eur. J., **3**, 679 (1997).

[10] N. E. Brese and M. O'Keeffe, Struct. Bonding, **79**, 307 (1992).

[11] F. J. DiSalvo and S. J. Clarke, Curr. Opin. Solid State Mater. Sci., **1**, 241 (1996).

[12] D. H. Gregory, J. Chem. Soc., Dalton Trans., **259** (1999).

[13] R. Kniep, Pure Appl. Chem., **69**, 185 (1977).

[14] R. Niewa and H. Jacobs, Chem. Mater., **96**, 2053 (1996).

[15] A. Simon, Coord. Chem. Rev., **163**, 253 (1997).

[16] D. H. Gregory, Coord. Chem. Rev., **215**, 301 (2001).

[17] D. A. Headspith and M. G. Francesconi, Top. Catal., **52**, 1611 (2009).

[18] G. Brauer and E. Zintl, Z. Phys. Chem. (Leipzig), **37**, 323 (1937).

[19] H. F. Franzen, Prog. Solid State Chem., **12**, 1 (1978).

[20] F. Hulliger, Struct. Bonding, **4**, 83 (1968).

[21] M. Rotter, M. Tegel, D. Johrendt, Phys. Rev. Lett., **101**, 107006 (2008).

[22] A.S. Sefat, R. Jin, M.A. McGuire, B.C. Sales, D.J. Singh, D. Mandrus, Phys. Rev. Lett. **101**, 117004 (2008).

[23] S. Jiang, H. Xing, G. Xuan, J. Phys. Condens. Matter, **21**, 382203 (2009).

[24] K. Ishida, Y. Nakai, H.J. Hosono, J. Phys. Soc. Jpn., **78**, (2009).

[25] J. Paglione, R.L. Greene, Nat. Phys., **6**, 645–658 (2010).

[26] W. Jeitschko, R. Glaum, L.J. Boonk, Solid State Chem., **69**, 93–100 (1987).

[27] E.D. Bauer, F. Ronning, B.L. Scott, J.D. Thompson, Phys. Rev. B, **78**, 172504 (2008).

[28] F. Ronning, E.D. Bauer, T. Park, S.H. Baek, H. Sakai, J.D. Thompson, Phys. Rev. B, **79**, 134507 (2009).

[29] T. Mine, H. Yanagi, T. Kamiya, K. Kamihara, M. Hirano, H. Hosono, Solid State Commun., **147**, 111–113 (2008).

[30] F. Ronning, N.Kurita, E.D. Bauer, B.L. Scott, T. Park, T. Klimczuk, R. Movshovich, J.D. Thompson, J. Phys. Condens. Matter, **20**, 342203 (2008).

[31] D. Hirai, T. Takayama, R. Higashinaka, H. Aruga-Katori, H. Takagi, J. Phys. Soc. Jpn., **78**, 023706 (2009).

[32] N. Berry, C. Capan, G. Seyfarth, A.D. Bianchi, J. Ziller, Z. Fisk, Phys. Rev. B, **79**, 180502 (2009).

[33] K. Kudo, Y. Nishikubo, M. Nohara, J. Phys. Soc. Jpn., **79**, 123710 (2010).

[34] J.T. Han, J.S. Zhou, J.G. Cheng, J.B. Goodenough, J. Am. Chem. Soc., **132**, 908–909 (2010).

[35] D. Hirai, T. Takayama, D. Hashizumi, R. Higashinaka, A. Yamamoto, A.K. Hiroko, H. Takagi, Phys. C, **470**, S296–S297 (2010).

[36] W.B. Jiang, C.Y. Guo, Z.F. Weng, Y.F. Wang, Y.H. Chen, Y. Chen, M. Pang, T. Shang, X. Lu, H.Q. Yuan, J. Phys. Condens. Matter, **27**, 022202 (2015).

[37] V.K. Anand, H. Kim, M.A. Tanatar, R. Prozorov, D.C. Johnston, Phys. Rev. B, **87**, 224510 (2013).

[38] M. Imai, S. Emura, M. Nishio, Y. Matsushita, S. Ibuka, N. Eguchi, F. Ishikawa, Y. Yamada, T. Muranaka, J. Akimitsu, Supercond. Sci. Technol., **26**, 075001 (2013).

[39] M. Imai, S. Ibuka, N. Kikugawa, T. Terashima, S. Uji, T.Yajima, H. Kageyama, I. Hase, Phys. Rev. B, **91**, 014513(2015).

[40] S. Ganesanpotti, T. Yajima, K. Nakano, Y. Nozaki, T. Yamamoto, C. Tassel, Y. Kobayashi, H. Kageyama, J. Alloys Compd., **613**, 370–374 (2014).

[41] S. Ganesanpotti, T. Yajima, T. Tohyama, Z. Li, K. Nakano, Y. Nozaki, C. Tassel, Y. Kobayashi, H. Kageyama, J. Alloys Compd., **583**, 151–154 (2014).

[42] N. Kase, H. Suzuki, T. Tsukamoto, T. Nakano, N. Takeda, J. Phys. Soc. Jpn., **85**, 043701 (2016).

[43] R. Guo, B.J. Pan, J. Yu, B.B. Ruan, D.Y. Chen, X.C. Wang, Q.G. Mu, G.F. Chen, Z.A. Ren, Sci. Bull., **61**, 921–924 (2016).

[44] Q. Guo, J. Yu, B.B. Ruan, D.Y. Chen, X.C. Wang, Q.G. Mu, B.J. Pan, G.F. Chen, Z.A. Ren, Europhys. Lett., **113**, 17002 (2016).

[45] X.C. Wang, B.B. Ruan, J. Yu, B.J. Pan, Q.G. Mu, T. Liu, G.F. Chen, Z.A. Ren, Supercond. Sci. Technol., **30**, 035007 (2017).

[46] Y. Hiranaka, A. Nakamura, M. Hedo, T. Takeuchi, A. Mori, Y. Hirose, K. Mitamura, K. Sugiyama, M. Hagiwara, T. Nakama, et *al.* J. Phys. Soc. Jpn., **82**, 083708 (2013).

[47] C.M. Feng, Z. Ren, S.G. Xu, S. Jiang, Z.A. Xu, G.H. Cao, I. Nowik, I. Felner, K. Matsubayashi, Y. Uwatoko, Magnetic Phys. Rev. B, **82**, 094426 (2010).

[48] Z. Ren, Q. Tao, S. Jiang, C. Feng, C. Wang, J. Dai, G. Cao, Z. Xu, Phys. Rev. Lett., **102**, 137002 (2009).

[49] T. Mine, H. Yanagi, T. Kamiya, Y. Karnihara, M. Hirano and H. Hosono, Solid State Commun., **147**, 111 (2008).

[50] D. Hirai, T. Takayama, R. Higashinaka, H. Aruga-Katori and H. Takagi, J. Phys. Soc. Jpn., **78**, 023706 (2009).

[51] W. Jeitschko, R. Glaum and L. Boonk, J. Solid State Chem., **69**, 93 (1987).

[52] D. J. Singh, A. S. Sefat, M. A. McGuire, B. C. Sales, D. Mandrus, L. H. VanBebber, V. Keppens, Phys. Rev. B **79**, 094429 (2009).

[53] K. A. Filsinger, W. Schnelle, P. Adler, G. H. Fecher, M. Reehuis, A. Hoser, J.-U. Homann, P. Werner, M. Greenblatt, C. Felser, Phys. Rev. B **95**, 184414 (2017).

[54] P. Das, N. S. Sangeetha, G. R. Lindemann, T. W. Heitmann, A. Kreyssig, A. I. Goldman, R. J. McQueeney, D. C. Johnston, D. Vaknin, Phys. Rev. B **96**, 014411 (2017).

[55] M. Pfisterer, G. Nagorsen, Z. Naturforsch. **35b**, 703 (1980).

[56] M. Pfisterer, G. Nagorsen, Z. Naturforsch. **38b**, 811 (1983).

[57] M. Edelmann, G. Sangiovanni, M. Capone, L. de'Medici, Phys. Rev. B **95**, 205118(2017).

[58] J. F. Zeng, S. S. Qin, C. C. Le, J. P. Hu, Phys. Rev. B **96**, 174506 (2017).

I. Simulation ab-initio et outils de calcul

I.1. Introduction

La solution de l'équation de Schrödinger dans un système à plusieurs particules où siègent de fortes interactions entre électrons, n'est accessible qu'au prix de certaines approximations.

Au niveau des méthodes de premiers principes deux grandes écoles se rencontrent :

- ✓ Les méthodes Hartree-Fock (HF) et post-Hartree-Fock, communes aux chimistes.
- ✓ Les méthodes de la théorie de la fonctionnelle de la densité : Density Functional Theory (DFT), plus utilisées par les physiciens.

Leur objectif commun est de résoudre l'équation de Schrödinger sans introduire de paramètre ajusté à l'expérience, c'est-à-dire de déterminer l'énergie (E) et la fonction d'onde (Ψ) d'un système quantique décrit par l'équation $H\Psi = E\Psi$, où H est l'opérateur Hamiltonien, représentant l'énergie totale du système. Dans le présent chapitre, les effets relativistes seront négligés et par conséquent l'équation de Dirac ne sera pas présentée.

Dans les calculs de premiers principes, la quantité primordiale est l'énergie de l'état électronique fondamental pour un arrangement de géométrie donnée. Si nous pouvons obtenir une énergie totale de façon précise, alors d'autres propriétés pourront en être déduites.

La difficulté dans un calcul de premiers principes réside dans la forte interaction inter-électronique. Le déplacement d'un électron est corrélé à celui des autres électrons du système et pour cette raison, la fonction d'onde de l'état fondamental vrai ne pourra pas être exprimée comme un produit de fonctions d'onde d'électrons individuels. Cette dépendance de la fonction d'onde du système vis-à-vis des coordonnées de tous les électrons est à ce point complexe que seul le cas de l'atome d'hydrogène peut être traité de manière exacte.

Au cours de ce chapitre, nous allons discuter des différents niveaux d'approximation nécessaires à la résolution de l'équation de Schrödinger pour un système complexe. Ces approximations communes aux deux méthodes HF et DFT sont les suivantes : L'approximation adiabatique (Born-Oppenheimer) consiste en la séparation des mouvements nucléaires et électroniques. L'équivalence entre un système de particules en interaction et un système de particules indépendantes amène à faire l'approximation "orbitalaire", qui en Hartree-Fock se révèle à travers la décomposition de la fonction d'onde multiélectronique en un produit de fonctions spin-orbitales mono-électroniques, alors qu'en DFT c'est la densité

électronique du système qui est exprimée comme une somme des densités associées à chaque particule.

Voici quelques symboles utilisés dans ce manuscrit.

T : énergie cinétique	V : énergie potentielle
V : potentiel coulombien	
$\hat{T}$: opérateur cinétique	$\hat{V}$: opérateur potentiel
H : opérateur hamiltonien	
Ψ : fonction d'onde multiélectronique	φ_i : fonction d'onde mono-électronique
i et j : indice électronique	
α et β : indice nucléaire	
Z_α: charge nucléaire	
r : indique une distance ou une position	
ρ : densité électronique	

I.2. Résolution de l'équation de Schrödinger (procédure classique)

Comme nous venons de le mentionner, l'équation de Schrödinger permet de rendre compte du comportement de systèmes constitués de particules élémentaires (électrons et noyaux). En chimie, il sera possible d'étudier la structure atomique, la réactivité des molécules ou des solides selon les applications. Trois termes fondamentaux propres au système sont réunis dans cette équation : l'opérateur Hamiltonien, H, l'énergie, E, et la fonction d'onde, Ψ.

Il nous semble essentiel, dans un premier temps, de résumer les différentes étapes habituellement suivies lors de la résolution de cette équation pour un système constitué de M noyaux et de N électrons [1-3].

I.2.1. Identification des différentes contributions présentes dans l'Hamiltonien

L'opérateur H représente les différentes contributions à l'énergie totale du système. Soit un système constitué de N électrons (él) et de M noyaux (noy), l'opérateur Hamiltonien

sera tel que :

$$\hat{H} = \hat{T}_{él} + \hat{T}_{noy} + \hat{V}_{noy-él} + \hat{V}_{él-él} + \hat{V}_{noy-noy} \quad \textbf{(1.1)}$$

Soit

$$\hat{H} = -\frac{1}{2}\sum_{i=1}^{N}\nabla_{\alpha}^{2} - \frac{1}{2}\sum_{\alpha=1}^{M}\nabla_{\alpha}^{2} - \sum_{i=1}^{N}\sum_{\alpha=1}^{M}\frac{Z_{\alpha}}{r_{\alpha i}} + \sum_{\alpha=1}^{N}\sum_{j>i}^{N}\frac{1}{r_{ij}} + \sum_{\alpha=1}^{M}\sum_{\beta>\alpha}^{M}\frac{1}{r_{r\beta}} \quad \textbf{(1.2)}$$

Comme le montrent ces deux équations, cet opérateur peut être décomposé en deux contributions, cinétique et potentielle. La partie cinétique est constituée de deux termes, ($T_{él}$) pour les électrons et (T_{noy}) pour les noyaux. Au niveau des contributions à l'énergie potentielle, l'interaction électrostatique attractive entre les électrons et les noyaux ($V_{noy\text{-}él}$) est stabilisante, alors que les interactions électrostatiques entre électrons ($V_{él\text{-}él}$) et entre noyaux ($V_{noy\text{-}noy}$) sont répulsives et donc déstabilisantes. La cohésion d'une structure, sa réactivité et l'ensemble de ses propriétés découlent de la combinaison de chacun de ces termes. Une illustration est donnée sur la **Figure 1a**. Le système étudié est un réseau carré constitué de M = 9 noyaux (sphères noires) et de N électrons (filaments entrelacés). Les N électrons sont représentés par un filament car ils sont indissociables et indiscernables [3].

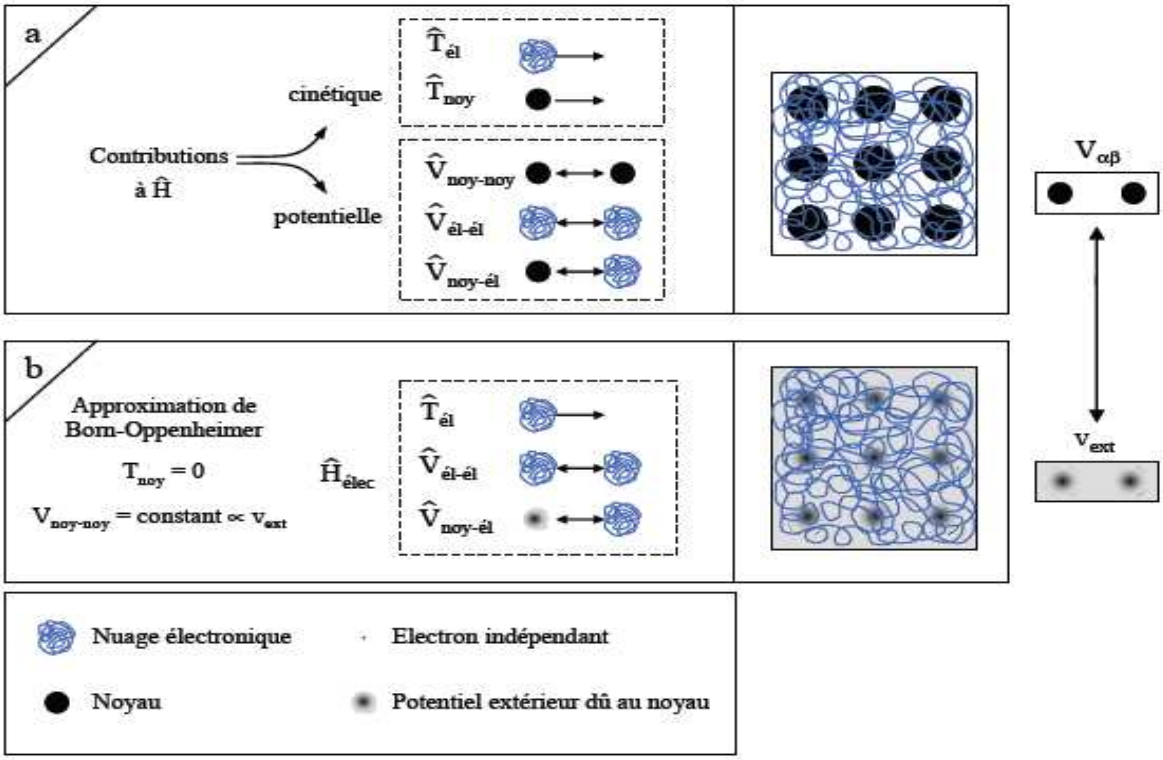


Figure 1. Passage d'un problème à (N noyaux + M électrons) à un problème à N électrons.

A ce stade l'opérateur Hamiltonien est dépendant de (N + M) particules en interaction, où un premier niveau d'approximation peut être atteint en considérant la différence de masse entre les électrons et les noyaux.

I.2.2. Approximation de Born-Oppenheimer

Cette approximation se base sur le fait que la masse d'un noyau quelconque est nettement supérieure à celle de l'électron. Pour cette raison, le mouvement des noyaux par rapport aux électrons peut être négligé, c'est-à-dire que les noyaux seront considérés comme figés. Dans ce contexte, l'énergie cinétique des noyaux est nulle ($T_{noy} = 0$) et l'énergie coulombienne ($V_{noy\text{-}noy}$) due à la répulsion entre noyaux devient une constante **(Figure 1b)**. A ce stade, nous passons d'un problème pour lequel il nous fallait résoudre l'équation de Schrödinger d'un système à N électrons + M noyaux, à la résolution de l'équation de Schrödinger pour un système à N électrons ressentant le potentiel des noyaux (potentiel extérieur, $V_{ext} \propto V_{noy\text{-}noy}$). L'Hamiltonien ne contient alors que des contributions de types mono-électronique ($T_{él}$ et $V_{noy\text{-}él}$) et bi-électronique ($V_{él\text{-}él}$) :

$$\hat{H}^{élec} = \hat{T}_{él} + \hat{V}_{noy\text{-}él} + \hat{V}_{él\text{-}él} \qquad \textbf{(1.3)}$$

Soit

$$\hat{H}^{élec} = -\frac{1}{2}\sum_{i=1}^{N} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^{N} \sum_{\alpha=1}^{M} \frac{Z_\alpha}{r_{\alpha i}} + \sum_{i=1}^{N} \sum_{j>i}^{N} \frac{1}{r_{ij}} \qquad \textbf{(1.4)}$$

Il est à noter que les deux représentations N électrons en interaction + M noyaux et N électrons en interaction avec le potentiel extérieur sont équivalentes d'un point de vue formel.

I.2.3. Principe variationnel

Il nous faut maintenant résoudre l'équation de Schrödinger pour $\hat{H}$élec, de sorte à déterminer l'énergie (Eélec) et la fonction d'onde (Ψélec) propres au système. Or, en pratique, il n'est pas possible d'accéder de manière exacte à ces quantités. Au contraire, la fonction d'onde du système à l'état fondamental (Ψfond) peut être obtenue en recherchant l'énergie correspondante (Efond) qui obéit à un principe variationnel. Autrement dit, dans le cas où la fonction d'onde (Ψtest) n'est pas celle de l'état fondamental, il lui correspondra une énergie (Etest) supérieure à celle de l'état fondamental (Efond). La stratégie pour accéder à l'énergie

de l'état fondamental et à sa fonction d'onde se résume donc à minimiser la fonctionnelle E[Ψ] pour des fonctions d'onde à N électrons [2].

Soit un système défini par un nombre d'électrons (N), des positions (Rα) et des charges nucléaires (Zα), nous pourrons construire l'Hamiltonien correspondant, et de ce fait accéder à la fonction d'onde (Ψfond) et à l'énergie (Efond) fondamentales propres à ce système.

$$\{N, Z\alpha, R\alpha\} \Rightarrow \hat{H} \Rightarrow \Psi fond \Rightarrow Efond \text{ (et les autres propriétés).}$$

I.3. Cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

Alors que les méthodes Hartree-Fock conduisent à exprimer l'énergie du système comme une fonctionnelle de sa fonction d'onde (Ψ), pour les méthodes DFT l'énergie est une fonctionnelle de la densité électronique du système (ρ). Un des grands attraits des méthodes DFT est de résoudre l'équation de Schrödinger en ne faisant intervenir que l'observable ρ définie dans l'espace physique R^3, au lieu de le faire dans l'espace de configuration à 3N variables, dans lequel est définie la fonction d'onde (Hartree-Fock). Toutefois cette possibilité de se soustraire au problème à N corps par l'usage de la densité électronique s'effondre lorsqu'il faut donner une expression analytique de l'énergie comme fonctionnelle de la densité. Avant d'aborder les fondements de la théorie de la fonctionnelle de la densité, il nous paraît essentiel de définir la quantité centrale de cette théorie, la densité électronique (ρ).

I.3.1. La densité électronique

Au cours de l'identification des différentes contributions à l'Hamiltonien, nous avons défini les électrons comme étant des particules indissociables et indiscernables. En effet, un électron ne peut être localisée en tant que particule individuelle, par contre sa probabilité de présence dans un élément de volume peut être estimée et correspond à la densité électronique (ρ). Les électrons doivent donc être considérés dans leur aspect collectif (nuage électronique) et la densité électronique permet de connaître les régions de l'espace où les électrons séjournent le plus souvent. Dans l'exemple du réseau carré, nous pouvons voir sur la **Figure 2b** que l'image de la structure atomique est reproduite au niveau de la densité électronique. En effet, les électrons sont essentiellement localisés au voisinage des noyaux.

La densité électronique $\rho(\mathbf{r})$ est une fonction positive dépendant uniquement des 3 coordonnées (*x, y, z*) de l'espace. Cette quantité s'annule à l'infini et vaut N lorsqu'elle est intégrée sur tout l'espace.

$$\rho(r \longrightarrow \infty) = 0 \qquad \textbf{(1.5)}$$

$$\int \rho(r)dr = N \qquad \textbf{(1.6)}$$

Pour résumer, nous pouvons dire que la densité électronique, à la différence de la fonction d'onde, est une observable. De plus, comme nous venons de l'indiquer, ρ(**r**) est définie dans l'espace physique à 3 dimensions alors que Ψ est définie dans l'espace de configuration à 3N dimensions. Finalement, il peut être remarqué que ρ(**r**) semble contenir assez d'information pour décrire le système **(**Figure 2b**),** tandis que Ψ dispose de beaucoup plus d'informations dont certaines ne sont pas nécessaires dans la description de la liaison chimique [2].

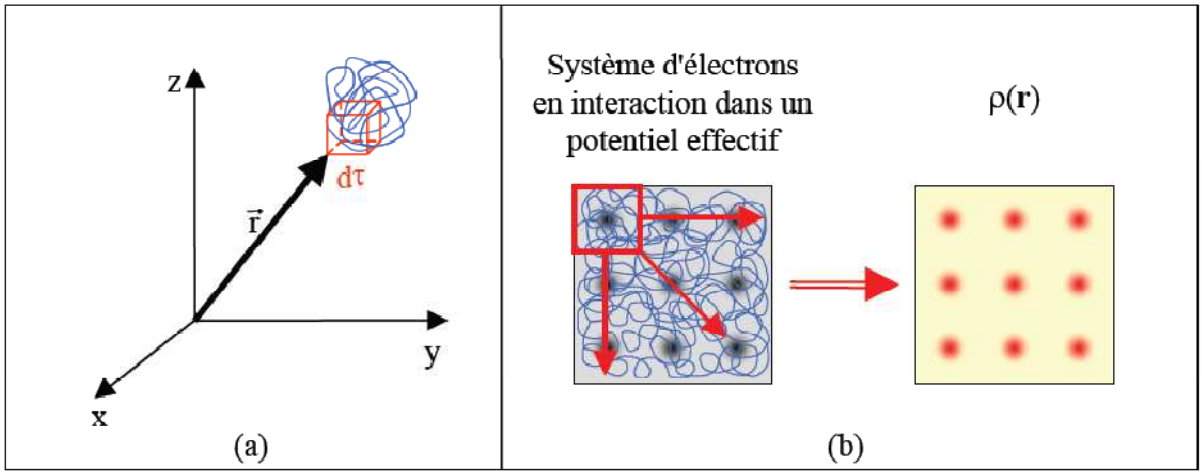


Figure 2. Définition de la densité électronique (représentation schématique)

L'ensemble de ces arguments semble indiquer que la densité électronique suffit à la détermination complète des propriétés d'un système atomique et c'est pour cette raison que plusieurs tentatives de mise en place d'un formalisme quantique basé sur cette quantité ont été proposées. Mais c'est à Hohenberg et Kohn que nous devons la proposition d'un formalisme exact (exempt de toute approximation) énoncé sous forme de deux théorèmes.

I.3.2. Premier théorème de Hohenberg-Kohn : E = E[ρ]

Rappelons que pour un système électronique décrit par l'Hamiltonien $H_{élec}$ (équation **1.3**), l'énergie et la fonction d'onde de l'état fondamental sont déterminées par la minimisation de la fonctionnelle E[Ψ]. Pour un système à N électrons, le potentiel externe Vext(**r**) fixe est l'Hamiltonien $H_{élec}$. Ceci signifie que si nous connaissons le nombre d'électrons N du système ainsi que le potentiel externe V_{ext}(**r**), alors nous pouvons déterminer de façon unique

l'Hamiltonien et donc accéder à l'énergie et à la fonction d'onde de l'état fondamental [2, 4, 5]. Le potentiel extérieur reflète donc parfaitement les différentes caractéristiques d'un composé.

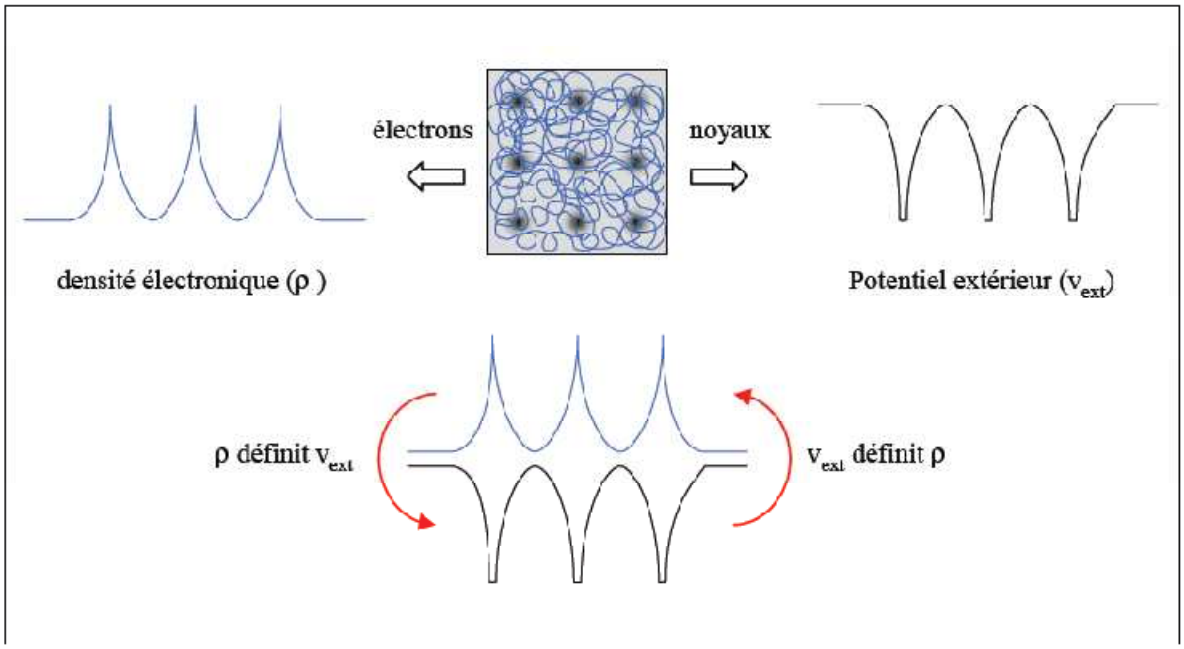


Figure 3. Premier théorème de Hohenberg et Kohn.

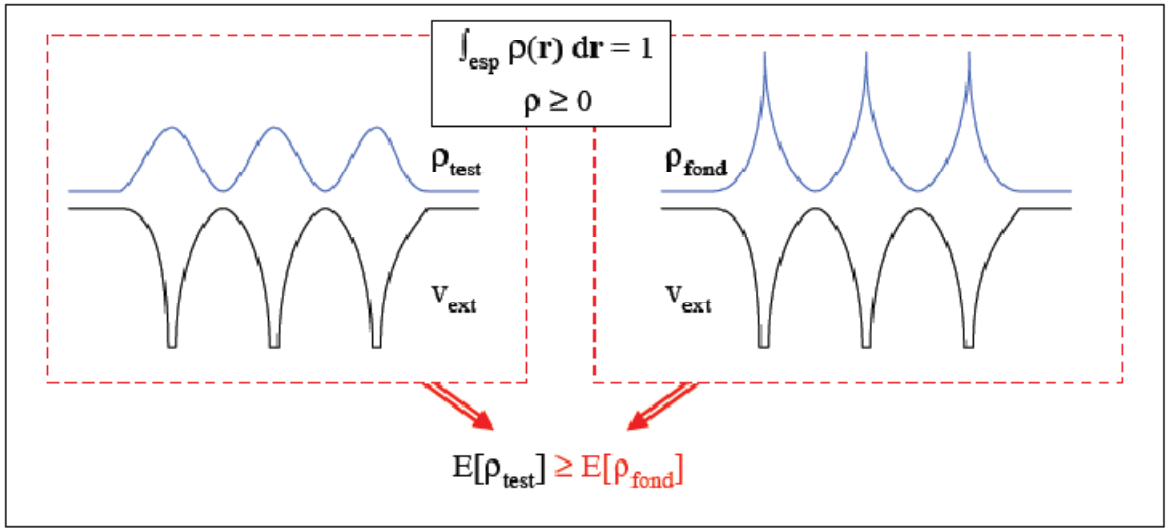


Figure 4. Second théorème de Hohenberg et Kohn.

Qu'en est-il à présent si nous considérons le point de vue électronique? La **Figure 3** montre ces deux façons d'envisager un système atomique, ou bien à travers les noyaux via le potentiel extérieur, ou bien à travers son nuage électronique via la densité électronique. Il apparaît très clairement une étroite relation entre ces deux quantités, l'une semblant être l'image de l'autre.

Le premier théorème de Hohenberg et Kohn, consiste à donner une justification théorique à l'idée qu'à une densité électronique donnée correspond un potentiel extérieur unique. Le potentiel $V_{ext}(\mathbf{r})$ est en effet déterminé, à une constante près, par la densité électronique $\rho(\mathbf{r})$. Puisque ρ fixe le nombre d'électrons, il s'ensuit que la densité électronique $\rho(\mathbf{r})$ détermine également de façon unique la fonction d'onde et toutes les propriétés électroniques du système. Si nous reprenons le cheminement que nous avons suivi précédemment lorsque nous avons exposé le principe variationnel, nous pouvons y ajouter la densité électronique (ρ) comme variable de départ définissant le nombre d'électrons (N) et le potentiel extérieur (Zα et Rα).

$$\rho \Rightarrow \{N, Z\alpha, R\alpha\} \Rightarrow \hat{H} \Rightarrow \Psi_{fond} \Rightarrow E_{fond} \text{ (et les autres propriétés)}$$

L'énergie totale du système est donc une fonctionnelle de la densité $\rho(\mathbf{r})$, $E = E[\rho(\mathbf{r})]$, que nous pouvons réécrire en séparant les parties dépendantes du système (N, V_{ext}) de celles qui ne le sont pas.

$$E[\rho(r) = T_{él}[\rho(r)] + V_{él-él}[\rho(r)] + V_{noy-él}[\rho(r)] \quad \textbf{(1.7)}$$

$$= F_{Hk}[\rho(r)] + \int \rho(r)\, V^{ext}(r) dr \quad \textbf{(1.8)}$$

$$et\ F_{HK}[\rho(r)] = T_{él}[\rho(r)] + V_{él-él}[\rho(\boldsymbol{r})] \quad \textbf{(1.9)}$$

Les termes indépendants du système sont alors regroupés au sein d'une fonctionnelle dite de Hohenberg-Kohn (F_{HK}). Cette nouvelle fonctionnelle contient Tél[ρ], l'énergie cinétique électronique et Vél-él[ρ], l'énergie potentielle due à l'interaction entre électrons. Les expressions explicites de ces deux fonctionnelles ne sont pas connues, par contre nous pouvons extraire de $V_{él-él}$ la partie classique, énergie de Hartree $(V^{cla}_{él-él}[\rho])$

$$(V^{cla}_{él-él}[\rho(r) = \frac{1}{2}\int \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r\text{-}r'|} dr dr' \quad \textbf{(1.10)}$$

I.3.3. Deuxième théorème de Hohenberg-Kohn : principe variationnel

Nous venons d'établir que la densité de l'état fondamental est en principe suffisante pour obtenir toutes les propriétés intéressantes d'un système électronique. Seulement, comment pouvons-nous être sûrs qu'une densité donnée est celle de l'état fondamental recherché ? Hohenberg et Kohn répondent à cette question à travers leur second théorème que nous pouvons énoncer de la façon suivante : l'énergie $E[\rho_{test}]$, associée à toute densité d'essai, satisfaisant les conditions limites nécessaires $\rho_{test}(\mathbf{r}) \geq 0$ et $\int \rho_{test}(\mathbf{r})\, d\mathbf{r} = N$ et associée à un potentiel extérieur V_{ext}, est supérieure ou égale à l'énergie associée à la densité électronique de l'état fondamental, $E[\rho_{fond}]$ (**Figure 4**) [4]. 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, $E[\Psi]$. Or, d'après le premier théorème, une densité d'essai définit son propre hamiltonien et de même sa propre fonction d'onde d'essai. De là, nous pouvons avoir une correspondance entre le principe variationnel dans sa version fonction d'onde et dans sa version densité électronique telle que :

$$\Psi_{test}|\hat{H}|\Psi_{test} = E[\rho_{test}] \geq E[\rho_{fond}] =< \Psi_{fond}|\hat{H}|\ \Psi_{fond} > \qquad \textbf{(1.11)}$$

En résumé : premièrement, toutes les propriétés d'un système défini par un potentiel externe Vext peuvent être déterminées à partir de la densité électronique de l'état fondamental. Deuxièmement, l'énergie du système $E[\rho]$ atteint sa valeur minimale si et seulement si la densité électronique est celle de l'état fondamental. L'utilisation de cette recette variationnelle se limite à la recherche de l'énergie de l'état fondamental. Pour être plus précis, ce raisonnement est limité à l'état fondamental pour une symétrie donnée.

I.3.4. Equations de Kohn-Sham :

Les deux théorèmes de Hohenberg et Kohn offrent donc un cadre théorique permettant d'envisager la résolution de l'équation de Schrödinger via la densité électronique comme variable principale. L'énergie totale d'un système de N électrons interagissant est donc fonctionnelle de la densité et la recherche de l'énergie de l'état fondamental peut être réalisée de manière itérative en se basant sur une loi variationnelle.

Système réel (interaction)	Système fictif (sans interaction)
Fonction d'onde (Ψ) à N électrons	N fonctions (φ□) d'onde à un "électron"
$\rho(r) = \int \lvert\Psi\rvert^2 dr \dots dr_N$	$\rho(r) \sum_{i=1}^{N} \lvert\varphi_i(r)\rvert^2$
$T_{él}[\rho(r)] = ?$	$T_{él}^{ind}[\rho(r)] = \sum_{i=1}^{N} \left\langle \varphi_i \middle\vert -\frac{\nabla^2}{2} \middle\vert \varphi_i \right\rangle$ $T_{él}^{ind}[\rho(r)] = ?$
$V_{él-él}[\rho(r)] = ?$	$V_{él-él}^{cla}[\rho(r)] = \frac{1}{2}\int \frac{\rho(r)\rho(r')}{\lvert r-r'\rvert} dr dr'$ $V_{él-él}^{ncla}[\rho(\boldsymbol{r})] = ?$
$F_{HK}[\rho(r)] = T_{él}[\rho(r)] + V_{él-él}[\rho(r)]$	$F_{HK} T_{él}^{ind}[\rho(r)] + V_{él-él}^{cla}[\rho(r)] + E_{XC}[\rho(r)]$
$E[\rho(r) = F_{HK}[\rho(r) + \int \rho(r) V^{ext}(r) dr$	$\mathrm{E}[\rho(\boldsymbol{r})] = T_{él}^{ind}[\rho(r)] + \int \rho(r)\, V^{eff}[\rho(r)] dr$ $V^{eff}[\rho(r)] = V^{ext}(r) + \int \frac{\rho(r')}{\lvert r-r'\rvert} dr$ $+ V_{XC}[\rho(r)]$

Tableau 1. Comparaison du système d'électrons en interaction dans un potentiel extérieur à un système équivalent d'électrons indépendant dans un potentiel effectif.

Au cours de ces différents traitements de l'énergie totale du système nous avons donc introduit une nouvelle fonctionnelle, dite universelle du fait qu'elle ne dépend pas du système électronique, FHK, la fonctionnelle de Hohenberg et Kohn. Comme nous l'avons vu précédemment, cette fonctionnelle regroupe deux termes (Tél et Vél-él) eux-mêmes fonctionnelles de la densité. Seulement leur expression analytique pour le système de N électrons interagissant est inconnue.

Kohn et Sham ont envisagé ce problème sous un autre angle [6]. De la même manière que l'expression exacte de l'énergie potentielle classique est connue (énergie de Hartree), ils ont pensé qu'il était primordial d'avoir une expression aussi précise que possible pour le terme énergie cinétique. Pour ce faire, ils ont introduit la notion d'un système fictif d'électrons sans

interaction de même densité ρ(**r**) que le système d'électrons en interaction. En se basant sur ce système de référence, il est alors possible de donner une expression exacte à l'énergie cinétique d'un système de N "électrons" non interagissant comme une fonctionnelle de la densité ρ(**r**). Cette correspondance entre systèmes d'électrons en interaction et sans interaction a en réalité de nombreuses conséquences (**Tableau 1**) [3] :

- Passage d'une description basée sur une fonction d'onde à N électrons (Ψ) à N fonctions d'ondes à N « électrons » (φ_i) ;
- Détermination de la densité électronique à travers la sommation des $|\phi i|^2$ sur tous les états occupés au lieu de considérer l'intégrale de $|\Psi|^2$ sur toutes les variables de l'espace exceptée une définie par **r** ;
- L'énergie cinétique ($T_{éle}$) et l'énergie potentielle ($V_{él\text{-}él}$) des N électrons en interaction sont toutes deux scindées en deux parties que nous pouvons dénommer classique et non classique **(Figure5)**. 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, a été regroupé dans une quantité appelée énergie d'échange et corrélation, E_{XC}. Une manière de définir cette nouvelle fonctionnelle et de dire qu'elle contient tout ce qui n'est pas connu de manière exacte.

$$E_{XC} = \left(T_{él} - T_{él}^{ind}\right) + \left(V_{él-él} - V_{él-él}^{cla}\right) = T_{él}^{dep} + V_{él-él}^{ncl} \qquad \textbf{(1.12)}$$

- Ce terme d'échange et corrélation se retrouve au niveau de l'expression de la fonctionnelle universelle de Hohenberg et Kohn (FHK). Nous passons d'une expression pour laquelle nous ne connaissions pas la forme mathématique des deux fonctionnelles $T_{él}[\rho]$ et $V_{él\text{-}él}[\rho]$ à une expression où les fonctionnelles $T_{él}^{ind}[\rho]$ et $V_{él-él}^{cla}[\rho]$ sont connues et où le terme E_{xc} représente ce qui n'est pas connu, c'est-à-dire l'énergie d'échange et corrélation. Ce terme correspond précisément à ce qui nécessitera des approximations. Kohn et Sham à travers cette approche ont donc transféré ce qui n'est pas connu dans le terme le plus petit, De ce fait, l'erreur commise sera faite sur une petite contribution à l'énergie totale du système ;

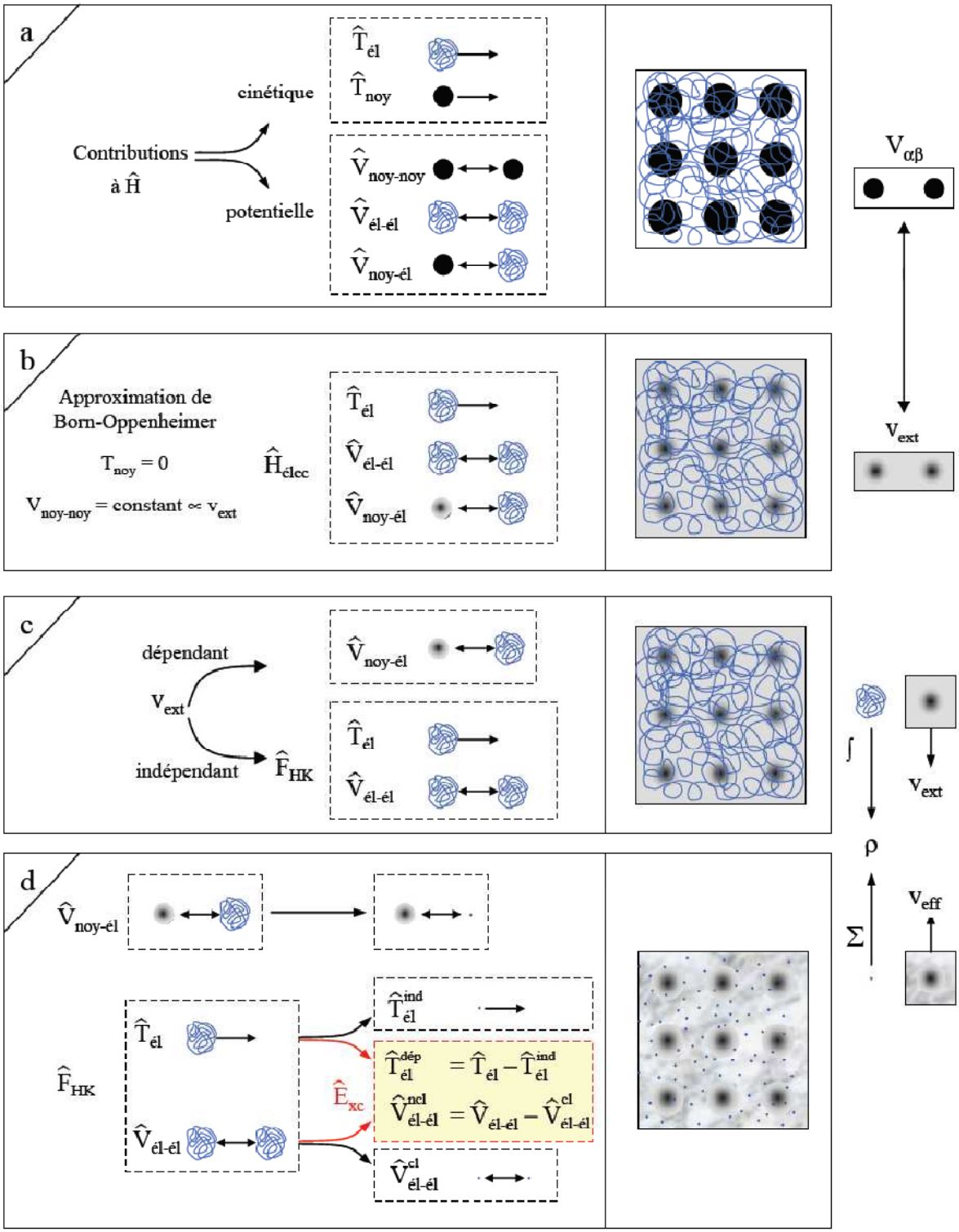


Figure 5. Passage d'un problème à N électrons en interaction à un problème à N électrons indépendants.

- L'énergie totale du système passe alors d'une somme de contributions indépendantes (FHK) et dépendantes du potentiel externe (V_{ext}), à la somme de l'énergie cinétique des particules indépendantes ($T_{él}$) avec un terme dépendant d'un potentiel effectif ;
- Ce potentiel effectif (V_{eff}) contient le potentiel externe (V_{ext}), la contribution classique à l'énergie potentielle des particules sans interaction et le potentiel d'échange et corrélation (V_{xc}) défini comme :

$$V_{XC} = \frac{\delta E_X}{\delta \rho} \quad \textbf{(1.13)}$$

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 "monoélectroniques". Cela nous amène à réécrire le problème sous la forme de trois équations interdépendantes, les équations de Kohn et Sham [7] :

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

$$\rho(r) \longmapsto V^{eff}[\rho(r)] = V^{ext}(r) + \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|}\, dr + V_{ext}[\rho(r)] \quad \textbf{(1.14)}$$

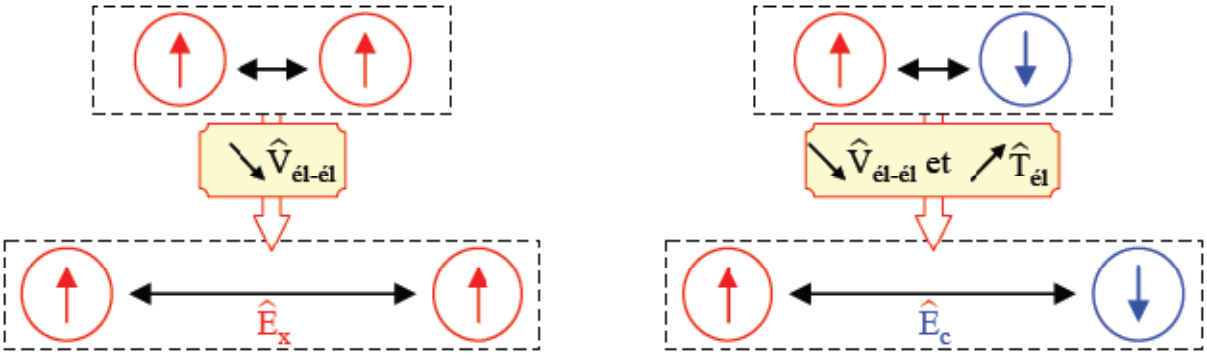
La seconde utilise ce potentiel effectif dans les N équations de Schrödinger mono-électroniques dans le but d'obtenir les φ_i.

$$V_{eff}(r) \longmapsto \left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + V^{eff}(r)\right] \varphi_i(r) = \varepsilon_i \varphi_i(r) \quad \textbf{(1.15)}$$

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

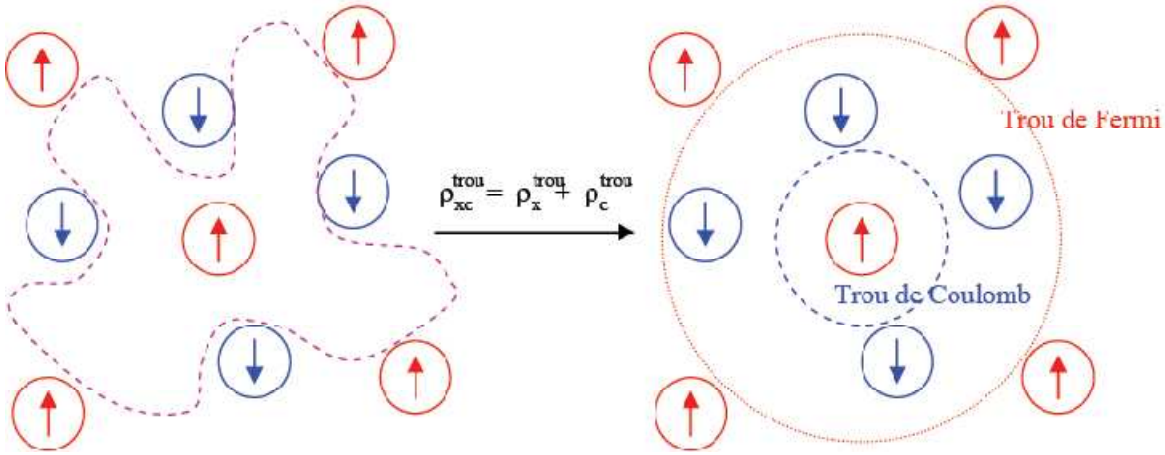
$$\varphi_i(r) \longmapsto \rho(r) = \sum_{i=1}^{N} |\varphi_i(r)|^2 \quad \textbf{(1.16)}$$

Ces trois équations du fait de leur interdépendance doivent être résolues de manière autocohérente.



(a) (b)

Figure 6. Représentation schématique de l'effet de l'échange (a) et de la corrélation (b).



(a) (b)

Figure 7. Forme du trou d'échange et corrélation (a) et son approximation locale (b).

I.4. Traitement de l'échange et de la corrélation

La théorie de la fonctionnelle de la densité appliquée dans le cadre de l'approche orbitalaire de Kohn et Sham demeure exacte dans son formalisme. Progressivement la partie inconnue dans la fonctionnelle $E[\rho]$ a été réduite à une fonctionnelle universelle $F_{HK}[\rho]$ et finalement à une énergie d'échange et corrélation $E_{XC}[\rho]$. A ce stade, il est nécessaire d'approcher l'expression de cette fonctionnelle d'échange et corrélation, de sorte qu'elle offre une description aussi précise que possible du système.

I.4.1. Justification de l'approche de Hohenberg et Kohn

L'énergie d'échange et corrélation regroupe donc les termes cinétiques et électrostatiques non-classiques ($T_{él}^{dep}$ et $V_{él-él}^{ncl}$). Par non-classique, il faut entendre la considération des corrélations entre les mouvements des électrons du fait de leur nature quantique. En effet, les électrons en tant que fermions (spin demi-entier) ont un comportement collectif régi par deux grands principes. D'une part, deux électrons de même état de spin ne peuvent se trouver dans une même région de l'espace : principe d'exclusion de Pauli (les électrons de même spin se repoussent). D'autre part, deux électrons de moment de spin opposés peuvent s'apparier et donc occuper la même région de l'espace. Ces interactions inter-électroniques d'ordre purement quantiques, car gouvernées par le spin, doivent être prises en compte dans E_{XC}.

La partie échange rend compte du gain en énergie coulombienne dû au respect du principe de Pauli (exclusion entre deux électrons de même spin), tandis que la corrélation correspond au juste équilibre entre le gain en énergie coulombienne et le coût en énergie cinétique lorsque deux électrons d'état de spin différents sont séparés [8].

Le choix de Kohn et Sham est des plus judicieux, car comme l'illustre la **Figure 7** l'approximation est faite sur la plus petite contribution à l'énergie totale. Dans le cas présent il ne figure que l'échange dont l'effet est dominant dans E_{XC} ($E_C \approx 10\ \% E_X$) [9].

I.4.2 Trous d'échange et de corrélation

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 (**Figure 7a**) [10]. Le trou d'échange et corrélation peut être subdivisé en 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 dans notre vue de l'esprit **(Figure7b)**.

I.4.3 L'Approximation de la Densité locale (LDA)

L'approximation la plus répandue pour calculer le terme d'échange et corrélation est la *Local Density Approximation*, ou LDA. Cette approximation fait l'hypothèse que la densité fluctue assez lentement. Elle remplace donc le potentiel d'échange et corrélation en chaque point de l'espace par celui d'un gaz uniforme d'électrons qui interagissent. Le gaz d'électrons est pris de la même densité que la densité au point calculé. Ceci permet d'en donner une expression exacte en interpolant des calculs Monte-Carlo. Ceci a été fait au début des années 80 [11]. La LDA est souvent une approximation efficace, même quand la densité fluctue de manière non négligeable. Cependant, elle a certains désavantages, comme une sous-estimation systématique de l'énergie de cohésion des solides et des paramètres de maille [12, 13]. 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 Vaals sont en jeu.

I.4.4. L'Approximation du gradient généralisé (GGA)

La manière la plus naturelle d'améliorer la LDA est de tenir compte de l'inhomogénéité de la densité électronique en introduisant dans l'énergie d'échange et corrélation des termes dépendant du gradient de la densité. La GGA (generalized gradient approximation) [14] permet d'introduire une combinaison entre les termes locaux et des termes dépendant du gradient. Elle 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 [15, 16].

I.5. La DFT+*U*

La DFT conventionnelle donne des résultats incorrects pour les systèmes comportant de fortes corrélations électroniques. Ainsi, pour certains matériaux, dont le caractère isolant est connu, la DFT prédit des liaisons métalliques ou de faibles gaps [17]. Le problème est du à l'utilisation de fonctionnelles d'échange-corrélation conduisant à une mauvaise estimation de la corrélation électronique [18]. C'est principalement le cas pour des matériaux contenant des ions à couches *d* ou *f* incomplètes, tels que les éléments de terres rares ou les oxydes de métaux de transition. Les électrons *d* et *f* sont localises sur chaque atome de métal et les termes d'énergie coulombienne et d'échange interatomique associes 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. Ainsi, les calculs

DFT conventionnels ne délocalisent pas correctement les électrons en vue de réduire l'énergie de répulsion, ce qui donne à un isolant un caractère métallique.

Pour résoudre ce problème, on utilise des méthodes qui représentent avec précision les énergies d'auto-interaction, en particulier celles qui proviennent des électrons dans les états localises [19-23]. Parmi ces méthodes, la méthode DFT+U [24, 25] donne de bons résultats à la fois pour l'énergie de cohésion, la largeur de bande interdite (gap) et le moment magnétique. Dans cette méthode, les interactions entre électrons dans des états localises sur le même centre atomique sont traitées de la même façon que dans la méthode Hartree-Fock, le reste étant traité par la DFT.

$$E^{DFT+U}[\rho,\{n_{Ilm\sigma}\}] = E^{DFT}[\rho] + E^{on-site}[\{n_{Ilm\sigma}\}] - E^{dc}[\{N_{Il\sigma}\}] \qquad \textbf{(1.17)}$$

Ici, E^{DFT+U}est l'énergie totale du système, E^{DFT}est l'énergie du système donne par la DFT (basée sur la densité électronique ρ),$E^{on-site}$ 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 σ. Les nombres d'occupation $n_{Ilm\sigma}$ sont obtenus par projection des orbitales DFT de Kohn-Sham pour le système total en un ensemble de ces orbitales localisées. La valeur $N_{Il\sigma}$ qui entre en compte dans E^{dc} correspond au nombre total d'électrons pour un spin et un moment angulaire donnés qui sont localisés sur I, i, e, $N_{Il\sigma} = \sum_m n_{Ilm\sigma}$.

Evaluer l'énergie avec l'équation **(1.17)** requiert des expressions pour $E^{on-site}$etE^{dc} Plusieurs expressions ont été proposées dans la littérature [26, 27]. Nous n'insisterons que sur l'approche invariante d'un point de vue rotationnel proposée par Dudarev [27], qui sera désignée comme seule méthode DFT+U pour la suite des calculs. Elle conduit à la fonctionnelle d'énergie totale suivante :

$$E^{DFT+U}[\rho,\{n_{Ilm\sigma}\}] = E^{DFT}[\rho] + \sum_{I,l,m,\sigma} \frac{(U_{Il}-J_{Il})}{2} (n_{Ilm\sigma} - n^2_{Ilm\sigma}) \qquad \textbf{(1.18)}$$

Ou $E^{DFT}[\rho]$ correspond à l'énergie DFT obtenue en utilisant la densité électronique totale et incluant 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 de sur délocaliser ces états électroniques et amène à une description améliorée de la structure électronique. En particulier, les énergies des états localisés vont être déplacées de leurs valeurs DFT de sorte que la largeur de bande interdite est agrandie, ce qui confère un caractère plus isolant au système.

Le paramètre U_{Il} décrit le surcout énergétique pour placer un électron supplémentaire sur le site I

$$U = E(d^{n=1}) + E(d^{n-1}) - 2E(d^{n}) \qquad \textbf{(1.19)}$$

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

L'application de l'équation **(1.18)** nécessite le choix des paramètres U_{Il} et J_{Il}. Ces valeurs ne sont pas connues a priori et dépendent du système considère. Elles peuvent être déterminées en utilisant deux approches :

- soit elles sont déduites à partir de calculs Hartree-Fock (méthode *ab initio*) [28];
- soit à partir d'une étude de l'influence de ces paramètres sur différentes propriétés (paramètres de maille, gap, moment magnétique) ; on choisit de façon empirique une valeur de U qui correspond au meilleur compromis pour la prédiction des propriétés étudiées [29, 30].

La méthode empirique sera utilisée par la suite car elle est plus simple à mettre en œuvre et, bien qu'elle ne s'appuie pas sur des bases théoriques très élaborées, elle donne des résultats équivalents à la méthode ab initio.

I.6. La self –Consistance dans les calculs de la DFT :

La résolution des équations de KS se fait alors d'une manière itérative en utilisant un cycle d'itérations auto-cohérent illustré par l'organigramme de la figure (1). On commence par injecter la densité de charge initiale ρ_{ent} pour diagonaliser l'équation séculaire : (H- ε iS)=0, ensuite, la nouvelle densité de charge ρ_{sort} est construite avec les vecteurs propres de l'équation séculaire en utilisant la densité de charge totale qui peut être obtenue par une sommation sur toutes les orbitales occupées.

Si les calculs ne concordent pas, on mélange les deux densités de charge $\rho_{ent} et \rho_{sort}$ de la manière suivante :

$$\rho_{ent}^{i=1} = (1-\alpha)\rho_{ent}^{i} + \alpha\rho_{sort}^{i} \qquad \textbf{(1.19)}$$

i représente la i^{eme} itération et α un paramètre de mixage Ainsi la procédure itérative peut être poursuivie jusqu'à ce que la convergence soit réalisée.

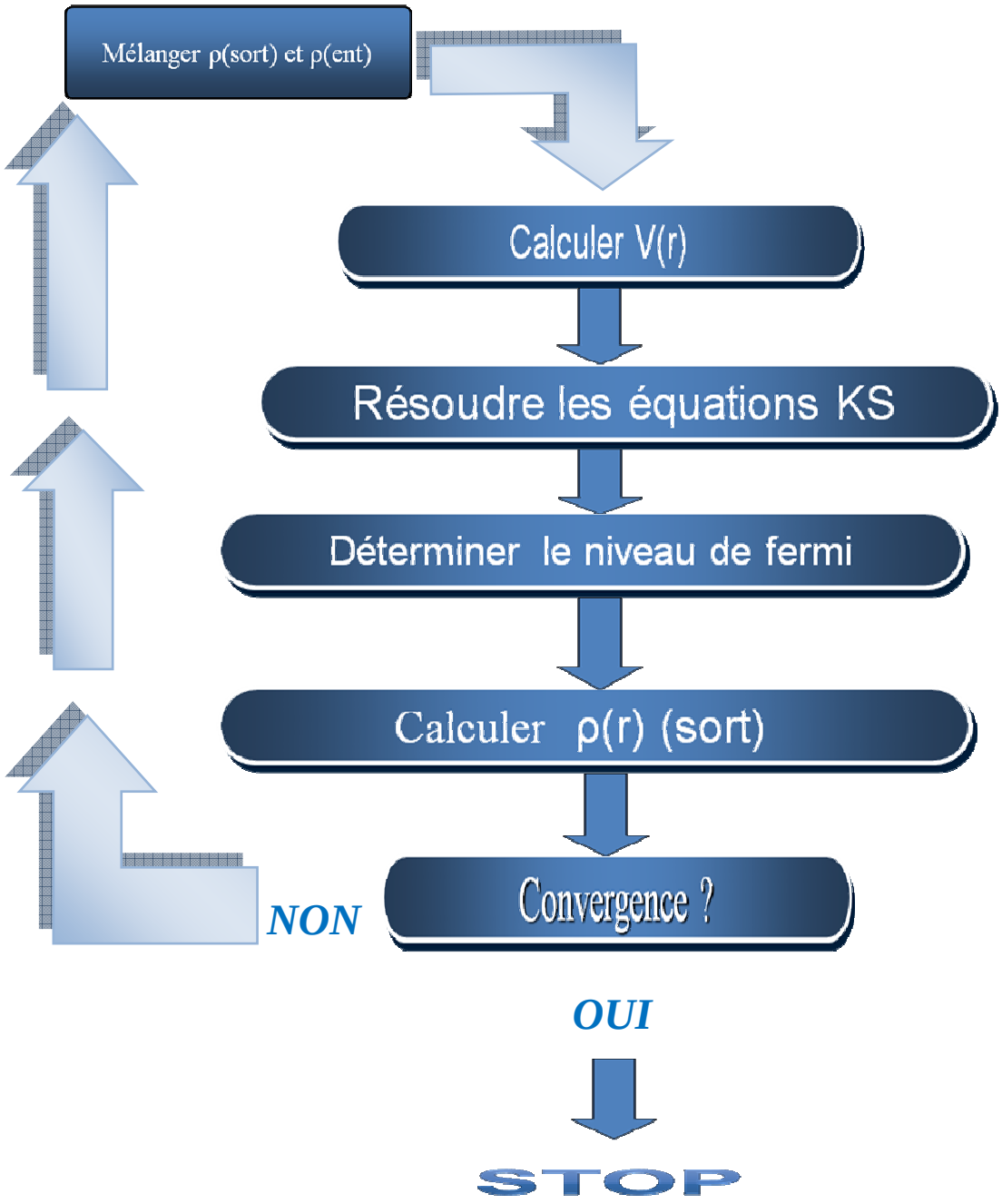


Figure 8. Le cycle self-consistant de la densité fonctionnelle

I.7. La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW)

I.7.1. Introduction

Plusieurs méthodes de calcul de structure électronique existent. Leur point commun est la résolution des trois équations de Kohn et Sham de façon auto-cohérente. Leurs spécificités respectives se situent au niveau de la façon de représenter le potentiel, la densité électronique et surtout les orbitales mono-électroniques de Kohn et Sham. Les effets relativistes au niveau des électrons peuvent être pris en compte au niveau du terme énergie cinétique des électrons indépendants. La périodicité ou non du composé peut être considérée. La forme du potentiel peut être plus ou moins précise, allant de la considération de pseudo-potentiels, à des potentiels de type Muffin-tin entre autres. Différents niveaux d'approximations pour le potentiel d'échange et corrélation peuvent être disponibles. Des calculs tenant compte de l'état de spin des électrons peuvent être réalisés. Finalement, la base utilisée pour représenter les orbitales de Kohn et Sham peut être très variée. Elle peut être constitué de fonctions localisées ou non, mais également entièrement numérique. Dans ce dernier cas, les fonctions d'ondes ne sont pas construites à partir d'une base, mais elles sont définies sur une grille numérique.

La base est essentielle, en ce sens qu'elle conditionne le champ d'investigation aussi bien du point de vue des systèmes étudiés que de leurs propriétés. De manière générale, une méthode est définie par sa base. A titre d'exemple, les trois méthodes utilisées sont LMTO, FLAPW et PW/PP. Le premier sigle signifie orbitales de type Muffin-tin linéarisées (Linear Muffin-tin Type Orbital), le second indique que le potentiel est complet et que la base est constituée d'ondes planes augmentées linéarisées (Full-potential Linearized Augmented Plane Waves), et le dernier sigle signifie que les fonctions de bases sont des ondes planes et que des pseudo-potentiels sont utilisés (Plane Waes / Pseudo Potentiel).

I.7.2. Caractéristiques générales de la méthode FLAPW

Cette méthode trouve ses origines dans les travaux de Slater [31]. La méthode APW (Augmented Plane Waves) est issue du constat suivant : la solution de l'équation de Schrödinger pour un potentiel constant est une onde plane, tandis que pour un potentiel sphérique c'est une fonction radiale. Une façon de décrire un potentiel cristallin de type Muffin-tin (**Figure 8**) est donc de diviser l'espace en deux régions : une première région (I) constituée de sphères centrées sur chaque site atomique dans lesquelles les fonctions d'ondes seront basées sur des fonctions radiales ; une seconde région (II), dite interstitielle, se situant

entre les atomes et pour laquelle les fonctions de bases seront des ondes planes. Dans cette approche, les fonctions de distribution radiales utilisées pour construire la base sont exactes seulement pour l'énergie de la bande considérée (énergie de pivot). Toute la difficulté de ce type de méthode est que cette fonction a une dépendance non linéaire vis-à-vis de l'énergie. Il est donc nécessaire de déterminer cette énergie de façon précise pour chaque bande avant de pouvoir résoudre l'équation séculaire, qui permet de déterminer les énergies des orbitales de Kohn et Sham.

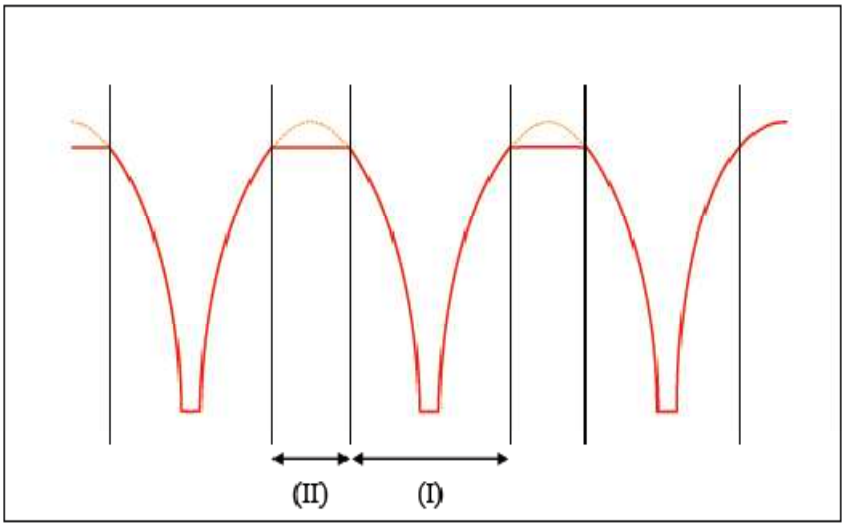


Figure 9. Approximation de la forme du potentiel (Muffin-tin).

Une solution pour pallier à ce manque de degré de liberté variationnel a été proposée par Andersen, basée sur l'utilisation de fonctions de base linéarisées [32]. L'idée est de rajouter dans la construction de la base la dérivée première de ces fonctions par rapport à l'énergie, afin de construire une base d'orbitales indépendante au premier ordre vis-à-vis de l'énergie. Leur dépendance non linéaire vis-à-vis de l'énergie étant négligée, les fonctions de base ne sont plus adéquates loin de l'énergie de pivot (quelques dizaines d'eV au dessus de EF). En conséquence, après avoir définies les énergies de linéarisation (au centre de gravité des bandes occupées), il est possible de résoudre l'équation de Kohn et Sham à travers une seule diagonalisation.

Dans le cas de la méthode FLAPW, la base est constituée d'un jeu d'ondes planes (I) augmentées par des fonctions radiales multipliées par des harmoniques sphériques (Ylm) linéarisées (II). Cette méthode dans sa version potentiel complet va au-delà de l'approximation Muffin-tin : le potentiel n'est pas contraint à être sphérique dans les sphères et

constant entre elles. Ces méthodes dites à potentiel complet sont d'une très grande précision pour le calcul de l'énergie totale. FLAPW est donc une méthode qui a le double avantage d'offrir une description complète du potentiel ainsi que des électrons. Elle sera donc une méthode de choix dès que les propriétés visées feront intervenir les électrons de cœur (spectroscopie d'absorption X [33], Mössbauer, …) et dès que la précision sur l'énergie devra être extrême.

I.7.3. Méthode des ondes planes augmentées (APW)

Slater considère que l'espace est devisé en deux types de régions **(**Figure 10**)**: région de coeur et région interstitielle ; La région prés du noyau a un potentiel et une fonction d'onde similaire à ceux d'un atome isolé (alors, le potentiel varie fortement). Cette région est limitée par une sphère atomique (S) de rayon r_0 et le potentiel possède la symétrie sphérique. Dans la région interstitielle les fonctions d'ondes sont planes et le potentiel est constant. Donc la fonction d'onde s'écrit sous la forme :

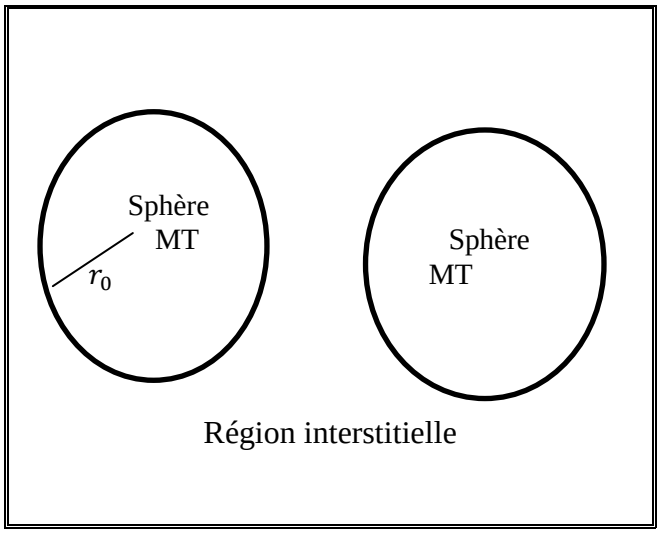


Figure 10 : Schéma de la répartition de la maille élémentaire en sphères atomiques et en région interstitielle.

$$\phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r > r_0 \\ \sum_{lm} A_{lm}\, U_l(r) Y_{lm}(r) & r < r_0 \end{cases} \qquad \textbf{(1.20)}$$

Ω : Volume de la maille unitaire. C_G : Coefficients de développement.

Y_{lm} : Les harmoniques sphériques

Et $U_l(r)$: la solution régulière de l'équation suivante :

$$\left(\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l\right) rU_l(r) = 0 \qquad (\mathbf{1.21})$$

Où E_l : paramètre d'énergie.

$V(r)$: Le composant sphérique du potentiel dans la sphère.

Les fonctions radiales sont définies par l'équation précédente, sont orthogonales à tout état propre du cœur, mais cette orthogonalité disparaît sur la limite de la sphère [31]. Comme le montre l'équation suivante :

$$(E_1 - E_2) rU_1U_2 = U_2 \frac{d^2U_1}{dr^2} - U_1 \frac{d^2rU_2}{dr^2} \qquad (\mathbf{1.21})$$

$U_1 et\ U_2$: sont sont les solutions radiales pour ces énergies $E_1 et\ E_2$ respectivement.

Slater a fait un choix particulier pour les fonctions d'ondes, il montre que les ondes planes sont les solutions de l'équation de Schrödinger dans un potentiel constant. Tandis que, les fonctions radiales sont la solution dans le cas du potentiel sphérique. Donc, il prouve que E_l est égale à la valeur propre *E*.

Cette approximation est très bonne pour les matériaux à structure cubique à faces centrées, et de moins en moins satisfaisante avec la diminution de symétrie du matériau.

Pour assurer la continuité de la fonction $\phi(r)$ à la surface de la sphère MT, les coefficients A_{lm} doivent être développés en fonction des coefficients C_G des ondes planes existantes dans les régions interstitielles. Ainsi, après quelques calculs algébriques, nous trouvons que :

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^l}{\Omega^{1/2} U_l(r_l)} \sum_G C_G J_l(|K+G|r_0) Y_{lm}^*(K+G) \qquad (\mathbf{1.22})$$

J_l : la fonction de Bessel.

Où l'origine est prise au centre de la sphère et r est son rayon, Ainsi les A_{lm} sont complètement déterminés par les coefficients des ondes planes, et le paramètre d'énergie E_l sont des coefficients vibrationnelles dans la méthode (APW).

Les fonctions d'ondes se comportent comme des ondes planes dans la région interstitielle, et elles augmentent dans la région de cœur et se comportent comme des fonctions radiales.

Pour l'énergie E_l. Les fonctions APW_s sont des solutions de l'équation de Schrödinger, avec E_l est égale à la bande d'énergie indicée par G. ceci signifiait que les bandes d'énergie ne peuvent pas obtenues par une simple diagonalisation, et ceci implique de traiter le déterminant séculaire comme une fonction de l'énergie.

La fonction $U_l(r)$qui apparaît dans l'équation $(\mathbf{1.21})$ est dépendante deE_l , et peut devenir nulle à la surface de la sphère MT, cela conduit à la séparation entre les fonctions radiales et les ondes planes. Pour résoudre ce problème, plusieurs modifications ont étés apportés sur la méthode APW. Parmi ces dernières, on cite le travail d'Anderson [34], ainsi que celui de Koelling et Abrman. La modification consiste à représenter la fonction d'onde ϕ_r à l'intérieur de la sphère par une combinaison linéaire des fonctions radiales $U_l(r)$de leurs dérivées $\dot{U}_l(r)$ par rapport à l'énergie.

I.7.4. Les bases de (FP-LAPW)

Pour un cristal, l'espace est divisé en deux régions : la première région est la sphère de Muffin-tin, et la deuxième, c'est l'espace restant qui représente la région interstitielle. La fonction de base de la méthode (FP-LAPW) possède des ondes planes dans la région interstitielle et harmoniques sphériques dans les sphères.

Les fonctions de base à l'intérieur de la sphère sont des combinaisons linéaires des fonctions radiales $U_l(r)Y_{lm}(r)$ et leurs dérivés $\dot{U}_l(r)Y_{lm}(r)$ par rapport à l'énergie.
Les fonctions U_l sont définies comme dans la méthode (APW) et la fonction $\dot{U}_l(r)Y_{lm}(r)$ doit satisfaire la condition suivante :

$$\left(\frac{d^2}{dr^2}+\frac{l(l+1)}{r^2}+V(r)-E_l\right)r\dot{U}_l(r)=rU_l(r) \qquad (\mathbf{1.22})$$

La fonction d'onde s'écrit comme suite :

$$\phi(\vec{r})=\begin{cases}\dfrac{1}{\Omega^{½}}\displaystyle\sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r>r_0\\ \displaystyle\sum_{lm}[A_{lm}\,U_l(r)+B_{lm}\dot{U}_{lm}(r)]Y_{lm}(r) & r<r_0\end{cases} \qquad (\mathbf{1.24})$$

Où :

A_{lm}: sont des coefficients correspondant à la fonction U_l.

$B_{lm:}$ sont des coefficients correspondant à la fonction $\dot{U}_l$

Les fonctions (FP-LAPW) sont des ondes planes uniquement dans les zones interstitielles comme dans la méthode APW. Les fonctions radiales peuvent être développées au voisinage

de E_l comme suit :

$$U_l(E,r) = U_l(E,r) + (E - E_l)\dot{U}_l(E,r) + O[(E - E_l)^2] \qquad (\mathbf{1.25})$$

Avec $O[(E - E_l)^2]$ dénote l'erreur quadratique commise.

La méthode (FP-LAPW) entraîne une erreur sur les fonctions d'ondes de l'ordre $O(E - E_l)^2$ de et une autre sur l'énergie de bande de l'ordre $O(E - E_l)^4$. Nous pouvons obtenir toutes les bandes de valence dans une grande région d'énergie par un seul E_l. Dans le cas le l'impossibilité, on divise la fenêtre énergétique au deux parties.

I.7.5. Les rôles des énergies de linéarisation E_l

Nous avons cité déjà au-dessus que les erreurs commises dans la fonction d'onde (la densité de charge) sont l'ordre de $O(E - E_l)^2$ et dans les bandes d'énergie de l'ordre de $O(E - E_l)^4$, ce qui indique qu'il faut choisir un paramètre E_l près du central de la bande où on veut obtenir un bon résultat, et on peut optimiser le choix du paramètre E_l en calculant l'énergie totale du système pour plusieurs valeurs de E_l et en sélectionnant l'ensemble qui donne l'énergie la plus inférieure. Malheureusement, quand ces stratégies marchent bien dans plusieurs cas, elles échouent misérablement dans plusieurs d'autres.

La raison de cet échec est décrite dans la présence de haute couche et l'étendue de l'état du cœur (seulement connu comme état de semi-cœur) dans plusieurs éléments en particulier : métal alcalin, les terre rares, récemment les métaux de transitions.

Comme mentionné, les fonctions augmentées $U_l(r)Y_{lm}(r)$ et $\dot{U}_l(r)Y_{lm}(r)$ sont orthogonales à chaque état du cœur, cette condition n'est jamais satisfaite exactement excepté pour le cas où les états du cœur ne posséderaient pas le même$l$.

Les effets de cette orthogonalité inexacte aux états du cœur dans la méthode (FP-LAPW) sont sensibles aux choix de E_l . Le cas le plus critique, là où il y a un chevauchement entre les bases (FP-LAPW) et les états du cœur, ce qui introduit de faux états du cœur dans le spectre d'énergie, ces états sont connus sous le nom de bandes fantômes.

Ces derniers sont facilement identifiés, elles ont une très petite dispersion et sont hautement localisées dans la sphère, et ont un caractère de l'état de cœur. Pour éliminer les bandes fantômes du spectre, on peut mettre le paramètre d'énergie E_l égale à l'énergie de l'état du cœur.

I.7.6. Les fonctions radiales non relativistes

Dans le cas non relativiste, les fonctions radiales $U_l$sont des solutions de l'équation de Schrödinger avec un potentiel sphérique et une énergie fixe E_l l'équation **(1.21)**, et la dérivée par rapport à l'énergie $\dot{U}_l$ l'équation $(\mathbf{1.23})$.

L'orthogonalité de $U_l(r)$ et $\dot{U}_l$ est donné :

$$\int_0^{R_\alpha} r^2 U_l^2(r) dr = 1 \qquad (\mathbf{1.26})$$

Avec le choix de la norme $\|\dot{U}_l\|$ permet l'indication de rang pour le quel la linéarisation de l'énergie sera une bonne approximation. En particulier, les erreurs sur l'énergie de linéarisation sont acceptables selon Anderson.

$$\|\dot{U}_l\| . |E_l - E| \leq 1 \qquad (\mathbf{1.27})$$

Si un tel choix n'est pas possible, plusieurs options sont disponibles :

1) On divise les rangs d'énergie dans les fenêtres, et chacune de ces fenêtres est traité séparément.
2) On utilise un développement sous la forme d'orbitales locales (ceci est effectivement la méthode quadratique).$
3) On réduit la taille de la sphère. Donc, on réduit la norme de la dérivée.

I.8. Amélioration de la méthode (FP-LAPW)

L'énergie de linéarisation U_l est d'une grande importante dans la méthode (FPLAPW). Puisque, au voisinage de U_l, on peut calculer l'énergie de bande à une précision très acceptable. Cependant, dans les états semi-cœur, il est utile d'utiliser l'une des deux moyens : l'usage de fenêtres d'énergie multiples, ou le développement en orbitales locales.

I.8.1. Les fenêtres d'énergies multiples

La technique la plus utilisée pour traiter le problème du semi-coeur est celle qui consiste à diviser le spectre énergétique en fenêtres dont chacune correspond à une énergie E_l. Cette procédure de traitement est illustrée dans la **Figure 10**.

Dans ce traitement par le moyen de fenêtres, une séparation est faite entre l'état de valence et celui de semi-cœur où un ensemble de E_l est choisi pour chaque fenêtre pour traiter les états correspondants. Ceci revient à effectuer deux calculs par la méthode FP-LAPW, indépendants, mais toujours avec le même potentiel.

La méthode FP-LAPW est basée sur le fait que les fonctions $U_l(r)$ et $\dot{U}_l(r)$ sont orthogonales à n'importe quel état propre du cœur et, en particulier, à ceux situés à la surface de la sphère. Cependant, les états de semi-cœur satisfont souvent à cette condition, sauf s'il y a la présence de bandes « fantômes » entre l'état de semi-cœur et celui de valence.

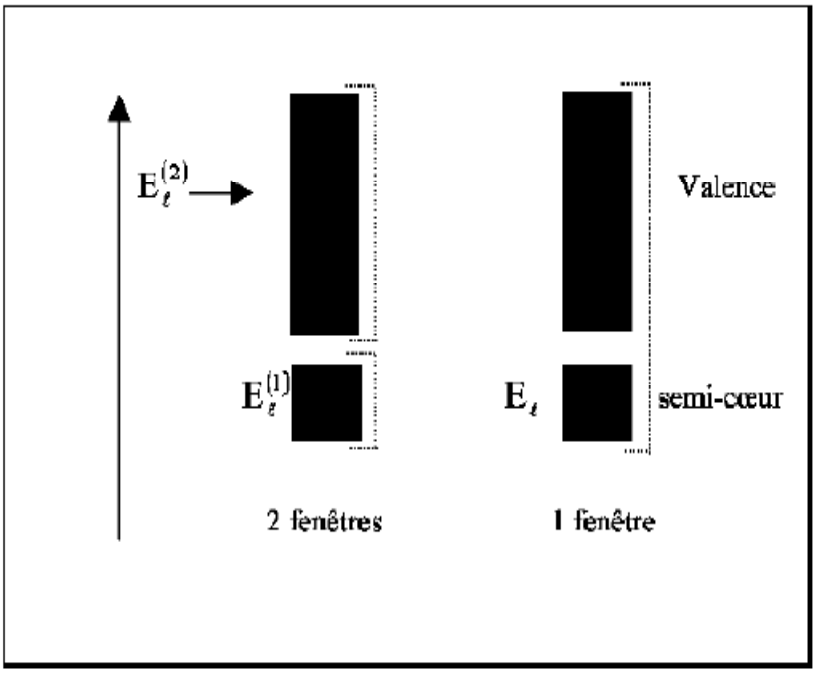


Figure 11 : Les fenêtres d'énergie multiple

I.8.2. Développement en orbital local

Dans cette technique, on traite tous les états énergétiques avec une seule fenêtre d'énergie. Tekeda [35], Perta [36], Smrka [37], Shaughnessy [38] et Singh [39] proposent une combinaison linéaire de deux fonctions radiales. Les dérivés de ces fonctions par rapport à l'énergie sont égaux, mais les énergies de linéarisation correspondantes sont différentes. La fonction propre a la forme suivante :

$$\phi_{lm} = \left[A_{lm}U_l(r, E_{1,l}) + B_{lm}\dot{U}_l(r, E_{1,l}) + C_{lm}U_l(r, E_{2,l})\right]Y_{lm}(r) \qquad (\mathbf{1.27})$$

Où C_{lm} : sont ses coefficients possédant la même nature de coefficients A_{lm} et B_{lm}

I.9. Le code WIEN2*k*

Dans ce travail, nous avons utilisé la méthode FP-LAPW, Cette méthode est implémentée dans le code Wien2k [40]. Un ensemble de programmes élaborés par Blaha, Schwarz et leurs collaborateurs [41]. Il existe plusieurs versions du code WIEN dont le Wien2*k* [42], est une version améliorée du Wien97 [43], Ce code est constitué de plusieurs "petits" programmes indépendants reliés par des 'C-SHELL SCRIPTS' qu'on décrit ci-dessous :

I.9.1. L'initialisation :

NN : liste les distances entre proches voisins jusqu'à un certain ordre spécifié à partir du rayon de coupure Rmt qu'on propose (Rmt = 2 u.a). Cette procédure aide à la détermination du rayon des sphères atomiques qui ne doivent pas être jointives (le non chevauchement des sphères).

LSTART : permet de générer les densités atomiques, et de déterminer la façon ce dont les différentes orbitales atomiques sont traitées dans le calcul de la structure de bande.

SYMMETRY : Il génère les opérations de symétrie du groupe spatial, détermine le groupe ponctuel des sites atomiques individuels, génère l'expansion LM pour les harmoniques du réseau contrôlé par le rayon de coupure R_{mt}. K_{max} (en général 6 et 9) et détermine les matrices de rotation locale.

KGEN : génère le nombre de points K dans la zone de Brillouin.

DSTART : génère une densité initiale à partir de toutes les densités atomiques déjà générées par LSTART.

I.9.2. Le calcul auto-cohérent (ou self-consistant) :

Ce calcul est initié et se répète jusqu'à la convergence (densité quasiment constante d'une itération à l'autre). Ce cycle est constitué des différentes étapes suivantes.

LAPW0 : génère le potentiel à partir de la densité.

LAPW1 : calcule la bande de valence (valeurs propres et vecteurs propres).

LAPW2 : compte les densités de valence à partir valeurs propres.

LCORE : compte les états de cœur et les densités.

MIXER : mixe toutes les densités.

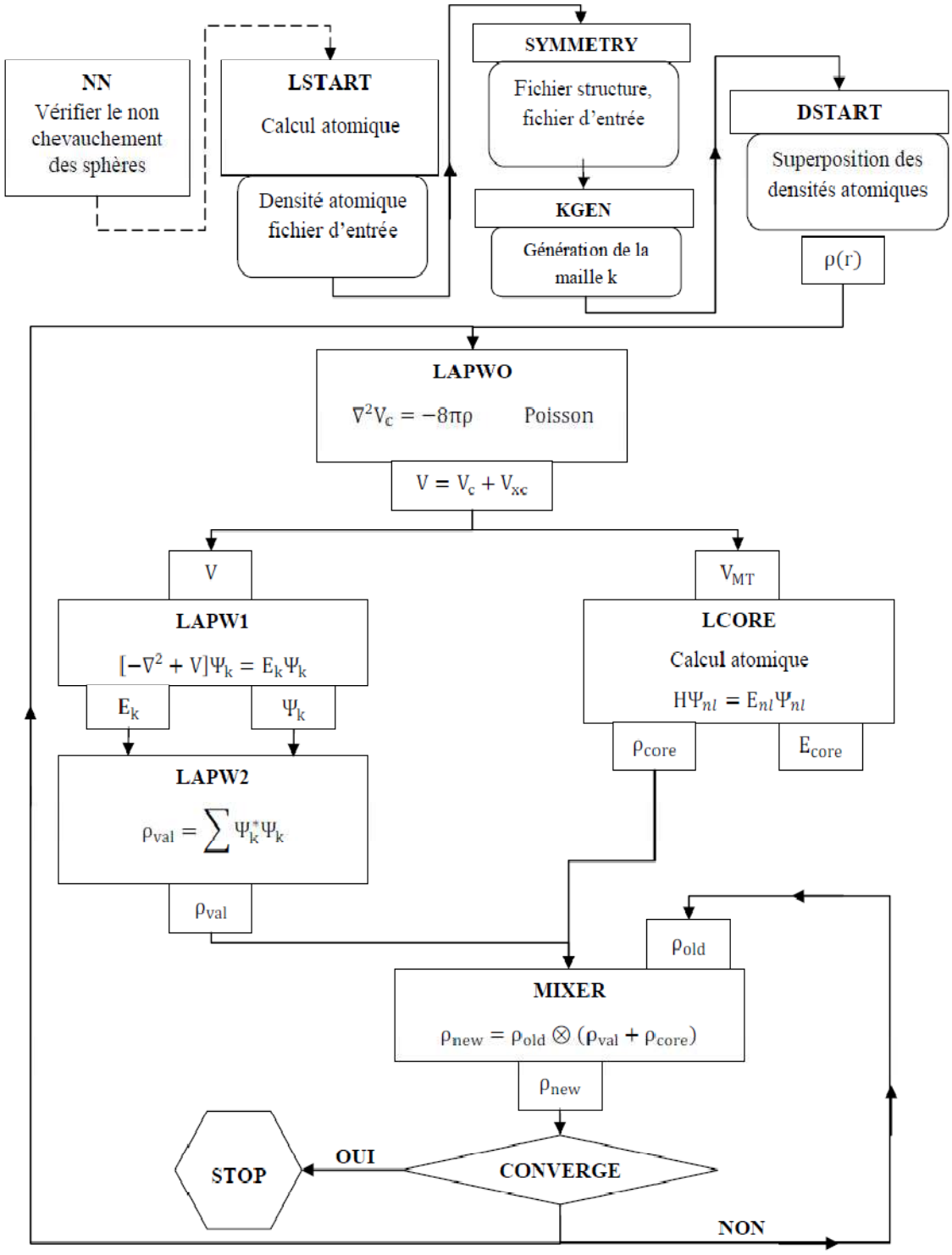


Figure 10 : L'organigramme du code WIEN

Références

[1] H. Razafinjanahary, "Etude théorique de propriétés électroniques de molécules inorganiques", Thèse, Lyon (1995).

[2] W. Koch and M. C. Holthausen, "A Chemist's Guide to Density Functional Theory", Wiley-VCH, Weinheim, ISBN 3-527-29918-1 (2000).

[3] X. Blase, DFT – Les fondements, Ecole SEMAT (2000).

[4] P. Hohenberg, W. Kohn, Phys. Rev. **136**, 3 (1964).

[5] F. Bohr, Calcul théorique de spectres d'Absorption *X* avec l'approche de la fonctionnelle de la densité (DFT), Thèse, Nancy (1993).

[6] W. Kohn and L. J. Sham, Phys. Rev. **140**, 4 (1965).

[7] D. J. Singh, Planewaves, Pseudopotentials and the LAPW method, Kluwer Academic Publishers, Boston, ISBN 0-7923-9421-7(1994).

[8] M. C. Payne, M. P. Teter, D. C. Allan, T.A. Arias, J. D. Joannopoulos, Rev. Mod. Phys. **64**, 4, (1992).

[9] R. O. Jones and O. Gunnarsson, Rev. Mod. Phys.**61**, 3 (1989).

[10] M-L. Doublet, Les méthodes corrélées de la chimie quantique Hartree-Fock et DFT, Galerne (1999).

[11] D. M. Ceperley and B. J. Adler, Phys. Rev. Lett. **45**, 566 (1980).

[12] R. O. Jones and O. Gunnarsson, Rev. Mod. Phys., **61**, 689 (1989).

[13] J. Kübler and V. Eyert, Electronic structure calculations dans : Electronic and Magnetic Properties of Metals and Ceramics [K. H. J. Buschow (VCH Verlagsgesellschaft], Weinheim,

[14] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, Phys. Rev. **77**, 3865 (1996).

[15] G. Garcia, C. Elsässer, S. Louie, and M. Cohen, Phys. Rev. B **46**, 9829 (1992).

[16] A. Zupan, P. Blaha, K. Schwartz, and J. P. Perdew, Phys. Rev. B **58**, 11266 (1998).

[17] K. Terakura, T. Oguchi, A. R. Williams, and J. Kubler, Phys. Rev. B **30**, 4734 (1984).

[18] N. J. Mosey and E. A. Carter, Phys. Rev. B **76**, 155123 (2007).

[19] S. Massidda, A. Continenza, M. Posternak, and A. Baldereschi, Phys. Rev. B **55**, 13502 (1997).

[20] F. Aryasetiawan and O. Gunnarsson, Phys. Rev. Lett. **74**, 3224 (1995).

[21] A. Svane and O. Gunnarsson, Phys. Rev. Lett. **65**, 1151 (1990).

[22] C. Calandra and F. Manghi, Phys. Rev. B **50**, 2074(1994).

[23] T. Bredow and A. R. Gerson, Phys. Rev. B **61**, 5194 (2000).

[24] V. I. Anisimov, F. Aryasetiawan, and A. I. Liechtenstein, J. Phys. Cond. Matt. **9**, 767 (1997).

[25] S. L. Dudarev, G. A. Botton, S. Y. Savrasov, C. J. Humphreys, and A. P. Sutton, Phys. Rev. B **57**, 1505 (1998).

[26] A. I. Liechtenstein, V. I. Anisimov, and J. Zaanen, Phys. Rev. B **52**, 5467 (1995).

[27] S. L. Dudarev, A. I. Liechtenstein, M. R. Castell, G. A. D. Briggs, and A. P. Sutton, Phys. Rev. B **56**, 4900 (1997).

[28] N. J. Mosey, P. Liao, and E. A. Carter, J. Chem. Phys. **129**, 014103 (2008).

[29] G. Rollmann, A. Rohrbach, P. Entel, and J. Hafner, Phys. Rev. B **69**, 165107 (2004).

[30] A. Rohrbach, J. Hafner, and G. Kresse, Phys. Rev. B **70**, 125426 (2004).

[31] J. C. Slater, Phys. Rev. **51**, (1937).

[32] O. K. Andersen, Phys. Rev. **12**, 8 (1975).

[33] X. Rocquefelte, Simulation de seuils d'absorption *X* et calcul de la structure électronique de fluorures de cuivre et de nickel par la méthode FLAPW, DEA (1998).

[34] T. Takeda, J. Phys. F **9**, 815 (1979).

[35] T. Takeda and J. Kubler, J. Phys. F **5**, 661 (1979).

[36] J. Petru and L. Smrcka, Czech. J. Phys. B **35**, 62 (1985).

[37] L. Smrcka, Czech. J. Phys. B **34**, 694 (1984).

[38] G. R. Evans and M. I. Drby, J. Phys. F **14**, 1671(1987).

[39] D. J. Singh, Phys. Rev. B **43**, 6388 (1991).

[40] O. Madelung, M. Schulz and H. Weiss, Landolt-Börstein (Eds.),Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology, **17**, Springer, Berlin(1982).

[41] P. Blaha, K. Schwarz and R. Augustyn, Computer Code WIEN93, (Technical University Vienna, 1993).

[42] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka and J. Luitz, WIEN2*k*, An Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties, Karlhein Schwarz, Techn. University at Wienn Austria, ISBN 3-9501031-1-2 (2001).

[43] P. Blaha, K. Schwarz, P. Dufek and J. Luitz, WIEN 97, Technical University, Vienna (1997).

II. Généralités : Les pnictures

A. La famille des pnictures

Au début de l'année 2006, le supraconducteur oxypnicture, LaOFeP, a été signalé avec une température de transition T_C = 3,5K, ce qui n'a pas donné beaucoup d'excitation en raison des valeurs de T_C plus élevées trouvées dans les cuprates [1]. Mais l'avènement du composé LaOFeAs dopé au fluor $LaO_{1-x}F_xFeAs$ avec une température de transition supraconductrice T_C = 26K a beaucoup attiré l'attention sur les pnictures [2].

Peu de temps après, plusieurs nouveaux composés de la série des supraconducteurs pnictides ont été découverts en remplaçant La par des éléments de terres rares tels que $CeO_{1-x}F_xFeAs$ avec une T_C = 41K [3], $PrO_{1-x}F_xFeAs$ (T_C=52K) [4], $SmO_{1-x}F_xFeAs$ (T_C=55K) [5]. La poursuite de la recherche sur les pnictures à T_C élevé a ensuite conduit à différentes structures cristallines divisées en plusieurs prototypes majeurs, appelés supraconducteurs 1111, 122, 111 et 11 prototypes.

Malgré les différences de structure cristalline, les composés parents de tous les prototypes montrent une déformation structurale suivie ou accompagnée d'une transition magnétique d'un métal paramagnétique à haute température à un conducteur antiferromagnétique à basse température contrairement aux cuprates qui sont des isolateurs Mott antiferromagnétiques à basse température.

On trouve que la température de transition Néel T_N est différente pour différents prototypes de Fe-pnictures en fonction de plusieurs facteurs. La supraconductivité dans les composés Fe-pnicture pourrait être obtenue en introduisant des électrons ou des trous dans les couches de FeAs, par exemple en remplaçant Fe par Co ou en modifiant la composition chimique des couches de blocs entre les couches de FeAs [6-8]. L'autre façon de produire la supraconductivité consiste à appliquer une pression chimique, par exemple une substitution isovalente de P au site As [9-11]. Enfin, la phase supraconductrice peut également être atteinte en appliquant une pression mécanique sur les composés parents [12, 13].

B. Les composés de type 122 prototypes

Les cristaux de la forme AM_2Pn_2 font partie des 122 prototypes de supraconducteurs. Ici, *A* peut être soit un élément alcalino-terreux tel que Ba, Ca et Sr, soit un élément terre rare divalent tel que Eu. *M* est un métal de transition. *Pn* se réfère à des éléments pnictogènes tels que les atomes As, P, Sb. La structure cristalline des systèmes AM_2Pn_2 est représentée sur la **Figure 1**. Elle est liée à une grande famille des composés de type $ThCr_2Si_2$. Les composés parents AFe_2Pn_2 sont en phase tétragonale paramagnétique à température ambiante avec un groupe spatial de *I4/nmm* et à basse température, ils présentent une anomalie liée à la

déformation structurale accompagnée par la transition magnétique en une phase orthorhombique antiferromagnétique à basse température du groupe d'espace *Fmmm*.

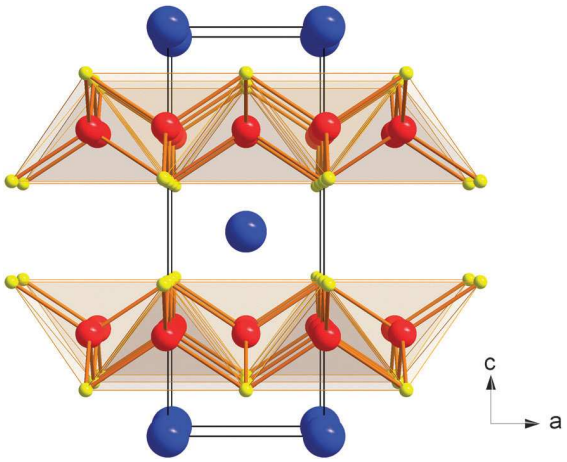


Figure 1: 122-type structure des composés de type AM_2Pn_2 (Alcalino-Terreux/Terre rare : A—bleu, Métal de transition : M—rouge, Pnicture : Pn—jaune).

Chaque atome de Fe est entouré de quatre atomes As formant un tétraèdre centré sur Fe [14]. La cellule unitaire est constituée de deux couches de FeAs. Lors de la substitution d'atomes dans les couches FeAs ou Ba, une phase supraconductrice est obtenue [7-8].

Une substitution isovalente de P au site As conduit également à une supraconductivité dans ces 122-composés [9]. Jusqu'à présent, la température de transition T_C=38K la plus élevée se trouve dans le composé $Ba_{1-x}K_xFe_2As_2$ dopé au trou [8].

D'autres matériaux supraconducteurs similaires tels que les LiFeAs (de type 111) contenant des couches de FeAs ont été signalés [15-17]. Des composés supraconducteurs plus exotiques tels que $(Sr_4Sc_2O_6)Fe_2P_2$ contiennent des couches plus épaisses entre les couches de Fe [18], mais les transitions supraconductrices de cette classe de matériaux sont toutes très larges et ces matériaux ne seront donc pas discutés plus avant. Même le composé binaire-FeSe (type 11) avec une structure en couches devient supraconducteur avec T_C=8 K [19]. L'attention s'est largement déplacée des composés de type 1111 aux composés de type 122 et 11, même si les deux dernières classes de matériaux ont une T_C inférieure, principalement parce que de grands monocristaux de ces derniers composés peuvent être développés, ce qui permet des caractérisations plus définitives des propriétés, notamment par diffusion neutronique, par rapport aux cristaux de taille 91 mg des composés de type 1111. Des monocristaux des composés de type 1111 de taille mm ont été récemment développés par Yan et *al*. [20] utilisant un flux NaAs.

Les quatre structures cristallines de ces classes de matériaux sont comparées sur la **Figure 2** [21]. Les plans des composés de type 11, de type 111, de type 1111 et de type 122 à température ambiante sont comparés plus en détail sur la **Figure 3**. On voit que quel que soit le type de structure, les couches sont identiques et la composition d'une couche à l'intérieur de la maille élémentaire est M_2X_2, où M est un atome de métal et X est soit un pnictogène Pn=P, As, Sb ou un chalcogène Ch=S, Se, Te. Pour cette raison, et par comparaison avec la **Figure 2**, on voit qu'il y a deux unités de formule (fu) par cellule unitaire pour les quatre types de composés, mais une seule couche M–X par maille élémentaire dans les composés de types 11 et 1111, parce que leur unité de formule ne contient qu'un seul atome M, et deux couches par cellule unitaire dans les composés de type 122 parce que cette unité de formule contient deux atomes M. Cette propriété est en corrélation avec les paramètres de l'axe *c* qui augmentent de l'ordre 6 Å, 8,5 Å et 12–13 Å pour les composés de type 11, 1111 et 122, respectivement, alors que l'axe *a* est à peu près le même (4,0 A˚). Dans tous ces composés, on pense que la supraconductivité est associée aux couches de réseau carré Fe. Une sélection de valeurs de T_C obtenues à pression ambiante est donnée dans le **Tableau 1** [15-17, 22-32].

Tableau 1: Températures de début de transition supraconductrice T_C pour plusieurs composés à base de Fe.

Composés	T_C(K)	Références
$LaFeAsO_{0.89}F_{0.11}$	26	[22]
$CeFeAsO_{0.85}$	46.5	[24]
$NdFeAsO_{1-y}$	54	[25]
$SmFeAsO_{1-x}F_x$	55.0	[26]
$Gd_{0.8}Th_{0.2}FeAsO$	56.3	[27]
$LaFePO_{1-x}Fx$	5	[23]
$Ba_{0.6}K_{0.4}Fe_2As_2$	38	[28]
$Sr_{0.6}K_{0.4}Fe_2As_2$	35.6	[29, 30]
KFe_2As_2	3.8	[29]
LiFeAs	18	[15-17]
FeSe	8	[32]
$(Sr_4Sc_2O_6)Fe_2P_2$	17	[31]

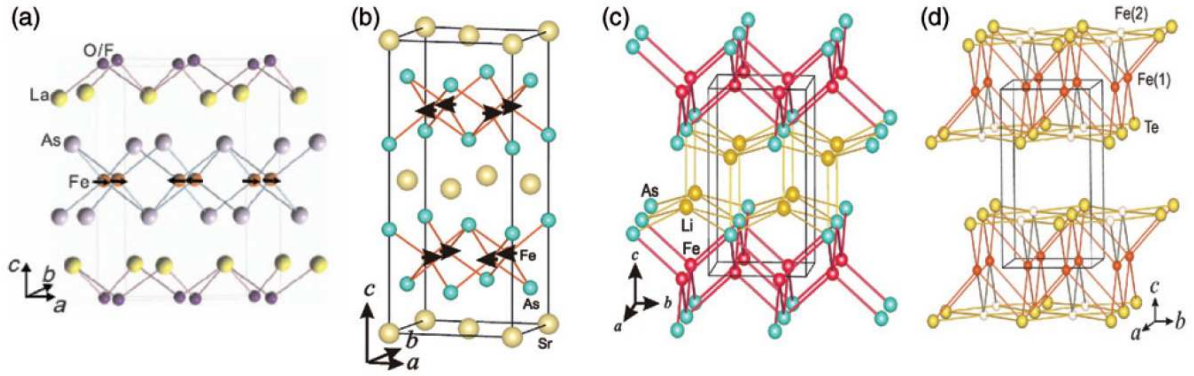


Figure 2. Comparaison des structures cristallines de **(a)** $LaFeAsO_{1-x}Fx$, **(b)** $SrFe_2As_2$, **(c)** LiFeAs et **(d)** $Fe_{1+x}Te$. Chacune de ces structures contient un réseau carré d'atomes de Fe à haute température qui peut se déformer à basse température. Chaque atome de Fe est coordonné de manière tétraédrique par As (a, b, c) ou Te **(d)**. En **(b)**, le contour de la cellule unitaire déformée orthorhombiquement à basse température est montré, et les moments magnétiques ordonnés sur les atomes de Fe en dessous de la température d'ordre magnétique sont représentés par des flèches. En **(d)**, les atomes de Fe(2) sont les atomes x supplémentaires de $Fe_{1+x}Te$, avec x~1–10%. Réimprimé de Physica C, 469, J.W. Lynn et P. Dai, p. 469 [21].

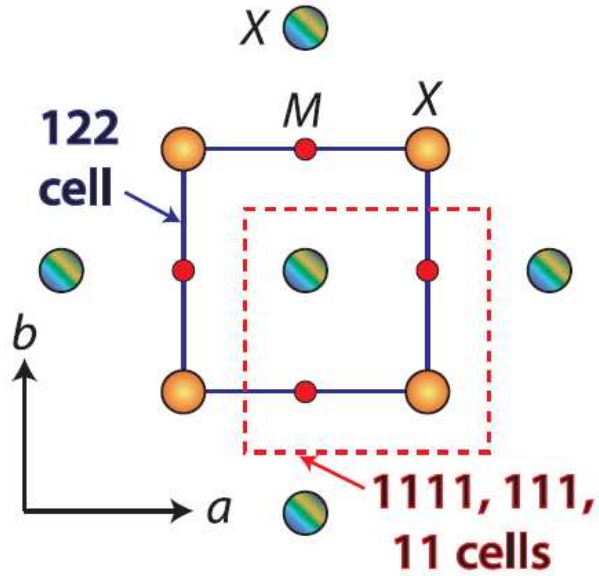


Figure 3. Projection d'une couche M–X (M=métal; X= Pn, Ch) sur le plan *ab* des composés à base de Fe du type 1111- (par exemple, LaFeAsO), 111- (par exemple LiFeAs), 11- (par exemple FeSe) et 122 (par exemple $BaFe_2As_2$). La structure de la couche M–X est identique dans tous les cas, avec la composition M_2X_2 dans la maille élémentaire. La cellule élémentaire du plan basal des structures de type 11, 111 et 1111 est simplement décalée de (a/4, a/4) par rapport à la cellule de type 122. Les atomes X jaunes avec un gradient radial sont d'un côté de la couche M et les atomes X avec des rayures diagonales sont de l'autre. Cela place chaque atome M dans une coordination tétraédrique (généralement déformée) par X.

Les composés "parents" non supraconducteurs non dopés des matériaux à base de FeAs à haute T_C ont des résistivités électriques élevées à température ambiante, comme illustré pour $BaFe_2As_2$ sur la **Figure 4**, où la résistivité du plan *ab* à 300 K est de 430 mΩ cm et le rapport d'anisotopie de résistivité ρ_c/ρ_{ab} est d'environ 150 [33]. A titre de comparaison, la résistivité du cuivre métallique à température ambiante est d'environ 1,6 mΩ cm [34]. D'autres mesures de ρ(T) des monocristaux par Tanatar et *al*. [35] trouvent une anisotopie beaucoup plus petite ρ_c/ρ_{ab} ~5 et un $d\rho_c/dT<50$ à 300 K pour $BaFe_2As_2$, et ρ_c/ρ_{ab}~2–5 pour des supraconducteurs $Ba(Fe_{0,926}Co_{0,0,074})_2As_2$ dopés de manière optimale entre 25 et 300 K, en fonction de la température [36]. De même, Moon et *al*. [37] ont obtenu ρ_c/ρ_{ab}~4 pour un monocristal $EuFe_2As_2$. Pour un monocristal de LiFeAs, Song et *al*. [38] trouvent ρ_c/ρ_{ab}=1,4 à 300 K, augmentant à 3,3 pour 20 K. Par contre, Kashiwaya et *al*. [39] trouvent une anisotropie de résistivité ρ_c/ρ_{ab} ~120 à 50K pour un cristal $PrFeAsO_{0.7}$.

Les composés parents 1111 et 122 présentent des transitions structurales et antiferromagnétiques (AF) couplée, également appelées transitions «onde de densité de spin» (SDW), à 100–200 K. Ces transitions entraînent des changements distincts dans les propriétés magnétiques, thermiques et électriques, comme illustré pour le composé $BaFe_2As_2$ sur la **Figure 4** où ces transitions sont toutes les deux à la même température de 138K [33]. Un état fondamental AF de LaFeAsO a été prédit théoriquement dès le début à partir des calculs de premiers principes de la structure électronique [40].

La supraconductivité est induite lors du «dopage» des composés parents en changeant la composition, comme dans $LaFeAsO_{1-x}F_x$, $LaFeAsO_{1-y}$ ou $Ba_{1-x}K_xFe_2As_2$, ou lors de l'application d'une pression comme dans $SrFe_2As_2$ ou $BaFe_2As_2$ qui atteignent des T_C jusqu'à 35K [41-46], avec une suppression ou une élimination associée à des transitions d'ordre structurales et magnétiques. Le T_C du FeSe augmente remarquablement de 8K à pression ambiante à 37K à ~9 GPa [47, 48]. Les diagrammes de phase température – composition des systèmes illustratifs $CeFeAsO_{1-x}F_x$ et $BaFe_{2-x}Co_xAs_2$ sont présentés sur la **Figure 5** [49-57].

Le diagramme de phase du système $LaFeAsO_{1-x}F_x$ [58-60] est similaire à celui du panneau de gauche, sauf que les températures de transition magnétique et structurale montrent une forte baisse à zéro au début de la supraconductivité à x = 0,04–0,05. Les diagrammes de phase du composé $SmFeAsO_{1-x}F_x$ [61, 62], le système de type 122 dopé par trous $Ba_{1-x}K_xFe_2As_2$ [50] et les systèmes dopés d'électrons de type 122 $BaFe_{2-x}RhxAs_2$ et $BaFe_{2-x}Pd_xAs_2$ [63], $SrFe_{2-x}NixAs_2$ [64], $SrFe_{2-x}RhxAs_2$, $SrFe_{2-x}IrxAs_2$ et $SrFe_{2-x}Pd_xAs_2$ [65], sont qualitativement similaires à ceux du panneau de droite. Fait intéressant, les échantillons polycristallins dans le

système dopé par les trous $SrFe_{2-x}Mn_xAs_2$ ne présentent aucune supraconductivité pour les compositions $0 \leq x \leq 0.30$, et la transition cristallographique est seulement pressée de 205K à environ 130K sur cette gamme de composition [66].

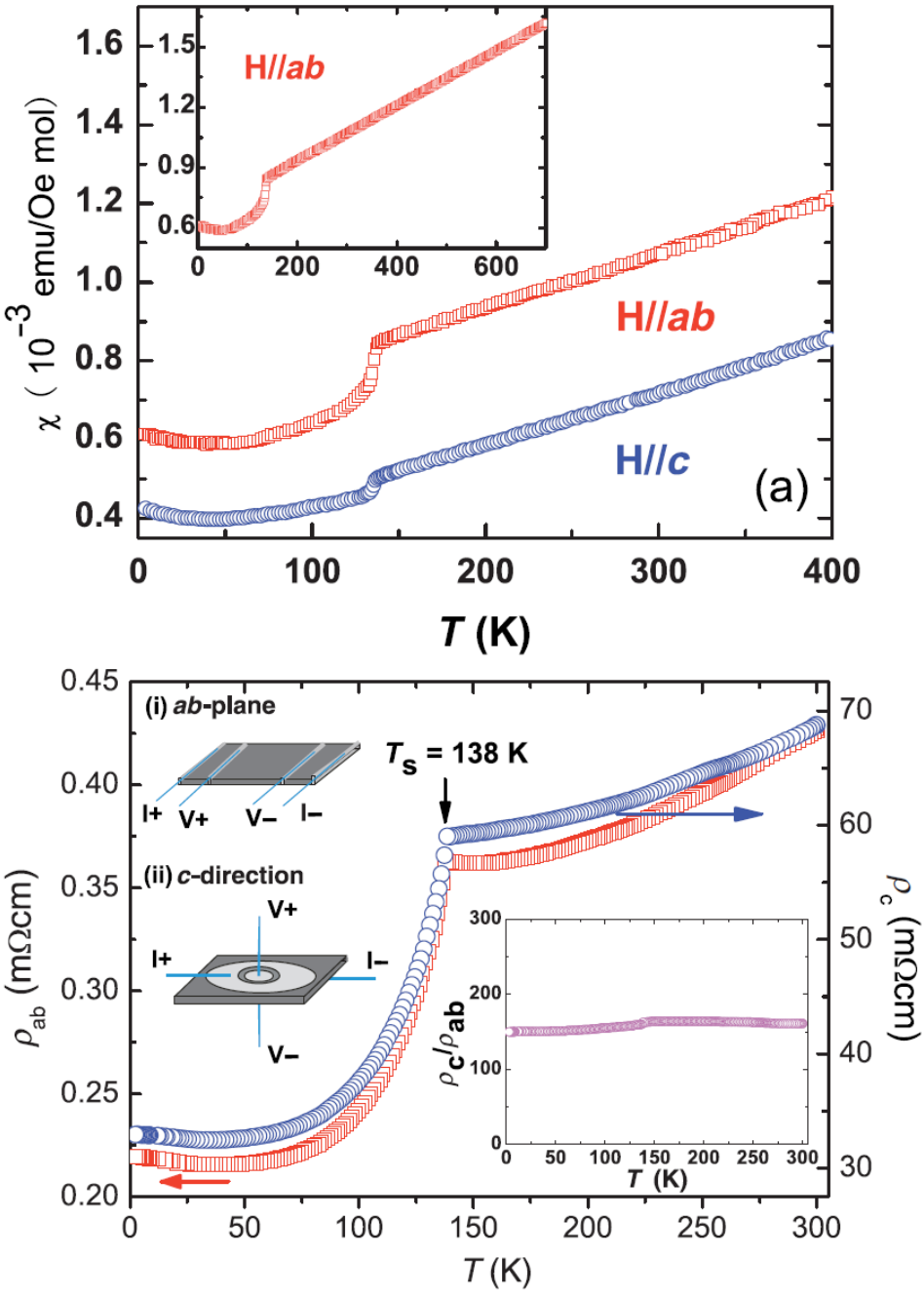


Figure 4. Susceptibilité magnétique anisotrope et résistivité électrique en fonction de la température T pour les monocristaux de $BaFe_2As_2$ [33]. La transition structurale et magnétique couplée à 138K est apparente dans les deux mesures.

De même, les monocristaux de $BaFe_{2-x}Cr_xAs_2$ ne présentent aucune supraconductivité pour les compositions $0 \leq x \leq 0.75$, et là encore, la transition cristallographique n'est que lentement abaissée de 140K à environ 60K à x=0,36 [67]. Cheng et ces collaborateurs ont étudié la variation de T_C dans des échantillons polycristallins de Fe_2As_2 dopé aux trous à 25% ($Ba_{0.5}K_{0.5}$) avec T_C=34K lors du remplacement partiel du Fe par Mn ou Zn [68]. Ils ont constaté que la substitution de Mn réduit rapidement T_C à 12K à 2,0% de dopage et à 52K de 4% de dopage. En revanche, le remplacement de Zn a réduit la T_C à un taux beaucoup plus faible, avec T_C = 33K à 10% de dopage [68].

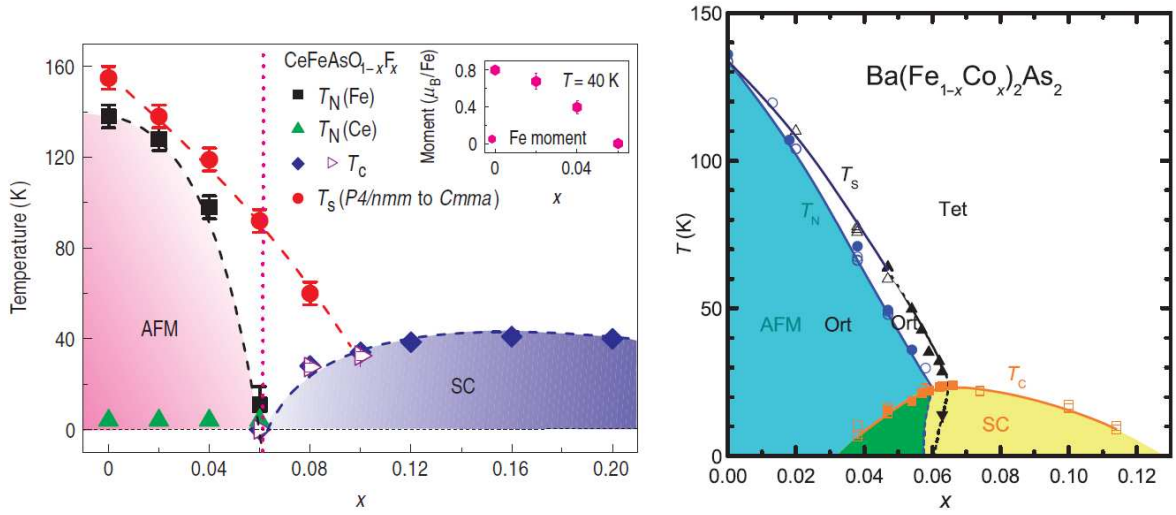


Figure 5. Diagrammes de phase : température T en fonction de la composition x de $CeFeAsO_{1-x}F_x$ polycristallin de type 1111 illustratif dopé aux électrons (Réf. [49]) et de Ba monocristallin $(Fe_{1-x}Co_x)_2As_2$ de type 122 dopé aux électrons [55]. Les régions des diagrammes de phase sont: tétragonale paramagnétique (régions à haute température) pour $T>T_S$, T_C; distorsion structurale orthorhombique entre les températures T_S et T_N (Fe), Ort; distorsion orthorhombique et ordre antiferromagnétique à longue portée se produisant ensemble (AFM, Ort); et supraconductivité (SC).

L'induction de la supraconductivité par dopage de Co ou d'autres métaux de transition dans le site Fe indique que le désordre atomique dans la couche supraconductrice de Fe ne supprime apparemment pas la supraconductivité, contrairement aux comportements des supraconducteurs à haute T_C en cuprate en couches où le dopage sur le sous-réseau de Cu est toujours préjudiciable à T_C. En revanche, le maximum T_C dans ces systèmes (38K pour les systèmes de type 122 et 56K pour les systèmes de type 1111) n'est pas atteint en se substituant sur le site Fe, suggérant qu'il peut bien y avoir une suppression du maximum T_C en raison de désordre du sous-réseau Fe.

Remarquablement, le diagramme de phase du système $BaFe_2As_{2-x}P_x$ montre un diagramme de phase similaire à celui du panneau de droite de la **Figure 5**, avec T_C jusqu'à 30 K, même s'il n'y a apparemment aucun dopage de charge impliqué dans la substitution de As par P [69]. De même, la substitution iso-électronique de Ru par Fe dans $SrFe_2As_2$ (Réf. [70]) ou $BaFe_2As_2$ (Réf. [71-73]) induit également une supraconductivité à des températures jusqu'à 20K à 30–55% de remplacement de Fe par Ru. En revanche, le remplacement du Cu par tout autre élément à ces concentrations élevées dans les cuprates à haute T_C détruit toute possibilité de supraconductivité. Ainsi, il n'est pas nécessaire de doper des porteurs supplémentaires dans les composés parents pour induire la supraconductivité, mais seulement pour supprimer les transitions cristallographiques et antiferromagnétiques à longue portée. D'autre part, la substitution P par As dans le système $CeFeAs_{1-x}P_xO$ n'induit pas de la supraconductivité même si elle supprime les transitions cristallographique et antiferromagnétique Fe à température nulle de x=0,4 [74, 75].

De nombreux articles de recherche ont été rédigés sur les propriétés des matériaux à base de Fe et leurs interprétations théoriques depuis le printemps 2008. Environ 2000 articles expérimentaux et 500 articles théoriques ont été publiés dans des revues et/ou postés sur l'arXiv [76] jusque là. Une grande partie de cette recherche est motivée par les questions suivantes: Quel est le mécanisme de T_C? La nouvelle physique est-elle impliquée dans les propriétés? Quelle est la limite supérieure de T_C pour cette classe de matériaux? Quelles propriétés des matériaux contrôlent T_C? Où devrions-nous chercher ensuite pour trouver de nouveaux supraconducteurs à haute T_C? Doit-on considérer les matériaux comme des systèmes électroniques fortement corrélés? Où se situent ces matériaux par rapport aux deux limites du magnétisme localisé fortement corrélé [77] et du magnétisme itinérant faiblement corrélé [78]? Quelle est la relation entre les propriétés des matériaux à base de Fe et les couches d'oxydes de cuivre à haute T_C [79] qui contiennent un réseau carré de Cu de spins localisés 1/2? Le mécanisme supraconducteur est-il le même ou différent par rapport aux cuprates? Ces matériaux peuvent-ils conduire à des percées technologiques dans l'utilisation généralisée des supraconducteurs? En outre, compte tenu du manque de consensus actuel sur le mécanisme supraconducteur dans les cuprates, il est à espérer que l'étude des matériaux à base de Fe pourrait fournir des informations sur le mécanisme dans les cuprates.

Des revues spécialisées sur les supraconducteurs en couches à base de Fe ont déjà été publiées [80-85]. Des revues spécifiques sur $BaFe_2As_2$ (Réf. [86]) et sur les supraconducteurs Fe (S, Se, Te) [87] ont été rédigées. De nombreuses revues d'actualité invitées, dont la plupart sont

des revues de résultats de groupes de recherche spécifiques, sont rassemblées dans un numéro spécial de Physica C [88]. Des revues d'oxypnictides et d'oxychalcogénures de type 1111 en couches et similaires ont été publiées [89-92]. Une liste et une classification de 600 composés de type $ThCr_2Si_2$ ont été données [93]. Une conférence sur les supraconducteurs à base de Fe s'est tenue en décembre 2008 avec des actes publiés [94]. Un numéro thématique de New J. Phys. (Février 2009) a été consacré à ces matériaux [95]. Une revue d'actualité sur le magnétisme des supraconducteurs à base de Fe et des composés parents a été publiée [96]. Une enquête sur les supraconducteurs chalcogénures est disponible [97]. Une revue des effets du dopage de métal de transition sur le site Fe dans le système $BaFe_2As_2$ est donnée dans [98].

C. Relation entre l'angle de liaison Pn–M–Pn et la température T_C

Des études sur les relations structure-propriété des supraconducteurs à base de pnicture de Fe ont suggéré des corrélations avec la température de transition supraconductrice T_C. Au début, Lee et *al*. [99, 100] et Zhao et *al*. [49] ont rapporté une corrélation pour un large éventail de composés parents Ba(Fe, Ni)$_2P_2$, R (Fe, Ni) (P, As)O et $TbFeAsO_{0.9}F_{0.1}$ où R est un élément de terre rare, le plus élevé T_C s'est produit pour les matériaux dopés dans lesquels les tétraèdres respectifs FePn_4 ou NiPn_4 étaient les moins déformés (Pn = P, As). L'angle tracé dans les références [99, 100] qui est corrélé avec T_C est le double angle de liaison *Pn–M–Pn*. Plus récemment, à partir de mesures de la structure en fonction de la pression appliquée pour $BaFe_2As_2$, Kimber et *al*. [101] ont conclu que la structure est plus importante que le dopage pour induire la supraconductivité dans ce composé. Une autre corrélation a été trouvée par Mikuda et *al*. [79] parmi les composés *R*$FeAsO_{1-\delta}$, où le T_C s'est avéré augmenter de façon monotone avec l'augmentation de la fréquence de résonance quadripolaire nucléaire As (υ_Q), qui à son tour reflète la coordination locale et la liaison des atomes As [102, 103].

Un tracé de T_C par rapport au double angle *Pn–M–Pn* pour une variété de composés de type 122 et de type 1111 est illustré à la **Figure 6**, où chaque point de données correspond à un échantillon avec à la fois un T_C mesuré et une structure donnée. D'après la figure, une corrélation unique entre T_C et l'angle de liaison n'est pas présente. D'autre part, l'enveloppe contenant toutes les données de la figure a un pic évident près de l'angle de 109,47° correspondant à un tétraèdre pnictogène non déformé centré par le métal de transition M. Cela suggère que le potentiel de T_C élevé est le plus grand pour le tétraèdre MPn_4 non déformé, bien qu'à cet égard, d'autres facteurs affectent également T_C. Horigane et *al*. [104] ont montré que les échantillons $FeSe_{1-x}Te_x$ suivent également le comportement global de la **Figure 6**, où T_C est comprise entre 6 et 14K et le double angle de liaison est compris entre 96° et 104°.

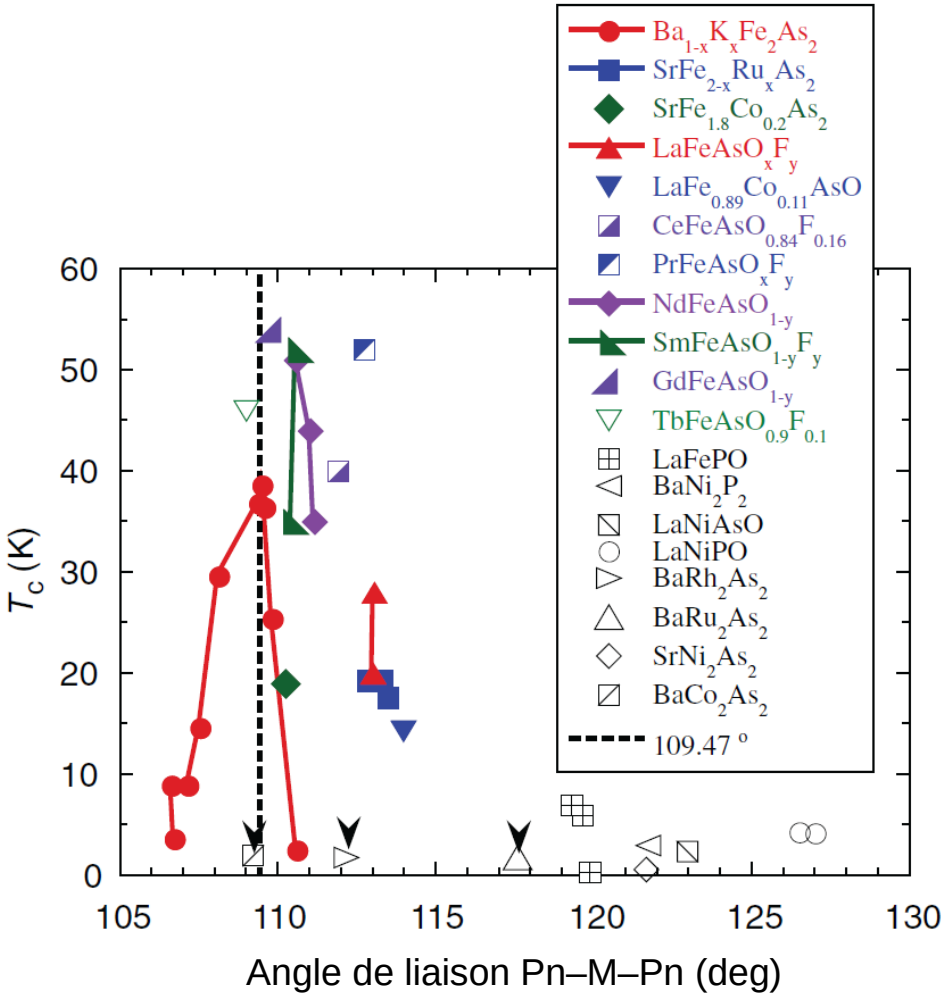


Figure 6. La température de début de transition supraconductrice T_C par rapport à la température ambiante double l'angle *Pn–M–Pn* pour une variété de pnictures de métaux de transition en couches, où Pn=P, As et M est l'atome de métal de transition. Chaque point tracé représente un échantillon avec une T_C mesurée individuellement. Les flèches verticales pointant vers le bas indiquent que la supraconductivité n'est pas observée au-dessus de la température indiquée pour le composé respectif. La ligne verticale en pointillés indique les angles de liaison *Pn–M–Pn* égales double et quadruple de 109,47° pour un tétraèdre MPn_4 non déformé centré sur M.

Cependant, il n'est pas évident que les composés qui ne sont pas à base de FeAs tracés aient le même mécanisme pour T_C que ceux à base de FeAs, et il n'est donc pas clair qu'ils doivent être considérés avec les matériaux à base de FeAs en ce qui concerne la relation structure-T_C. Vu sous cet angle, la seule corrélation qui reste du tracé est que tous les composés à base de FeAs ont à peu près le même angle de liaison, indépendamment de T_C, ce qui peut simplement être le reflet de la chimie spécifique des matériaux à base de FeAs. Nous notons que dans le système $Ba_{1-x}K_xFe_2As_2$ tracé comme les cercles rouges pleins, il apparaît

que T_C la plus élevé dans ce système correspond à un angle égal à l'angle de 109,47° pour un tétraèdre $FeAs_4$ non déformé. Cependant, les deux points de données sur le côté droit de la ligne pointillée verticale, qui définissent l'existence du pic dans T_C, sont pour des échantillons où, par coïncidence, les transitions magnétiques/structurales n'ont pas encore été complètement supprimées par le dopage K et qui aurait donc pu supprimer T_C en raison de ces transitions.

D. Relation entre la hauteur et la température T_C

Plusieurs auteurs ont suggéré une corrélation alternative liée entre T_C et la distance (hauteur h) mentionnée ci-dessus entre la couche de Fe et la couche de pnictogène adjacente pour un sous-ensemble sélectionné spécifique de supraconducteurs en couches à base de Fe [105, 106]. En particulier, ils ont considéré uniquement le T_C maximal qui se produit dans un système donné et ont omis certains composés tels que KFe_2As_2 dans leurs données tracées. Ce travail a été motivé par une étude théorique de Mizuguchi et *al*. [107] discuté dans le paragraphe suivant. Sur la **Figure 7**, T_C est tracé en fonction de *h* pour chacun des échantillons tracés sur la **Figure 6**. Là encore, il n'y a pas de corrélation unique, bien que l'enveloppe des données ait un pic autour de *h*~1,38A°, comme indiqué précédemment [105, 106]. Huang et *al*. [108] ont trouvé une corrélation entre le paramètre d'hauteur *z* de Se et T_C des couches minces épitaxiales $FeSe_{0.5}Te_{0.5}$.

Sur le plan théorique, Kuroki et *al*. [107] ont calculé la valeur de *h* qui est "un interrupteur possible" entre l'appariement $s^{\pm}$ à inversion de signe sans nœud à T_C élevée (grand h) et le nœud à faible T_C (petit h) dans les supraconducteurs à base de Fer. Ici, ils comparent des supraconducteurs à base de FeAs à haute T_C qui semblent être sans nœud avec LaFePO avec une T_C faible qui semble avoir des nœuds dans la fonction d'onde supraconductrice. Dans ces calculs, étant donné que le mécanisme de fluctuation de spin pour la supraconductivité dans les composés à base de Fe à faible et à haute T_C est supposé être le même, la fonction d'enveloppe de la **Figure 7** dans ce cas est physiquement significative sur toute la plage de *h* englobant tous les composés à base de Fe tracés. On ne sait pas si les composés de type 1111 et de type 122 de la figure qui ne contiennent pas de Fe entreraient dans ce scénario.

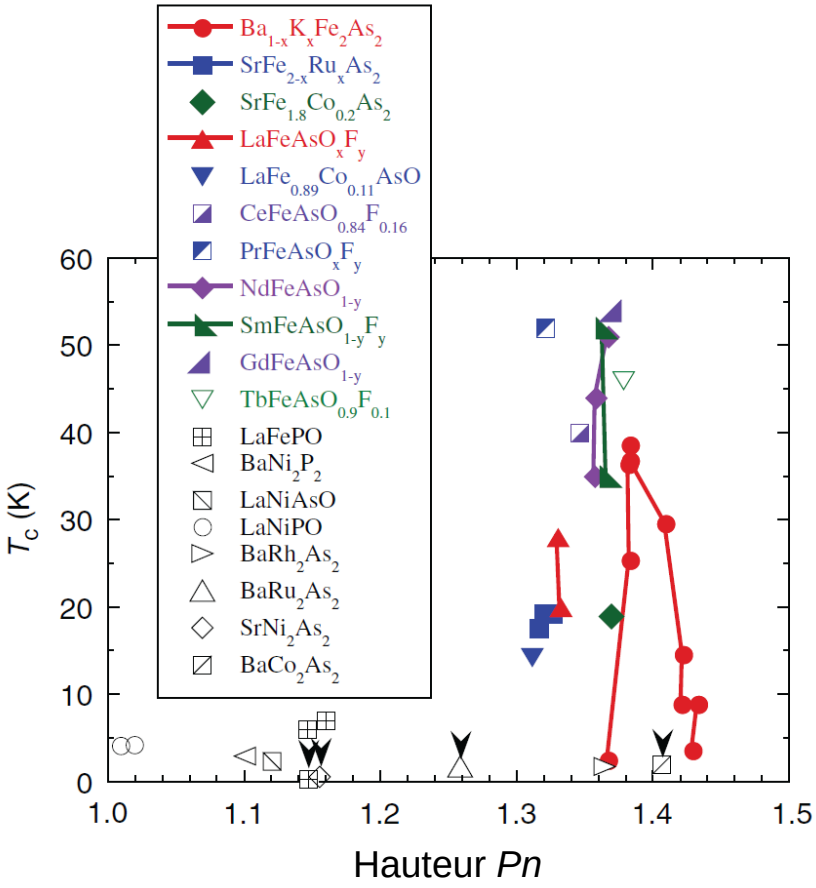


Figure 7. Température de début de transition supraconductrice T_C en fonction de la distance (hauteur) entre la couche de métal de transition M et la couche de pnictogène Pn adjacente, où Pn=P ou As. Chaque point tracé représente un échantillon avec une T_C mesurée individuellementc. Les flèches verticales pointant vers le bas indiquent que la supraconductivité n'est pas observée au-dessus de la température indiquée pour le composé concerné.

Cette partie a été inspire en grande partie de: **(1)** Article de *David C. Johnston*, "The puzzle of high temperature superconductivity in layered iron pnictides and chalcogenides, Advances in Physics **59**, 803-861 (2010)." **(2)** Thèse de Doctorat de *Thirupathaiah Setti*, "Electronic structure studies of ferro-pnictide superconductors and their parent compounds using angle-resolved photoemission spectroscopy (ARPES)" Université technique de Berlin (2011).

Références

[1] Y. Kamihara, H. Hiramatsu, M. Hirano, R. Kawamura, H. Yanagi, T. Kamiya, and H. Hosono, J. Am. Chem. Soc. **128**, 10012 (2006).

[2] Y. Kamihara, T. Watanabe, M. Hirano, and H. Hosono, J. Am. Chem. Soc. **130**, 3296 (2008).

[3] G. F. Chen, Z. Li, D. Wu, G. Li, W. Z. Hu, J. Dong, P. Zheng, J. L. Luo, and N. L. Wang, Phys. Rev. Lett. **100**, 247002 (2008).

[4] Z. A. Ren, J. Yang, W. Lu, W. Yi, X. L. Che, G. C.and Dong, L. L. Sun, and Z. X. Zhao, Mater. Res. Innovations **12** (3), 105 (2008).

[5] Z.-A. Ren, W. Lu, J. Yang, W. Yi, X.-L. ShenN, Z.-C. Li, G.-C. Che, X.-L. Dong, L.-L. Sun, F. Zhou, et al., Chinese Phys. Lett. **25** (6), 2215 (2008).

[6] A. S. Sefat, A. Huq, M. A. McGuire, R. Jin, B. C. Sales, D. Mandrus, L. M. D. Cranswick, P. W. Stephens, and K. H. Stone, Phys. Rev. B **78**, 104505 (2008).

[7] A. S. Sefat, R. Jin, M. A. McGuire, B. C. Sales, D. J. Singh, and D. Mandrus, Phys. Rev. Lett. **101**, 117004 (2008).

[8] M. Rotter, M. Tegel, and D. Johrendt, Phys. Rev. Lett. **101**, 107006 (2008).

[9] S. Jiang, H. Xing, G. Xuan, C. Wang, Z. Ren, C. Feng, J. Dai, Z. Xu, and G. Cao, J. Phys.: Condens. Matter **21**, 382203 (2009).

[10] H. S. Jeevan, D. Kasinathan, H. Rosner, and P. Gegenwart, Phys. Rev. B **83**, 054511 (2011).

[11] T. Watanabe, H. Yanagi, T. Kamiya, Y. Kamihara, H. Hiramatsu, M. Hirano, and H. Hosono, Inorg. Chem. **46**, 7719 (2007).

[12] L. E. Klintberg, S. K. Goh, S. Kasahara, Y. Nakai, K. Ishida, M. Sutherland, T. Shibauchi, Y. Matsuda, and T. Terashima, J. Phys. Soc. Jpn. **79**, 123706 (2010).

[13] T. Terashima, M. Kimata, H. Satsukawa, A. Harada, K. Hazama, S. Uji, H. S. Suzuki, T. Matsumoto, and K. Murata, J. Phys. Soc. Jpn. **78**, 083701 (2009).

[14] M. Rotter, M. Tegel, D. Johrendt, I. Schellenberg, W. Hermes, and R. Poettgen, Phys. Rev. B **78** (2008).

[15] J.H. Tapp, Z. Tang, B. Lv, K. Sasmal, B. Lorenz, P.C.W. Chu, and A.M. Guloy, Phys. Rev. B **78**, 060505(R) (2008).

[16] X.C. Wang, Q.Q. Liu, Y.X. Lv, W.B. Gao, L.X. Yang, R.C. Yu, F.Y. Li, and C.Q. Jin, Solid State Commun. **148**, 538 (2008).

[17] M.J. Pitcher, D.R. Parker, P. Adamson, S.J.C. Herkelrath, A.T. Boothroyd, R.M. Ibberson, M. Brunelli, and S.J. Clarke, Chem. Commun. **2008**, 5918 (2008).

[18] H. Ogino, Y. Matsumura, Y. Katsura, K. Ushiyama, S. Horii, K. Kishio, and J.-I. Shimoyama, Supercond. Sci. Technol. **22**, 075008 (2009).

[19] 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, and M.-K. Wu, Proc. Nat. Acad. Sci. USA **105**, 14262 (2008).

[20] J.-Q. Yan, S. Nandi, J.L. Zarestky, W. Tian, A. Kreyssig, B. Jensen, A. Kracher, K.W. Dennis, R.J. McQueeney, A.I. Goldman, R.W. McCallum, and T.A. Lograsso, Appl. Phys. Lett. **95**, 222504 (2009).

[21] J.W. Lynn and P. Dai, Physica C **469**, 469 (2009).

[22] Y. Kamihara, T. Watanabe, M. Hirano, and H. Hosono, J. Am. Chem. Soc. **130**, 3296 (2008).

[23] Y. Kamihara, H. Hiramatsu, M. Hirano, R. Kawamura, H. Yanagi, T. Kamiya, and H. Hosono, J. Am. Chem. Soc. **128**, 10012 (2006).

[24] Z.-A. Ren, J. Yang, W. Lu, W. Yi, X.-L. Shen, Z.-C. Li, G.-C. Che, X.-L. Dong, L.-L. Sun, F. Zhou, and Z.-X. Zhao, Europhys. Lett. **82**, 57002 (2008).

[25] H. Kito, H. Eisaki, and A. Iyo, J. Phys. Soc. Jpn. **77**, 063707 (2008).

[26] Z.-A. Ren, 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).

[27] 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).

[28] M. Rotter, M. Tegel, and D. Johrendt, Phys. Rev. Lett. **101**, 107006 (2008).

[29] K. Sasmal, B. Lv, B. Lorenz, A.M. Guloy, F. Chen, Y.-Y. Xue, and C.W. Chu, Phys. Rev. Lett. **101**, 107007 (2008).

[30] G.F. Chen, Z. Li, J. Dong, G. Li, W.Z. Hu, X.D. Zhang, X.H. Song, P. Zheng, N.L. Wang, and J.L. Luo, Phys. Rev. B **78**, 224512 (2008).

[31] H. Ogino, Y. Matsumura, Y. Katsura, K. Ushiyama, S. Horii, K. Kishio, and J.-I. Shimoyama, Supercond. Sci. Technol. **22**, 075008 (2009).

[32] 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, and M.-K. Wu, Proc. Nat. Acad. Sci. USA **105**, 14262 (2008).

[33] X.F. Wang, T. Wu, G. Wu, H. Chen, Y.L. Xie, J.J. Ying, Y.J. Yan, R.H. Liu, and X.H. Chen, Phys. Rev. Lett. **102**, 117005 (2009).

[34] F.J. Blatt, Physics of Electronic Conduction in Solids, McGraw-Hill, New York, 1968.

[35] M.A. Tanatar, N. Ni, G.D. Samolyuk, S.L. Bud'ko, P.C. Canfield, and R. Prozorov, Phys. Rev. B 79 (2009), p. 134528; M.A. Tanatar, N. Ni, A. Thaler, S.L. Bud'ko, P.C. Canfield, and R. Prozorov, arXiv:1006.2087.

[36] M.A. Tanatar, N. Ni, C. Martin, R.T. Gordon, H. Kim, V.G. Kogan, G.D. Samolyuk, S.L. Bud'ko, P.C. Canfield, and R. Prozorov, Phys. Rev. B **79**, 094507 (2009).

[37] S.J. Moon, J.H. Shin, D. Parker, W.S. Choi, I.I. Mazin, Y.S. Lee, J.Y. Kim, N.H. Sung, B.K. Cho, S.H. Khim, J.S. Kim, K.H. Kim, and T.W. Noh, Phys. Rev. B **81**, 205114 (2010).

[38] Y.J. Song, J.S. Ghim, B.H. Min, Y.S. Kwon, M.H. Jung, and J.-S. Rhyee, Appl. Phys. Lett. **96**, 212508 (2010).

[39] H. Kashiwaya, K. Shirai, T. Matsumoto, H. Shibata, H. Kambara, M. Ishikado, H. Eisaki, A. Iyo, S. Shamoto, I. Kurosawa, and S. Kashiwaya, Appl. Phys. Lett. **96**, 202504 (2010).

[40] F. Ma and Z.-Y. Lu, Phys. Rev. B 78 (2008), p. 033111; Z.-Y. Lu, private communication.

[41] P.L. Alireza, Y.T.C. Ko, J. Gillett, C.M. Petrone, J.M. Cole, G.G. Lonzarich, and S.E. Sebastian, J. Phys.: Condens. Matter **21**, 012208 (2009).

[42] E. Colombier, S.L. Bud'ko, N. Ni, and P.C. Canfield, Phys. Rev. B **79**, 224518 (2009).

[43] H. Kotegawa, T. Kawazoe, H. Sugawara, K. Murata, and H. Tou, J. Phys. Soc. Jpn. **78**, 083702 (2009).

[44] K. Matsubayashi, N. Katayama, K. Ohgushi, A. Yamada, K. Munakata, T. Matsumoto, and Y. Uwatoko, J. Phys. Soc. Jpn. **78**, 073706 (2009).

[45] F. Ishikawa, N. Eguchi, M. Kodama, K. Fujimaki, M. Einaga, A. Ohmura, A. Nakayama, A. Mitsuda, and Y. Yamada, Phys. Rev. B **79**, 172506 (2009).

[46] T. Yamazaki, N. Takeshita, R. Kobayashi, H. Fukazawa, Y. Kohori, K. Kihou, C.-H. Lee, H. Kito, A. Iyo, and H. Eisaki, Phys. Rev. B **81**, 224511 (2010).

[47] S. Margadonna, Y. Takabayashi, Y. Ohishi, Y. Mizuguchi, Y. Takano, T. Kagayama, T. Nakagawa, M. Takata, and K. Prassides, Phys. Rev. B **80**, 064506 (2009).

[48] S. Medvedev, T.M. McQueen, I.A. Troyan, T. Palasyuk, M.I. Eremets, R.J. Cava, S. Naghavi, F. Casper, V. Ksenofontov, G. Wortmann, and C. Felser, Nature Mater. **8**, 630 (2009).

[49] 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, Nature Mater. **7**, 953 (2008).

[50] H. Chen, Y. Ren, Y. Qiu, W. Bao, R.H. Liu, G. Wu, T. Wu, Y.L. Xie, X.F. Wang, Q. Huang, and X.H. Chen, Europhys. Lett. **85**, 17006 (2009).

[51] 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).

[52] J.-H. Chu, J.G. Analytis, C. Kucharczyk, and I.R. Fisher, Phys. Rev. B **79**, 014506 (2009).

[53] X.F. Wang, T. Wu, G. Wu, R.H. Liu, H. Chen, Y.L. Xie, and X.H. Chen, New J. Phys. **11**, 045003 (2009).

[54] C. Lester, J.-H. Chu, J.G. Analytis, S.C. Capelli, A.S. Erickson, C.L. Condron, M.F. Toney, I.R. Fisher, and S.M. Hayden, Phys. Rev. B **79**, 144523 (2009).

[55] S. Nandi, M.G. Kim, A. Kreyssig, R.M. Fernandes, D.K. Pratt, A. Thaler, N. Ni, S.L. Budko, P.C. Canfield, J. Schmalian, R.J. McQueeney, and A.I. Goldman, Phys. Rev. Lett. **104**, 057006 (2010).

[56] L. Chauvière, Y. Gallais, M. Cazayous, M.A. Me´asson, A. Sacuto, D. Colson, and A. Forget, arXiv:1007.0720.

[57] F. Hardy, P. Burger, T. Wolf, R.A. Fisher, P. Schweiss, P. Adelmann, R. Heid, R. Fromknecht, R. Eder, D. Ernst, H.v. Lo¨hneysen, and C. Meingast, arXiv:1007.2218.

[58] Q. Huang, J. Zhao, J.W. Lynn, G.F. Chen, J.L. Luo, N.L. Wang, and P. Dai, Phys. Rev. B **78**, 054529 (2008).

[59] H. Luetkens, H.-H. Klauss, M. Kraken, F.J. Litterst, T. Dellmann, R. Klingeler, C. Hess, R. Khasanov, A. Amoto, C. Baines, M. Kosmala, O.J. Schumann, M. Braden, J. Hamann-Borrero, N. Leps, A. Kondrat, G. Behr, J. Werner, and B. Buchner, Nature Mater. **8**, 305 (2009).

[60] Y. Kamihara, T. Nomura, M. Hirano, J.E. Kim, K. Kato, M. Takata, Y. Kobayashi, S. Kitao, S. Higashitaniguchi, Y. Yoda, M. Seto, and H. Hosono, New J. Phys. **12**, 033005 (2010).

[61] S. Margadonna, Y. Takabayashi, M.T. McDonald, M. Brunelli, G. Wu, R.H. Liu, X.H. Chen, and K. Prassides, Phys. Rev. B **79**, 014503 (2009).

[62] A.J. Drew, Ch. Niedermayer, P.J. Baker, F.L. Pratt, S.J. Blundell, T. Lancaster, R.H. Liu, G. Wu, X.H. Chen, I. Watanabe, V.K. Malik, A. Dubroka, M. Rossle, K.W. Kim, C. Baines, and C. Bernhard, Nature Mater. 8, 310 (2009).

[63] N. Ni, A. Thaler, A. Kracher, J.Q. Yan, S.L. Bud'ko, and P.C. Canfield, Phys. Rev. B **80**, 024511 (2009).

[64] S.R. Saha, N.P. Butch, K. Kirshenbaum, and J. Paglione, Phys. Rev. B **79**, 224519 (2009).

[65] F. Han, X. Zhu, P. Cheng, G. Mu, Y. Jia, L. Fang, Y. Wang, H. Luo, B. Zeng, B. Shen, L. Shan, C. Ren, and H.-H. Wen, Phys. Rev. B **80**, 024506 (2009).

[66] (a) D. Kasinathan, A. Ormeci, K. Koch, U. Burkhardt, W. Schnelle, A. Leithe-Jasper, and H. Rosner, New J. Phys. **11**, 025023 (2009); (b) D. Kasinathan, private communication.

[67] A.S. Sefat, D.J. Singh, L.H. VanBebber, Y. Mozharivskyj, M.A. McGuire, R. Jin, B.C. Sales, V. Keppens, and D. Mandrus, Phys. Rev. B **79**, 224524 (2009).

[68] P. Cheng, B. Shen, J. Hu, and H.-H. Wen, Phys. Rev. B **81**, 174529 (2010).

[69] S. Jiang, H. Xing, G. Xuan, C. Wang, Z. Ren, C. Feng, J. Dai, Z. Xu, and G. Cao, J. Phys.: Condens. Matter **21**, 382203 (2009).

[70] W. Schnelle, A. Leith-Jasper, R. Gumeniuk, U. Burkhardt, D. Kasinathan, and H. Rosner, Phys. Rev. B **79**, 214516 (2009).

[71] S. Sharma, A. Bharathi, S. Chandra, V.R. Reddy, S. Paulraj, A.T. Satya, V.S. Sastry, A. Gupta, and C.S. Sundar, Phys. Rev. B **81**, 174512 (2010).

[72] F. Rullier-Albenque, D. Colson, A. Forget, P. Thue´ry, and S. Poissonnet, Phys. Rev. B **81**, 224503 (2010).

[73]A. Thaler, N. Ni, A. Kracher, J.Q. Yan, S.L. Bud'ko, and P.C. Canfield, Phys. Rev. B **82**, 014534 (2010).

[74] Y. Luo, Y. Li, S. Jiang, J. Dai, G. Cao, and Z.-A. Xu, Phys. Rev. B **81**, 134422 (2010).

[75] C. de la Cruz, W.Z. Hu, S. Li, Q. Huang, J.W. Lynn, M.A. Green, G.F. Chen, N.L. Wang, H.A. Mook, Q. Si, and P. Dai, Phys. Rev. Lett. **104**, 017204 (2010).

[76] URL: 5http://arxiv.org/archive/cond-mat4

[77] Q. Si and E. Abrahams, Phys. Rev. Lett. 101, 076401 (2008).

[78] T. Yildirim, Phys. Rev. Lett. 101 (2008), p. 057010; Physica C **469**, 425 (2009).

[79] For a review, D.C. Johnston, in Handbook of Magnetic Materials, Vol. 10, K.H.J. Buschow, ed., Ch. 1, Elsevier, Amsterdam, 1997, pp. 1–237.

[80] M. Norman, Physics **1**, 21 (2008).

[81] M.V. Sadovskii, Physics-Uspekhi **51**, 1201 (2008).

[82] A.L. Ivanovskii, Physics-Uspekhi 51, 1229 (2008).

[83] Yu.A. Izyumov and E.Z. Kurmaev, Physics-Uspekhi **51**, 1261 (2008).

[84] K. Ishida, Y. Nakai, and H. Hosono, J. Phys. Soc. Jpn. **78**, 062001 (2009).

[85] J. Paglione and R.L. Greene, arXiv:1006.4618.

[86] D. Mandrus, A.S. Sefat, M.A. McGuire, and B.C. Sales, Chem. Mater. **2010**, 715 (2010).

[87] Y. Mizuguchi and Y. Takano, arXiv:1003.2696.

[88] For topical invited reviews on Fe-based superconductors, see the special issue Physica C 468 (9–12) (May–June, 2009).

[89] S.J. Clarke, P. Adamson, S.J.C. Herkelrath, O.J. Rutt, D.R. Parker, M.J. Pitcher, and C.F. Smura, Inorg. Chem. **47**, 8473 (2008).

[90] T.C. Ozawa and S.M. Kauzlarich, Sci. Technol. Adv. Mater. **9**, 033003 (2008).

[91] R. Po¨ttgen and D. Johrendt, Z. Naturforsch. **63b**, 1135 (2008).

[92] L.M. Volkova, Supercond. Sci. Technol. **21**, 095019 (2008).

[93] G. Just and P. Paufler, J. Alloys Compd. **232**, 1 (1996).

[94] Proc. Internat. Conf. FeAs High Tc Superconducting Multilayers and Related Phenomena (Superstripes 2008), Rome, Italy, December 9–13, 2008. Guest Editors: Antonio Bianconi, Nicola Poccia, and Alessandro Ricci.

[95] Focus issue on Fe-based superconductors, New J. Phys. 11, (Feb. 2009).

[96] M.D. Lumsden and A.D. Christianson, J. Phys.: Condens. Matter 22 (2010), p. 203203.

[97] S. Nagata and T. Atake, J. Therm. Anal. Cal. **57**, 807 (1999).

[98] P.C. Canfield and S.L. Bud'ko, Annu. Rev. Condens. Matter Phys. **1**, 27 (2010).

[99] C.-H. Lee, A. Iyo, H. Eisaki, H. Kito, M.T. Fernandez-Diaz, T. Ito, K. Kihou, H. Matsuhata, M. Braden, and K. Yamada, J. Phys. Soc. Jpn. **77**, 083704 (2008).

[100] C.-H. Lee, A. Iyo, H. Eisaki, H. Kito, M.T. Fernandez-Diaz, R. Kumai, K. Miyazawa, K. Kihou, H. Matsuhata, M. Braden, and K. Yamada, J. Phys. Soc. Jpn. **77**(Suppl. C), 44 (2008).

[101] S.A.J. Kimber, A. Kreyssig, Y.-Z. Zhang, H.O. Jeschki, R. Valenti, F. Yokaichiya, E. Colombier, J. Yan, T.C. Hansen, T. Chatterji, R.J. McQueeney, P.C. Canfield, A.I. Goldman, and D.N. Argyriou, Nature Mater. **8**, 471 (2009).

[102] H. Mukuda, N. Terasaki, H. Kinouchi, M. Yashima, Y. Kitaoka, S. Suzuki, S. Miyasaka, S. Tajima, K. Miyazawa, P. Shirage, H. Kito, H. Eisaki, and A. Iyo, J. Phys. Soc. Jpn. **77**, 093704 (2008).

[103] H. Mukuda, N. Terasaki, M. Yashima, H. Nishimura, Y. Kitaoka, and A. Iyo, Physica C **469**, 559 (2009).

[104] K. Horigane, H. Hiraka, and K. Ohoyama, J. Phys. Soc. Jpn. **78**, 074718 (2009).

[105] Y. Mizuguchi, Y. Hara, K. Deguchi, S. Tsuda, T. Yamaguchi, K. Takeda, H. Kotegawa, H. Tou, and Y. Takano, Supercond. Sci. Technol. **23**, 054013 (2010).

[106] H. Okabe, N. Takeshita, K. Horigane, T. Muranaka, and J. Akimitsu, Phys. Rev. B **81**, 205119 (2010).

[107] K. Kuroki, H. Usui, S. Onari, R. Arita, and H. Aoki, Phys. Rev. B **79**, 224511 (2009).

[108] S.X. Huang, C.L. Chien, V. Thampy, and C. Broholm, Phys. Rev. Lett. **104**, 217002 (2010).

III. Résultats & discussions

III.1. Introduction

Au cours de la dernière décennie, la supraconductivité non conventionnelle à haute température (haute-T_C) dans les pnictures à base de fer est devenue une réelle préoccupation pour une grande partie de la communauté scientifique. L'histoire a commencé avec la célèbre découverte de la supraconductivité dans les pnictures de fer de type 1111 : LaOFeAs dopés F [1] qui a ouvert une nouvelle voie vers la supraconductivité à haute T_C, et depuis, les supraconducteurs à base de fer sont devenus l'un des domaines de recherche les plus exploités en science des matériaux. [2-9] Les chercheurs avaient soif de telles découvertes, ce qui les a amenés à étendre leurs recherches au-delà de l'ion de fer. En fait, d'autres matériaux de métal de transition (TM) avec une structure de réseau similaire ont été considérés. Par exemple, de nouveaux supraconducteurs avec un réseau similaire basé sur d'autres métaux de transition comme, Ni-3*d*, Rh/Pd-4*d* et Pt/Ir-5*d* ont été étudiés. [10–18] Toutes ces études prédisent une valeur faible des températures critiques T_C. De plus, plusieurs travaux ont confirmé que les pnictures à base de Mn non dopés sont des isolants antiferromagnétiques [19–23] et d'autre part même la pression [24] ou le dopage électronique élevé [25] ne peuvent induire la supraconductivité dans les systèmes LaMnPO et LaOMnAs respectivement lorsque son antiferromagnétisme est supprimé. Ce résultat négatif n'a pas influencé la détermination des chercheurs à cibler d'autres membres de la même famille afin d'améliorer la température critique.

En 2014, W. Wu et *al.* [26] ont confirmé que le composé CrAs devient supraconducteur, avec un ordre antiferromagnétique sous l'effet d'une pression externe. Un an plus tard, Jin-Ke Bao et *al.* ont également trouvé la supraconductivité à 6,1 K dans le pnicture de chrome $K_2Cr_3As_3$. [27] L'apparition d'une supraconductivité non conventionnelle dans ces deux matériaux à base de Cr a renouvelé l'espoir de trouver cette propriété dans d'autres pnictures de chrome, en particulier les composés de type Cr-122 ou -1111. Des études théoriques et expérimentales intenses ont été menées dans ce sens mais jusqu'à présent, les pénictures Cr-122 [28-38] ou Cr-1111 [39-42] se sont avérés être des métaux sans aucun signe de supraconductivité ni par pression ni par dopage.

L'ordre magnétique des pnictures à base de chrome et de fer est différent dans les deux systèmes. Les composés ACr_2Pn_2 présentent un ordre de type Néel, avec des spins Cr pointant le long de l'axe *c*. En revanche, les matériaux AFe_2Pn_2 s'ordonnent de manière

antiféromagnétique avec des spins Fe alignés à l'intérieur du plan *ab* avec une structure de type "stripe". Cette dissemblance peut affecter l'apparition de la supraconductivité dans ces systèmes. On note que notre prédiction de l'état non magnétique du composé KCr_2As_2 peut prédire la supraconductivité.

Cependant, on pense que la corrélation électronique joue un rôle majeur pour la supraconductivité non conventionnelle [38, 43]. L'effet de la substitution de K dans les composés $BaFe_2As_2$ et $BaCr_2As_2$ est différent; le premier améliore la corrélation électronique, contrairement au second, où la corrélation électronique diminue. Au motif que ces supraconducteurs sont des métaux faiblement corrélés où la supraconductivité augmente en raison d'un faible couplage à un mode bosonique à basse énergie [37], la réduction de la corrélation électronique pourrait être importante. Dans ce travail de thèse de doctorat, nous avons présenté la nature des propriétés magnétiques de nombreux pnictures à base de chrome, afin de (i) comparer les types d'interactions d'échange dans ACr_2Pn_2 (ii) vérifier l'itinérance des électrons Cr-*d* dans chaque composé (iii) montrer l'efficacité de l'approche GGA pour prédire la dispersion de bande et la surface de Fermi dans cette famille de matériaux.

D'autre part, la prédiction de nouveaux matériaux antiferromagnétiques permet de compléter ou de remplacer les ferromagnétiques dans les composants actifs des dispositifs spintroniques, tels que les circuits contenant des matériaux antiferromagnétiques (AFM) qui peuvent produire des couples de transfert de spin et des effets de magnétorésistance géante [44]; Métaux antiferromagnétiques à haute température, qui sont également utilisés dans les dispositifs à valve de spin et qui sont considérés comme des détecteurs de courant de spin efficaces; [45] Le stockage robuste d'informations qui peut être réalisé dans des mémoires antiferromagnétiques via des effets relativistes de magnétorésistance et de couple de spin, [46, 47]… etc.

III.2. Structures cristallines et méthode de calcul

Les composés ACr_2Pn_2 cristallisent dans une structure cristalline tétragonale de type $ThCr_2Si_2$ avec un groupe d'espace I4/mmm (n°139) illustré sur la **Figure 1(a)**, où les atomes *A*, Cr et *Pn* se situent en positions wyckoff 2a (0, 0, 0), 4d (0, 1 / 2, 1/4) et 4e (0, 0, z), respectivement [29, 30, 34, 48, 49]. La structure magnétique colinéaire de l'antiferromagnétique formé par les ions Cr et les interactions d'échange entre, dans le plan NN (*in-plane* NN : J_1), dans le plan NNN (*in-plane* NNN : J_2) et hors plan NN le long de l'axe *c* (*out-plane* NN : J_c) sont indiquées sur la **Figure 1(b)**.

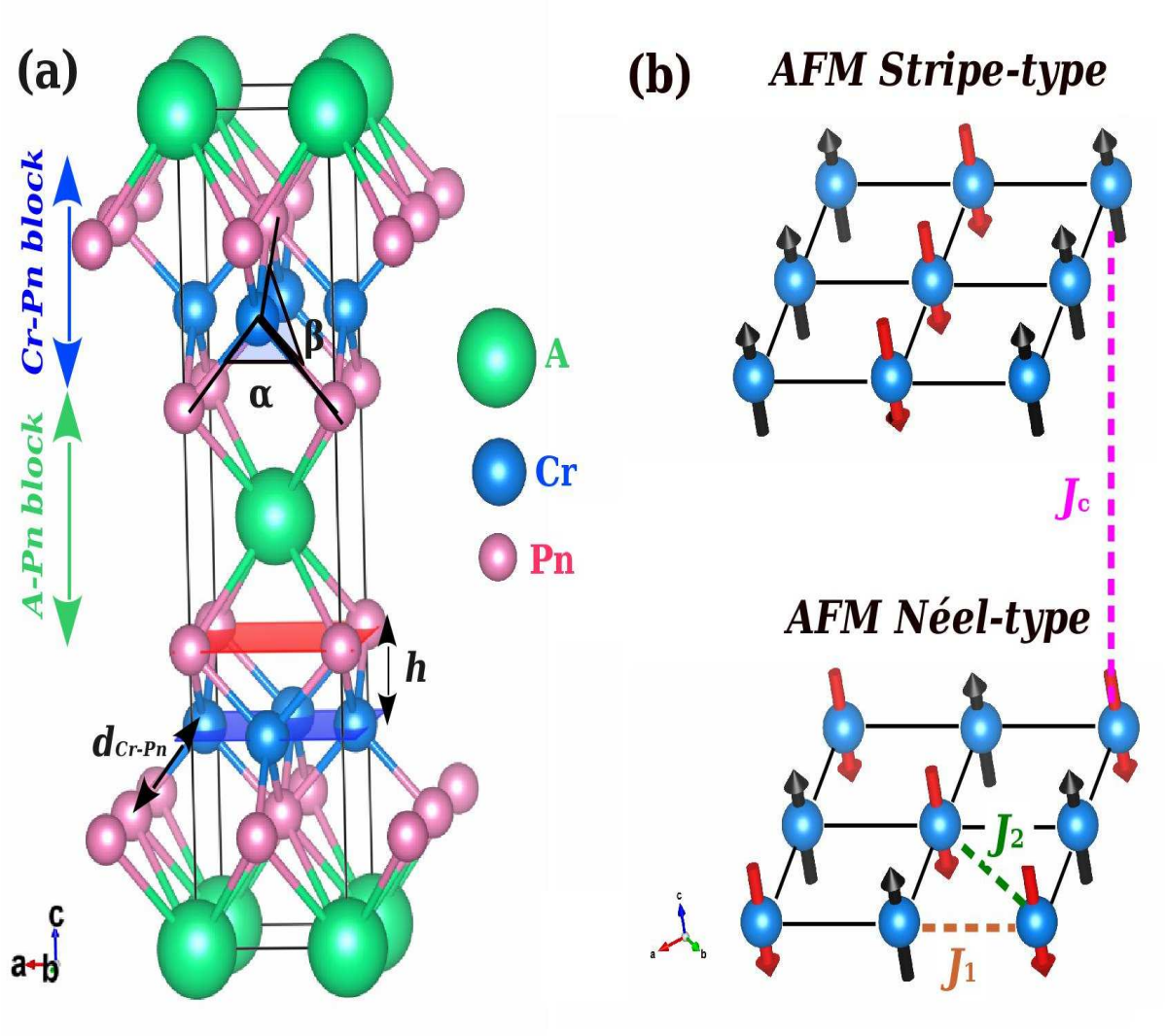


Figure 1: Structure ACr_2Pn_2 composée de blocs alternés. **(a)** La distance entre les couches Cr-Pn (d_{Cr-Pn}) et Cr-Pn (hauteur h); les angles α et β sont représentés dans la structure de type 122-ACr_2Pn_2. **(b)** Structure magnétique colinéaire de l'antiferromagnétique carré formé par les ions Cr. L'interaction d'échange magnétique *dans le plan* NN (J_1), l'interaction d'échange *dans le plan* NNN (J_2) et l'interaction d'échange *hors plan* NN le long de l'interaction d'échange d'axe c (J_c) sont indiquées.

Ici, les calculs ont été effectués dans le cadre de la théorie fonctionnelle de la densité (DFT) implémentée dans le package Wien2*k* [50] basé sur la méthode L/APW+*lo* à potentiel total [51]. Dans ce formalisme, la cellule unitaire est divisée en sphères muffin-tin (MT) sans chevauchement, à l'intérieur desquelles les fonctions de base sont développées en harmoniques sphériques. Les fonctions de base dans la région interstitielle, en dehors des sphères MT, sont des ondes planes. Pour le potentiel d'échange et de corrélation, nous avons utilisé l'approximation de gradient généralisé (GGA) sous la forme PBE (Perdew-Burke-Ernzerhof) [52]. Pour atteindre un degré de convergence inférieur à 1mRy pour tous les composés étudiés, nous avons choisi les paramètres d'entrée indiqués dans le **Tableau 1** tels que: les rayons muffin-étain (R_{mt}), les points *k* et $R_{mt}*K_{max}$.

Table 1: Détail de calcul DFT

$RMT_{MIN} \times K_{MAX} = 8$									
***k*-points**		**NM/FM**		**AFM-Néel (AFM)**		**AFM-Néel (FM)**		**AFM-Stripe (AFM)**	
	Monkhorst-Pack	14 × 14 × 14		11 × 11 × 11		21 × 21 × 6		11 × 11 × 10	
	***k*-points in IBZ**	244		216		264		216	
RMT	**(in *bohr*)**	**Cr**	**As**	**P**	**Ba**	**Sr**	**Ca**	**Cs**	**K**
		2.0	2.2	2.0	2.5	2.35	2.25	2.5	2.2

Configuration Electronique								
	Ba	**Sr**	**Ca**	**Cs**	**K**	**Cr**	**P**	**As**
Cœur e^-	[Kr]$4d^{10}$	[Ar]$3d^{10}$	[Ne]	[Kr]$4d^{10}$	[Ne]	[Ne]	[Ne]	[Ar]
Valence e^-	$5s^25p^66s^2$	$4s^24p^65s^2$	$3s^23p^64s^2$	$5s^25p^66s^1$	$3s^23p^64s^1$	$3s^23p^64s^23d^4$	$3s^23p^3$	$3d^{10}4s^24p^3$

Les propriétés structurales dans cette étude ont été déterminées par un calcul auto cohérent effectué à partir des valeurs expérimentales, sinon théoriques des paramètres structuraux correspondants ou approchées existant dans la littérature, introduites préalablement. 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 de volume par l'équation de *Murnaghan* suivante [53] :

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

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

B est donné par l'équation suivante :

$$B = V\frac{\partial^2 E}{\partial V^2}$$

Avec,

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

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_{tot} (V).

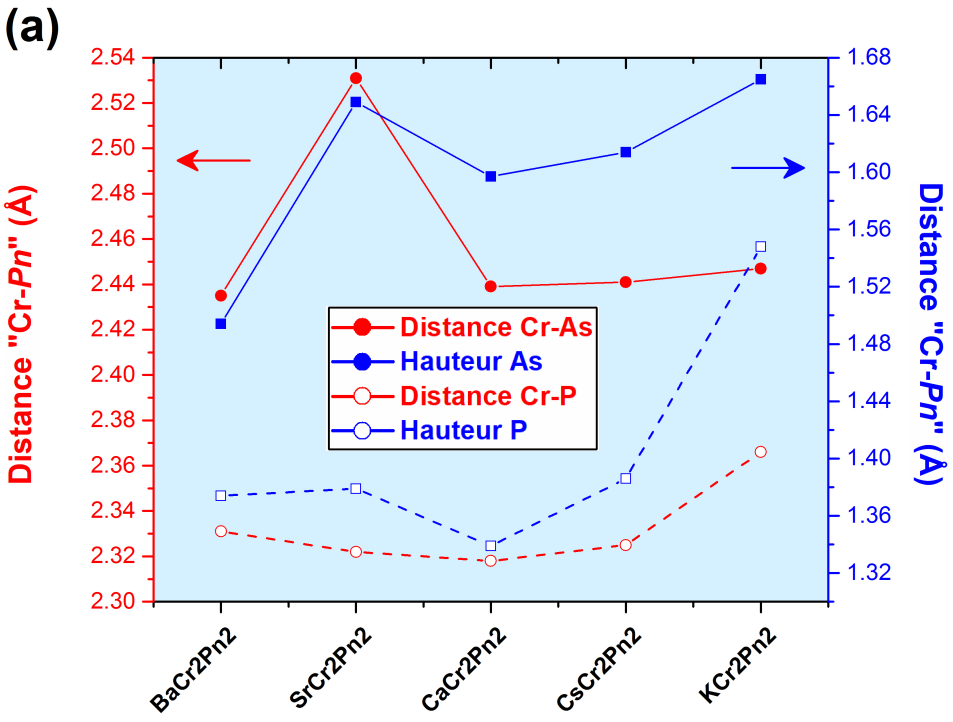
III. 3. Les propriétés structurales

Les paramètres structuraux optimisés de la structure tétragonale centrée des composés ACr_2Pn_2 (A = Ba, Sr, Ca, Sc, K et Pn = As, P) en utilisant l'approche GGA et comparés aux données expérimentales disponibles, sont illustrés dans le **Table 2**. Les différences moyennes entre les constantes de réseau théoriques et expérimentales sont de 5,5%. Nous remarquons que l'approche GGA reproduit bien les constantes de réseau expérimentales et les paramètres atomiques internes. Cependant, les paramètres structuraux calculés (a, c/a, z_{Pn}) des composés ACr_2Pn_2 (A = Ca, Sc, K) et ACr_2P_2 (A = Sr, Ca, Sc, K) sont des quantités prédictives. Les modules de compressibilité de tous les matériaux Cr étudiés sont calculés pour la première fois. En changeant As par P, les volumes diminuent, ce qui est certainement dû à la petite taille du rayon ionique du phosphore. De plus, le paramètre de réseau d'axe c de ACr_2As_2 est plus grand que celui de ACr_2P_2. Cela est dû à la différence de liaison dans ces composés, et en particulier les distances As-As plus grandes dans les composés ACr_2As_2 qui reflètent la liaison As-As. D'après le **Table 2**, nous remarquons que le rapport c/a des composés ACr_2P_2 est plus petit que celui des composés ACr_2As_2. Cela indique que la distance inter-couche le long de l'axe c dans les composés ACr_2As_2 est plus grande que celle des composés ACr_2P_2.

Les paramètres structurels optimisés: distances Cr-*Pn*, hauteur *Pn*, α, β angles de bande sont présentés sur la **Figure 2**.

Tableau 2: Les paramètres structuraux calculés pour les composés ACr_2Pn_2 (A = Ba, Sr, Ca, Sc, K et Pn = As, P) avec la structure tétragonale (groupe d'espace I4/mmm) en utlisant l'approche GGA.

Composés		Volume (Å³)	c/a	a (Å)	c (Å)	z_{Pn}	B (GPa)
$BaCr_2As_2$	Notre travail	102.1	3.58	3.85	13.78	0.3584	100.3
	Exp. [28]	107.3	3.44	3.97	13.63	--	--
	Exp. [29]	106.2	3.44	3.95	13.60	0.3609	--
$SrCr_2As_2$	Notre travail	106.4	3.72	3.85	14.35	0.3649	106.5
	Exp. [30]	98.84	3.31	3.91	12.93	0.3667	--
$CaCr_2As_2$	Notre travail	90.30	3.59	3.69	13.26	0.3704	--
$CsCr_2As_2$		112.6	4.59	3.66	16.81	0.3460	80.9
KCr_2As_2		102.2	4.42	3.59	15.86	0.3550	90.4
$BaCr_2P_2$	Notre travail	93.70	3.50	3.77	13.18	0.3543	112.7
	Exp. [31]	97.83	3.44	3.85	13.22	0.3578	--
$SrCr_2P_2$	Notre travail	87.60	3.35	3.74	12.53	0.3600	119.6
$CaCr_2P_2$	Notre travail	81.90	3.01	3.79	11.40	0.3675	--
$CsCr_2P_2$	Notre travail	108.4	4.18	3.73	15.58	0.3390	91.2
KCr_2P_2	Notre travail	90.10	3.93	3.58	14.06	0.3601	101.5



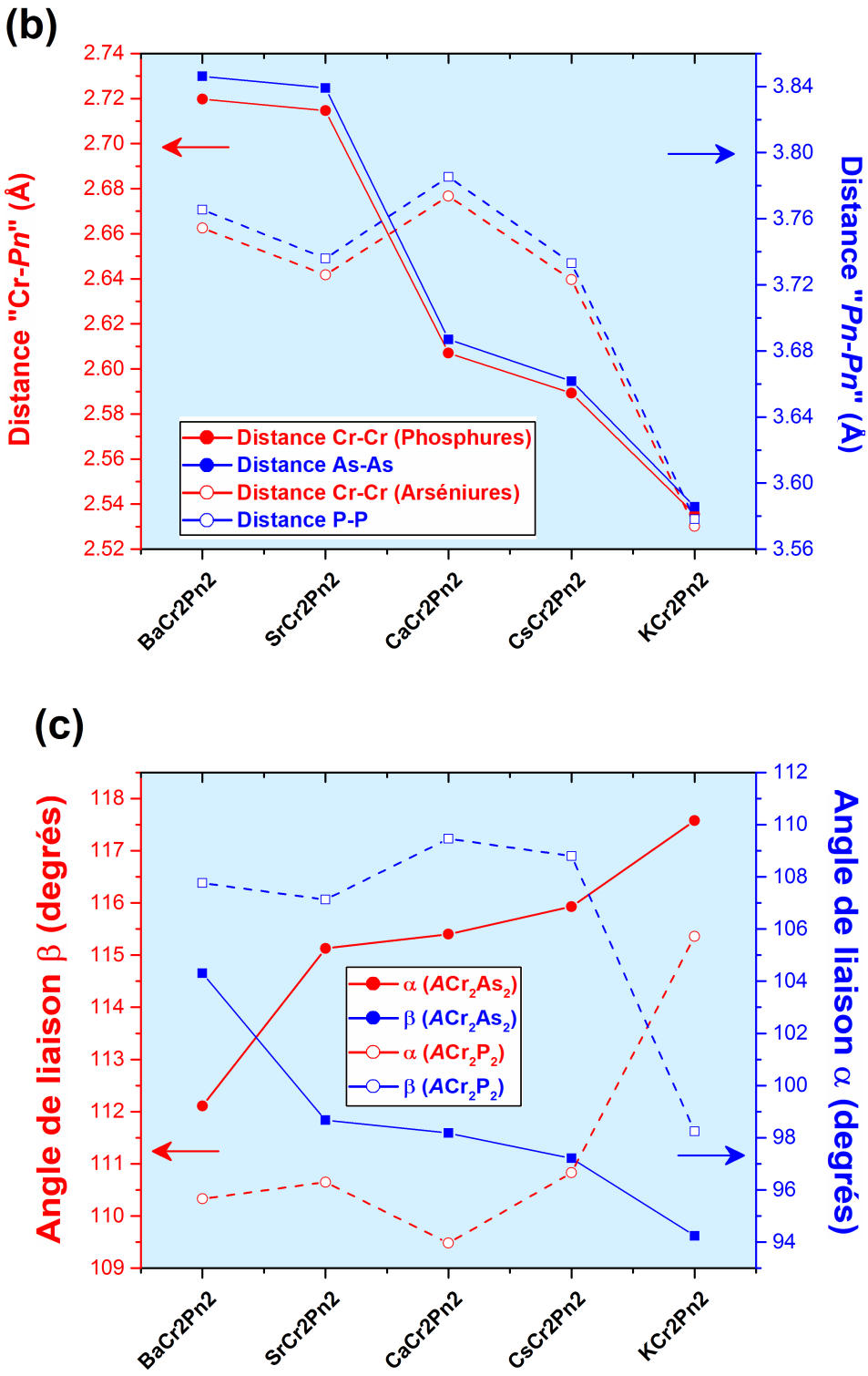


Figure 2: L'évolution des **(a)** distances $d_{Cr\text{-}Pn}$ et l'hauteur h; **(b)** Distances $d_{Cr\text{-}Cr}$ et $d_{Pn\text{-}Pn}$ et **(c)** angles (α et β) pour tous les composés ACr_2Pn_2.

On sait que la distance Cr-*Pn* (Pn = P, As) entre le pnictogène et le métal de transition est la distance interatomique la plus courte dans une couche de Cr*Pn*. La somme des rayons covalents des ions Cr et *Pn* est légèrement supérieure à la longueur de cette distance indiquant de fortes liaisons Cr-Pn dans les couches. D'après la **Figure 2 (a)**, les distances interatomiques Cr-P et les hauteurs *Pn* (distance entre les atomes As et les plans des atomes Cr) sont plus petits que celles des composés basés sur l'élément As. Les valeurs de Cr-P varient entre 2,32 Å et 2,36 Å tandis que les composés ACr_2As_2 ont une valeur de 2,435 Å sauf pour le composé $SrCr_2As_2$ (2,53 Å). Il est démontré que la présence de liaison *Pn–Pn* dans les matériaux AT_2Pn_2 dépend de la distance entre les atomes de pnictogène *Pn–Pn* et que leur nature de liaison peut être modifiée en subsistant l'un des éléments de ces composés [3], ce qui a été vérifié par plusieurs études. [4, 5]

La diminution de la taille de l'élément *A* dans les composés à base d'arsenic conduit à une augmentation de l'angle α. Cette tendance n'est pas respectée dans les composés à base de phosphore car l'angle α passe par un minimum puis augmente (voir **Figure 2c**), tandis que l'angle β dans les matériaux ACr_2Pn_2, qui est proportionnel à la taille *A*, diminue de Ba à K. D'après nos résultats, tous les angles dans les composés Cr-pnictures sont loin de l'angle idéal (109,47°) des systèmes-122.

III.4. Structure magnétique et le modèle de Heisenberg J_1-J_2-J_c

Pour étudier la stabilité magnétique des composés ACr_2Pn_2, nous avons considéré cinq configurations magnétiques différentes illustrées sur la **Figure 3**, notamment: **(a)** l'état ferromagnétique (FM), **(b)** l'ordre antiferromagnétique (AFM) de type "stripe" avec couplage FM inter-couches, **(c)** l'ordre antiferromagnétique (AFM) de type "Néel" avec un couplage FM inter-couches et **(d)** l'ordre antiferromagnétique (AFM) de type "Néel" avec un couplage AFM inter-couches. La cinquième configuration représente l'état non magnétique (NM), qui est pris comme référence.

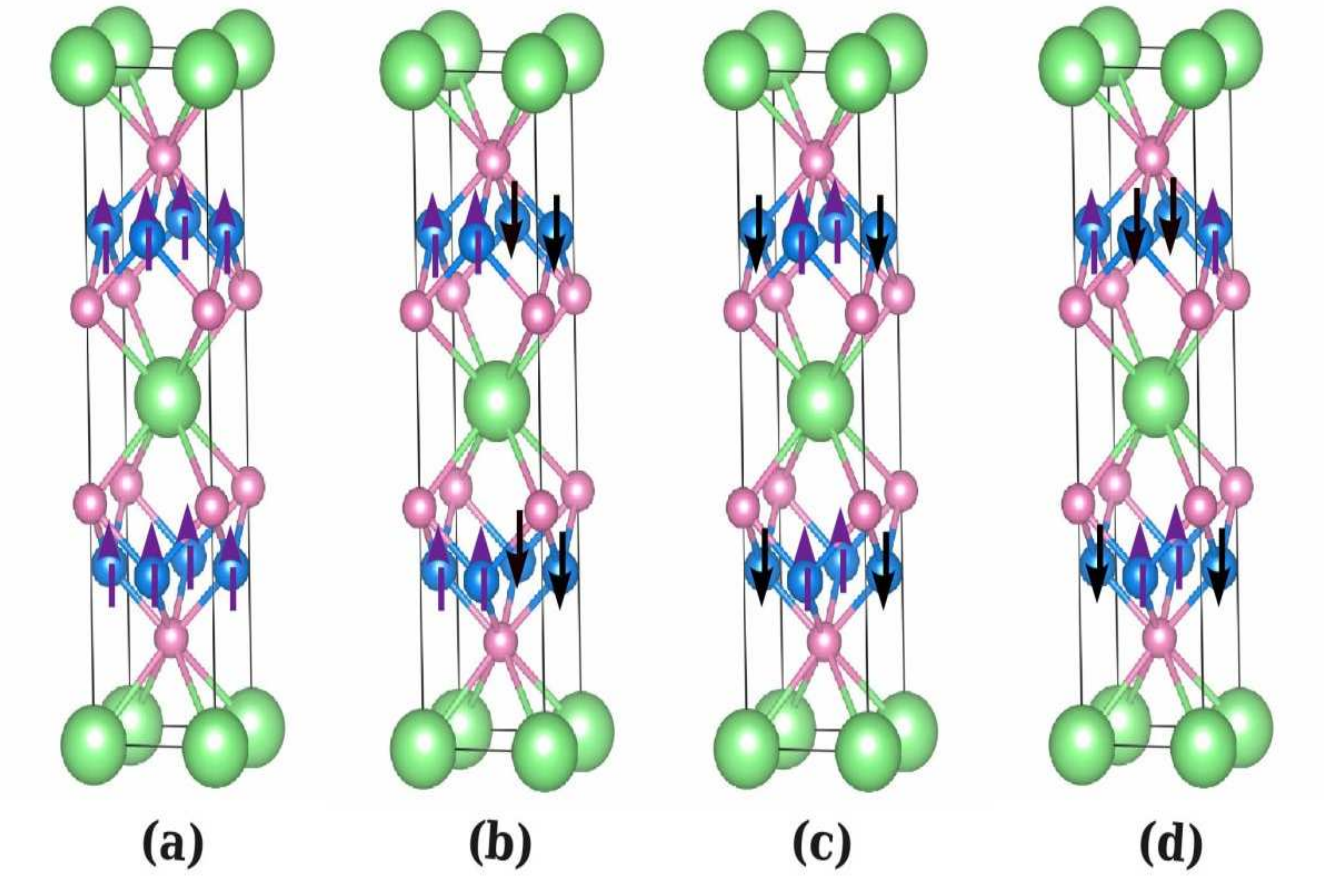


Figure 3: Structures magnétiques de type tétragonal $ThCr_2Si_2$. **(a)** ordre ferromagnétique; **(b)** ordre de type AFM-Stripe avec un couplage FM inter-couches; **(c)** ordre de type AFM-Néel avec un couplage inter-couches FM et **(d)** ordre de type AFM-Néel avec un couplage inter-couches AFM.

Les énergies d'équilibre totales des différents états magnétiques pour tous les Cr-pnictides étudiés sont tracées sur la **Figure 4**. Nous avons vérifié les énergies relatives des cinq configurations magnétiques sélectionnées et nous confirmons que la plupart des composés Cr-pnictide favorisent l'ordre AFM de type Néel avec un couplage inter-couches AFM comme cela a été rapporté par plusieurs groupes de chercheurs [29, 31, 34, 35, 37, 38] pour les systèmes $BaCr_2As_2$ et $SrCr_2As_2$.

Le calcul GGA prédit que le composé $CaCr_2P_2$ adopte l'ordre AFM de type Néel avec un couplage FM inter-couches, tandis que le matériau $CaCr_2As_2$ est trouvé non magnétique. Il faut également noter qu'il existe une concurrence entre les ordres AFM-type-Néel-AFM et AFM-type-Néel-FM dans les composés $CsCr_2As_2$, $CsCr_2P_2$ et KCr_2P_2, indiquée par la superposition de leurs énergies d'équilibre, qui est due à un faible couplage entre les couches.

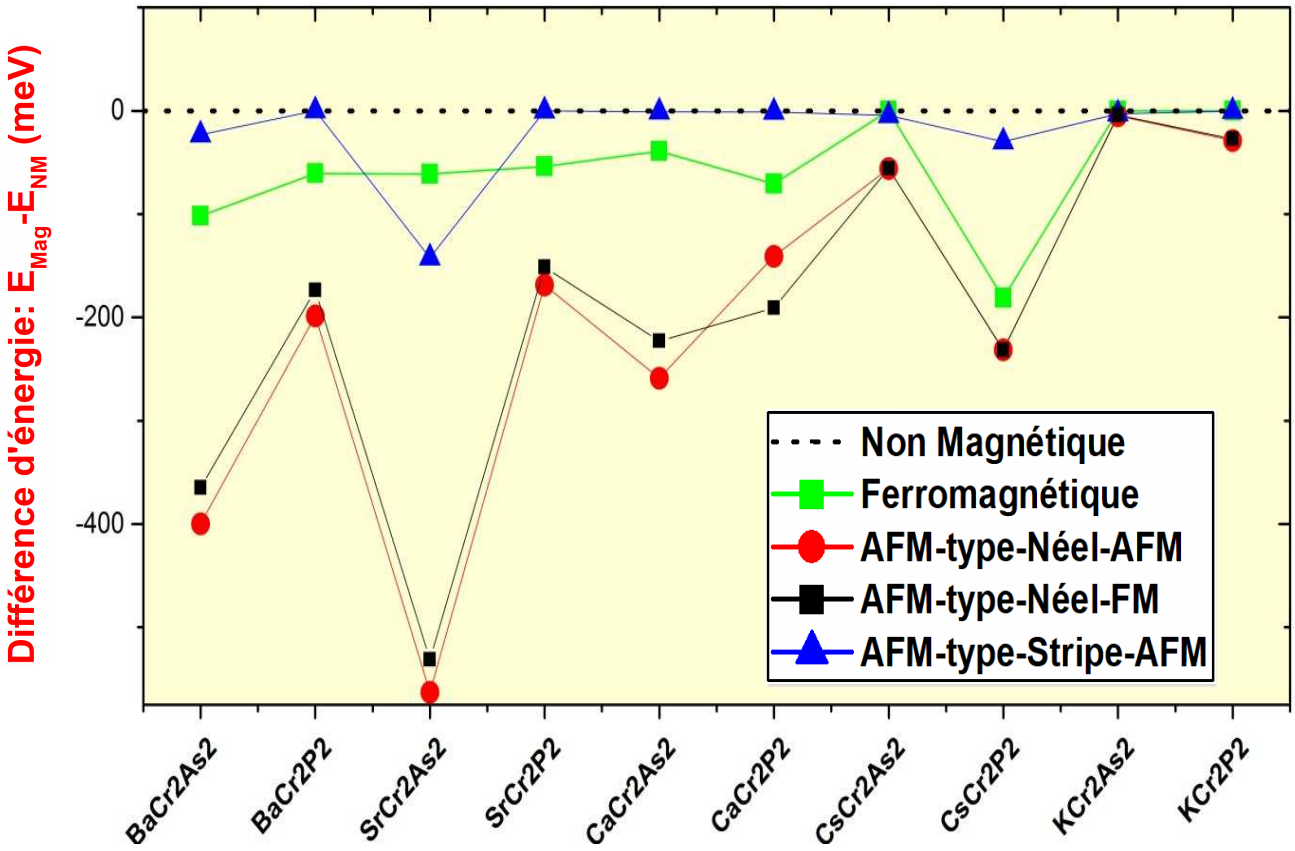


Figure 4: Stabilité de phase magnétique de tous les Cr-pnictures

A T = 0 K, les moments magnétiques de spin calculés par ions Cr en utilisant l'approche GGA comparés aux valeurs théoriques et expérimentales disponibles sont listés dans le **Tableau 3**. Ces valeurs semblent être dans la même gamme que celles de l'expérience; et la plupart de ces résultats sont prédictifs. En raison du manque d'informations dans la littérature sur les propriétés structurales de ces composés, nous avons étendu la comparaison avec d'autres systèmes, tels que les composés LaCrAsO, $EuCr_2As_2$, CrAs et $BaFe_2As_2$, il en résulte qu'un accord numérique est assuré.

Tableau 3: Valeurs des moments magnétiques de spin de l'ion Cr

Componsés		$m_{Cr}(\mu_B)$
$BaCr_2As_2$	Notre simulation	1.94
	Autres simulations	2.01 [34]
	Expérience	2 [28]
		2.2 [39]
		2.4 [29]
$SrCr_2As_2$	Notre simulation	2.26
	Expérience	1.9 [30]
$CaCr_2As_2$	Notre simulation	1.72
$CsCr_2As_2$	Notre simulation	1.11
KCr_2As_2	Notre simulation	(0.57)[a]
$BaCr_2P_2$	Notre simulation	1.53
	Autres simulations	2.93 [31]
$SrCr_2P_2$	Notre simulation	1.47
$CaCr_2P_2$	Notre simulation	1.50
$CsCr_2P_2$	Notre simulation	1.32
KCr_2P_2	Notre simulation	0.84
LaCrAsO	Expérience	1.57 [40]
$EuCr_2As_2$	Expérience	2.1 [35]
	Expérience	1.7 [36]
CrAs	Expérience	1.7 [26]
$BaFe_2As_2$[b]	Expérience	0.87 [54]

[a] La valeur entre parentheses indique le moment magnétique de l'atome Cr m_{Cr} de la phase hypothétique AFM-Néel.
[b] $BaFe_2As_2$ montre l'ordre stripe-AFM le long de la direction *b*.

Maintenant, nous décrivons également le magnétisme des Cr-pnictures par le modèle de Heisenberg J_1-J_2-J_c [54]. Les paramètres d'interaction d'échange J_1, J_2 et J_c sont présentés sur la **Figure 1b**. Les énergies des états magnétiques de la **Figure 4** sont décrites ci-dessous:

$$E_{FM} = N(2J_1 + 2J_2 + J_c)S^2$$
$$E_{stripe-AFM} = N(-2J_2 + J_c)S^2$$
$$E_{Néel-FM} = N(-2J_1 + 2J_2 + J_c)S^2$$
$$E_{Néel-AFM} = N(-2J_1 + 2J_2 - J_c)S^2$$

où N est le nombre de spins S. À partir de ces équations, nous obtenons,

$$J_1 = \frac{E_{FM} - E_{Néel-FM}}{4NS^2}$$
$$J_c = \frac{E_{Néel-FM} - E_{Néel-AFM}}{2NS^2}$$
$$J_2 = \frac{J_1}{2} - \frac{E_{stripe-AFM} - E_{Néel-FM}}{4NS^2}$$

Si J_1>0, une interaction antiferromagnétique est favorisée, et dans le cas contraire une interaction ferromagnétique aura lieu.

Ainsi, nous pouvons calculer les paramètres d'échange magnétique à partir des équations ci-dessus. On note que la température de Néel a été estimée à partir de l'Approximation de Champ Moyen (MFA) et de la Simulation Classique de Monte-Carlo (CMC) à l'aide des équations 41 et 96 respectivement des travaux de D. C. Johnston et *al*. [54] Il faut garder à l'esprit que le MFA surestime la température de transition par rapport à la simulation CMC, notamment pour les structures en couches. [54] Les valeurs d'interaction d'échange (J_1, J_2, J_c) et de la température AFM-Néel ($\mathbf{T_N}$) sont fournies dans le **Tableau 4**.

L'ordre AFM de type Néel dans tous les Cr-pnictures a l'énergie la plus faible que l'ordre AFM de type Stripe puisque les conditions de $J_1 > 0$ et $J_1 > 2J_2$ sont satisfaites. De plus, $J_c > 0$ garantit que l'interaction AFM se produit le long de l'axe *c*. Sauf pour le composé $CaCr_2P_2$, qui satisfait les deux premières conditions avec un J_c négatif, indiquant le couplage FM. Cette exception est liée à la valeur du paramètre c/a réduit du composé $CaCr_2P_2$ par rapport aux autres composés étudiés. À partir du **Tableau 4**, la DFT prédit des valeurs négligeables de J_c pour les composés $CsCr_2As_2$, $CsCr_2P_2$ et KCr_2P_2. Ces trois matériaux possèdent des valeurs élevées du paramètre c/a, ce qui rend le couplage entre les couches très faible et nous confirmons ainsi les résultats de stabilité magnétique indiqués ci-dessus.
On note également que les valeurs calculées des températures de Néel des différents composés étudiés sont très comparables à celles disponibles dans la littérature. [29, 30, 32]

Tableau 4: Les interactions d'échange NN (J_1), NNN (J_2) et intercouche (J_c) obtenues à partir de notre calcul DFT et données en meV; Les températures AFM-Néel (T_N) sont données en Kelvin, en utilisant la méthode du champ moyen (MFA) ($\boldsymbol{T_N^{MFA}}$) et la simulation de Monte Carlo classique (CMC) ($\boldsymbol{T_N^{CMC}}$).

Compounds	J_1	J_2	J_c	J_2/J_1	J_c/J_1	T_N^{MFA}	T_N^{CMC}	T_N^{exp}
$BaCr_2As_2$	4.109	-3.282	1.095	-0.799	0.266	737	558	580 [29]
	6.06[a]	-3.06 [a]	0.31 [a]	-0.51 [a], -0.85[b]	0.05 [a]	--	--	
$SrCr_2As_2$	7.345	-2.404	0.984	-0.327	0.134	956	603	
	5.76[a]	-3.31 [a]	0.16 [a]	-0.57 [a]	0.03 [a]	--	--	~590 [30]
$CaCr_2As_2$	2.874	-2.032	1.123	-0.707	0.391	508	200	--
$CsCr_2As_2$	0.873	-0.367	0.001	-0.420	0.001	115	49	--
KCr_2As_2[c]	0.066	0.013[d]	0.018	0.199	0.278	6	5	~4 [32]
$BaCr_2P_2$	1.763	-1.832	0.777	-1.039	0.441	370	302	
$SrCr_2P_2$	1.521	-1.604	0.354	-1.055	0.354	315	256	--
$CaCr_2P_2$	1.878	-2.025	-1.561	-1.078	-0.831	290	--	--
$CsCr_2P_2$	0.788	-2.760	0.013	-3.50	0.016	329	--	
KCr_2P_2	0.425	-0.209	0.047	-0.492	0.111	61	40	--

[a] reference [33] ou NJS^2 est utilisé (nous avons adapté leurs données dans notre notation).
[b] reference [34], [c] KCr_2As_2 est non-magnétique
[d] J_2 dans le composé KCr_2As_2 est positive mais cela satisfait la condition $J_2 < J_1/2$ de l'ordre de type Néel.

III.5. Structures de bande et surfaces de Fermi

Dans cette partie, nous essayons de montrer l'effet du cation *A* et de l'anion sur la structure de la bande et les propriétés de la surface de Fermi. Les structures de bande des matériaux ACr_2Pn_2 sont très similaires. La valence du cation *A* joue un rôle important dans la détermination des différentes poches dans ces matériaux. Nous n'avons présenté que les structures de bande de $Ba^{2+}Cr_2As_2$ (trois poches de trous au point Γ) et $K^{1+}Cr_2As_2$ (deux poches de trous au point Γ) comme composés prototypes, afin de mieux visualiser et montrer les différentes bandes qui forment les poches de trous. Les structures de bande des matériaux ACr_2As_2 (A = Ba, K) en phase AFM-Néel-AFM le long de la direction G_1-Γ-X-Z-G_1 sont affichées sur la **Figure 5**. Ces figures indiquent que trois (d_{xz}, d_{xz}+d_{yz}, d_z^2 pour A^{2+}) ou deux (d_{xz}+d_{yz} et d_z^2 pour A^{1+}) bandes de caractère Cr traversent le niveau de Fermi. Dans le matériau $BaCr_2A_2$, trois poches de trous de caractère 3*d*-Cr au point Γ sont marquées par I, II et III et deux poches de trous au point Z. En revanche, le composé KCr_2As_2 n'a que deux poches de trous de caractère 3*d*-Cr au point Γ présenté par I et II et une poche de trous au point Z.

Sur la **Figure 6 (a)**, nous présentons la première zone de Brillouin (BZ) des composés de type 122 tétragonaux. Sur les **Figures 6 (b) et (c)**, nous traçons les surfaces de Fermi des composés $CsCr_2As_2$ et $BaCr_2As_2$. Pour la comparaison, nous montrons également dans la **Figure 6 (d)** l'intensité ARPES et la carte de distribution d'énergie momentum de $BaCr_2As_2$ [38]. Les surfaces de Fermi des composés KCr_2As_2, $SrCr_2As_2$, KCr_2P_2 et KCr_2P_2 respectivement sont présentées sur les **Figures 6 (e-h)**. A partir de toutes ces données, deux ou trois poches de trous au centre de la BZ forment la surface de Fermi des Cr-pnictures étudiés. Il est clairement visible que la surface de Fermi calculée du composé $BaCr_2As_2$ s'accorde très bien avec la surface de Fermi expérimentale ARPES. [29, 38, 55] Le calcul GGA montre que la poche du trou profond et médian au point Γ est principalement dérivée des orbitales Cr 3d_{xz}+d_{yz}. La troisième poche de trous à proximité du point Γ provient des orbitales Cr 3d_{xy}. Il faut souligner que le composé $BaCr_2As_2$ possède également deux poches de trous centrées au point Z (voir **Figure 5**).

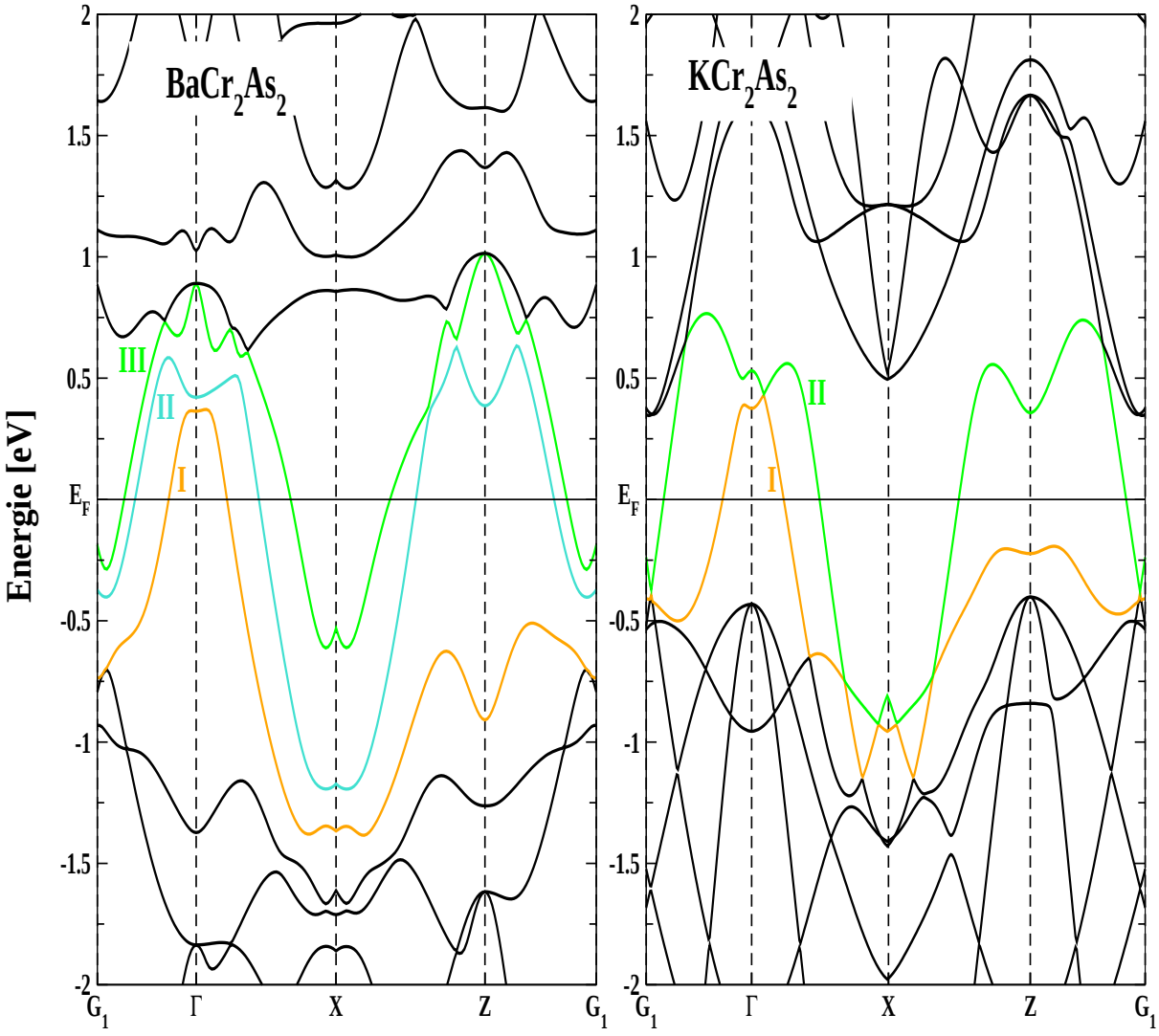


Figure 5: Structure de bandes le long de direction G_1-Γ-X-Z-G_1 pour l'antiferromagnétique $BaCr_2As_2$ et le non-magnétique KCr_2As_2.

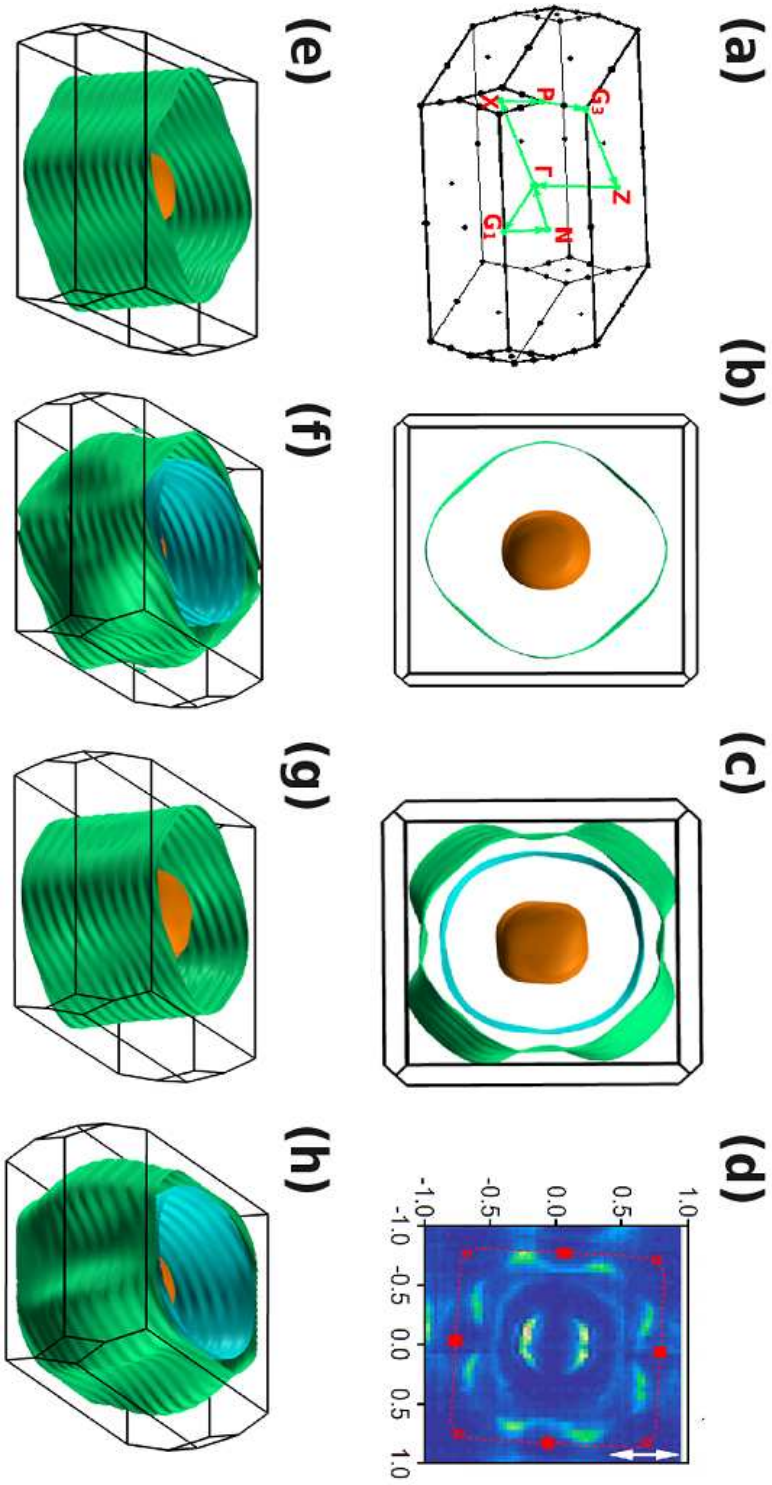


Figure 6: La surface de Fermi calculée. **(a)** La première zone Brillouin de structure tétragonale de type *122*. **(b)** Surface de Fermi 2D du composé $CsCr_2As_2$. **(c)** Surface de Fermi 2D du composé $BaCr_2As_2$. **(d)** l'intensité ARPES et la carte de distribution d'énergie momentum de $BaCr_2As_2$ [38]. **(e-h)** Surface de Fermi 3D des composés KCr_2As_2, $SrCr_2As_2$, KCr_2P_2 et $SrCr_2P_2$ respectivement

III.6. Densités d'états

Nous présentons la densité d'états partielle métallique DOS pour les composés KCr_2P_2 et $BaCr_2P_2$ calculés en utilisant l'approche GGA polarisés en spin dans la phase AFM-Néel-AFM sur les **Figures 7-8**. Pour étudier et analyser l'occupation des états proches du niveau de Fermi, nous nous concentrons uniquement sur les états *d* du chrome (**Figure 7**) et les états *p* du phosphore (**Figure 8**), qui constituent les contributions importantes pour former les hybridations de type *d-p*.

Les densités d'états métalliques (DOS) en particulier des états t_{2g} (d_{xz}, d_{yz} et d_{xy}) et des états e_g (d_z^2 et $d_{x^2-y^2}$) des composés $BaCr_2P_2$ et KCr_2P_2 sont similaires, comme le montre la **Figure 7**. La différence majeure entre ces courbes est le décalage d'états 3*d* (d_z^2) dans l'énergie de liaison indiquant que l'orbitale (d_z^2) est vide dans le cas du composé KCr_2P_2. Ce résultat est attendu puisque le potassium (K) et le baryum (Ba) ont des valences différentes (1+) et (2+) respectivement.

Pour le composé $BaCr_2P_2$, le DOS entre -4 eV et -3 eV consiste en des états hybrides Cr 3*d* ($d_{yz/xz}$ et d_{z^2/x^2-y^2}) et P 4*p* ($p_{x/y/z}$). La région entre -3 eV et -2 eV est composée de Cr 3*d* (d_{xy}) et P 4*p* (p_y). L'hybridation Cr 3*d*-4*p* P est importante dans ces types de matériaux. La densité d'états proches du niveau de Fermi allant de −2 eV à 3 eV provient principalement des états Cr 3*d*. Ainsi, la région DOS proche du niveau de Fermi est formée principalement par les états des couches [CrP].

Il faut également souligner que les contributions des états de valence du cation *A* aux bandes occupées sont négligeables. Cela signifie que les feuilles atomiques *A* et les couches (CrPn) sont liées par des interactions ioniques. Les grandes valeurs des distances *Pn–Pn* (de ~3,57 Å à ~3,86 Å) sont responsables de la faible interaction entre les atomes pnictogen *Pn–Pn*, tandis que la liaison Cr–*Pn* est plus forte car les distances Cr–*Pn* sont plus courtes (de ~2,32 Å à ~2,54 Å) [voir les **Figures 2a** et **2(b)**].

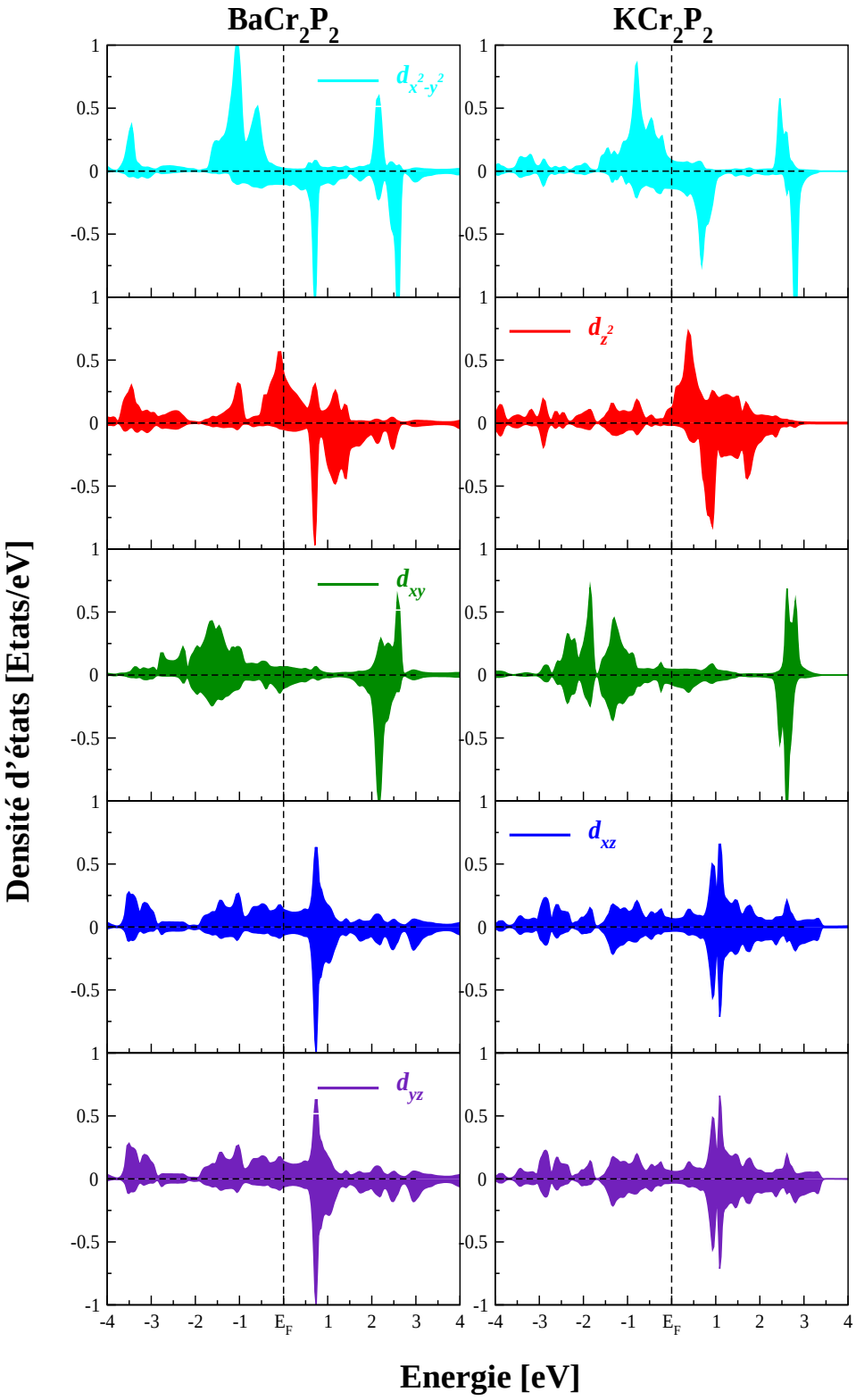


Figure 7: Densités d'états partielles des orbitales Cr-*d* des composés $BaCr_2P_2$ et KCr_2P_2.

Dans le cas du composé KCr_2P_2, la différence de valence entre les atomes K et Ba provoque un déplacement des états Cr 3*d* et P 4*p* vers la bande de conduction de l'ordre de 0,5 eV, et par conséquent induit d'autres hybridations à d'autres niveaux énergétiques (voir **Figure 7-8**). De plus, on note que les bandes Cr sont un peu plus larges dans $BaCr_2As_2$ que dans KCr_2As_2, indiquant que la distance Cr-Cr est plus courte dans le composé à base de K (voir **Figure 2b**). A partir de toute ces constatations, on peut déduire que l'élément *A* joue un rôle dans la nature de liaison de ces matériaux.

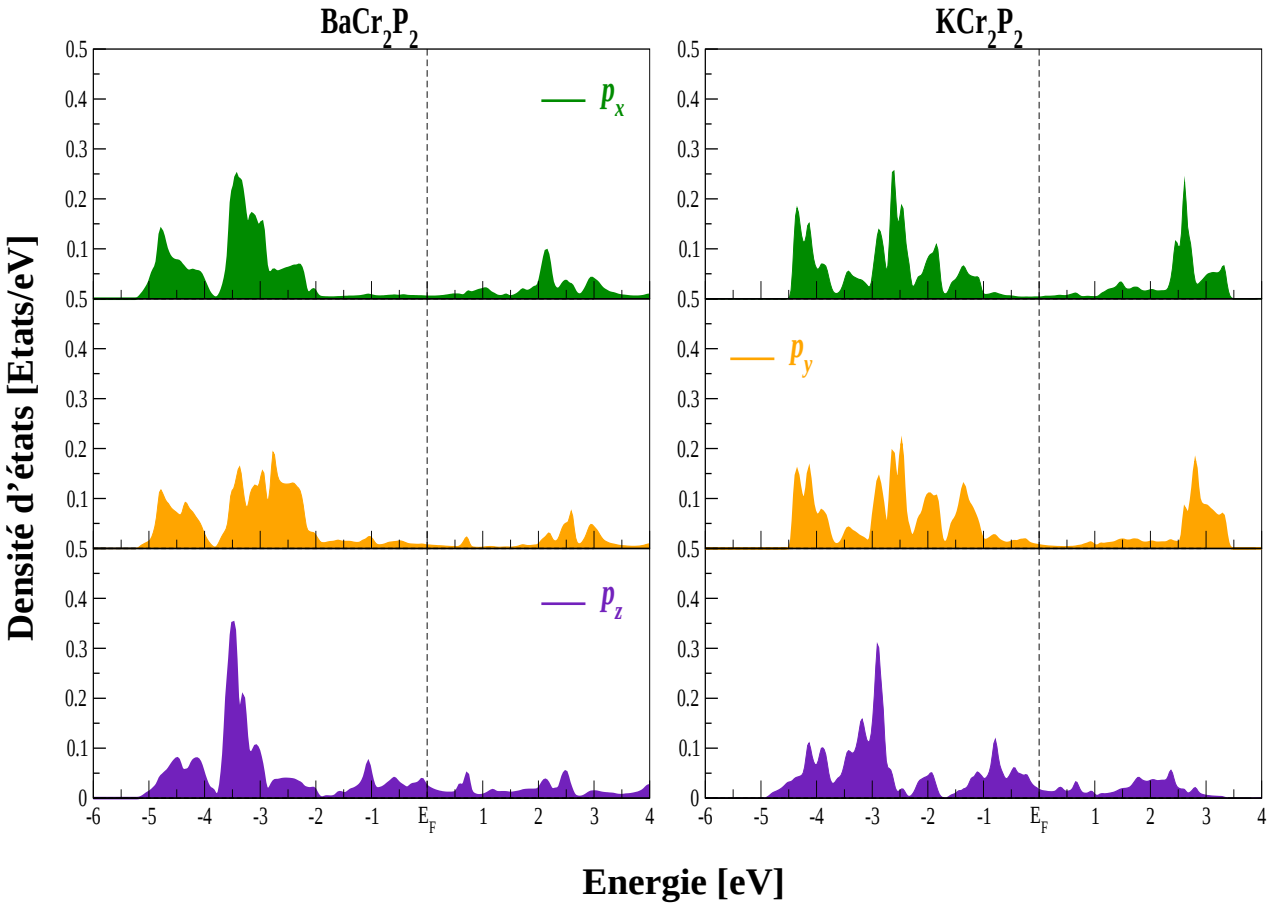


Figure 8: Densités d'états partielles des orbitales P-*p* des composés $BaCr_2P_2$ et KCr_2P_2.

III.7. L'effet de la pression sur la structure électronique des systèmes Cr-122 et Fe-122

L'application d'une pression hydrostatique est un outil efficace pour ajuster les différents paramètres dépendants de la constante de réseau dans les solides. Les changements correspondants dans les états de bandes fournissent des informations détaillées sur la nature des mécanismes fondamentaux qui sont responsables des phénomènes observés. Les structures de bandes de caractère *d* à pression normale pour les composés Cr-pnictures et sous pression hydrostatique pour les composés Fe-pnictures sont présentées dans la **Figure 9 et 10** respectivement.

Dans ce qui suit, nous comparons les structures de bandes des systèmes Cr-pnictures dans une plage de points de hautes symétries. D'après la **Figure 9**, il y a trois bandes de type d_{xz}, $d_{xz}+d_{yz}$, d_z^2 pour les composés $A^{2+}Cr_2Pn_2$ et deux bandes de type $d_{xz}+d_{yz}$ et d_z^2 pour $A^{1+}Cr_2Pn_2$ traversent le niveau de Fermi.

Dans le cas des composés $A^{2+}Cr_2Pn_2$, les deux premières bandes au point Γ proviennent des orbitales Cr $3d_{xz}+d_{yz}$ et la troisième est dérivée des orbitales Cr $3d_{xy}$. Ces systèmes possèdent aussi deux bandes au point Z (voir **Figure 5**). Tandis que les matériaux $A^{1+}Cr_2Pn_2$ ont seulement deux bandes de caractère 3*d*-Cr au point Γ et une autre au point Z. On remarque qu'il ya une ressemblance topologique entre toutes ces tracés, la différence réside seulement au niveau des orbitales Cr $3d_{xy}$. La bande d_{xy} centré le long de la direction $X \rightarrow G_3$ et $G_1 \rightarrow N$ quitte progressivement le niveau de Fermi pour des énergies plus élevées et ne participe pas à la formation des poches d'électrons en particulier pour les systèmes $A^{1+}Cr_2Pn_2$.

L'application d'une pression hydrostatique sur les pnictures de fer influence fortement la structure électronique ainsi que les propriétés de transports et la supraconductivité. Au-delà d'une pression de 9 GPa, le composé $BaFe_2As_2$ devient supraconducteur. Alors que son homologue, le matériau KFe_2As_2, est un supraconducteur à une pression atmosphérique. La **Figure 10** représente les structures de bandes des composés $BaFe_2As_2$ et KFe_2As_2 sous l'effet d'une pression hydrostatique allant jusqu'à 15 GPa.

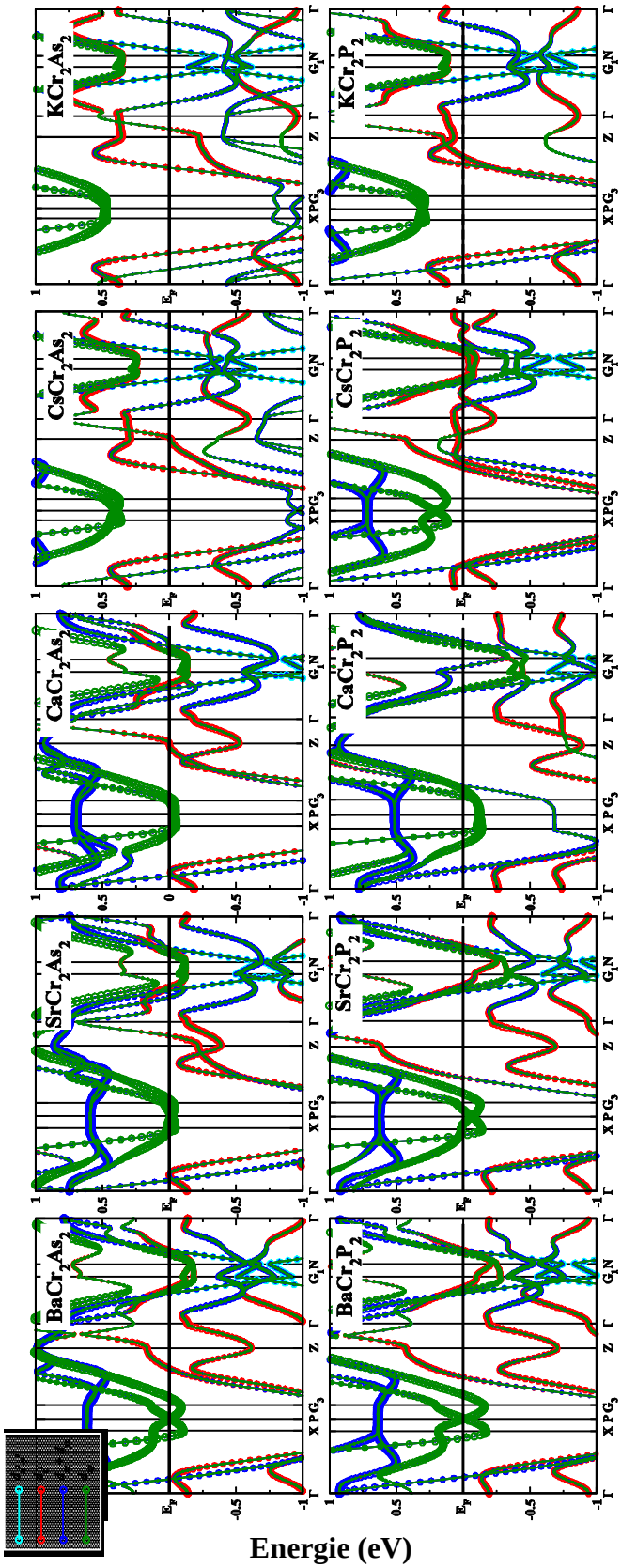


Figure 9: Structures de bandes du caractère *d* le long de direction Γ-X-P-G_3-Z-Γ-G_1-N-Γ pour les systèmes Cr-122 à pression ambiante.

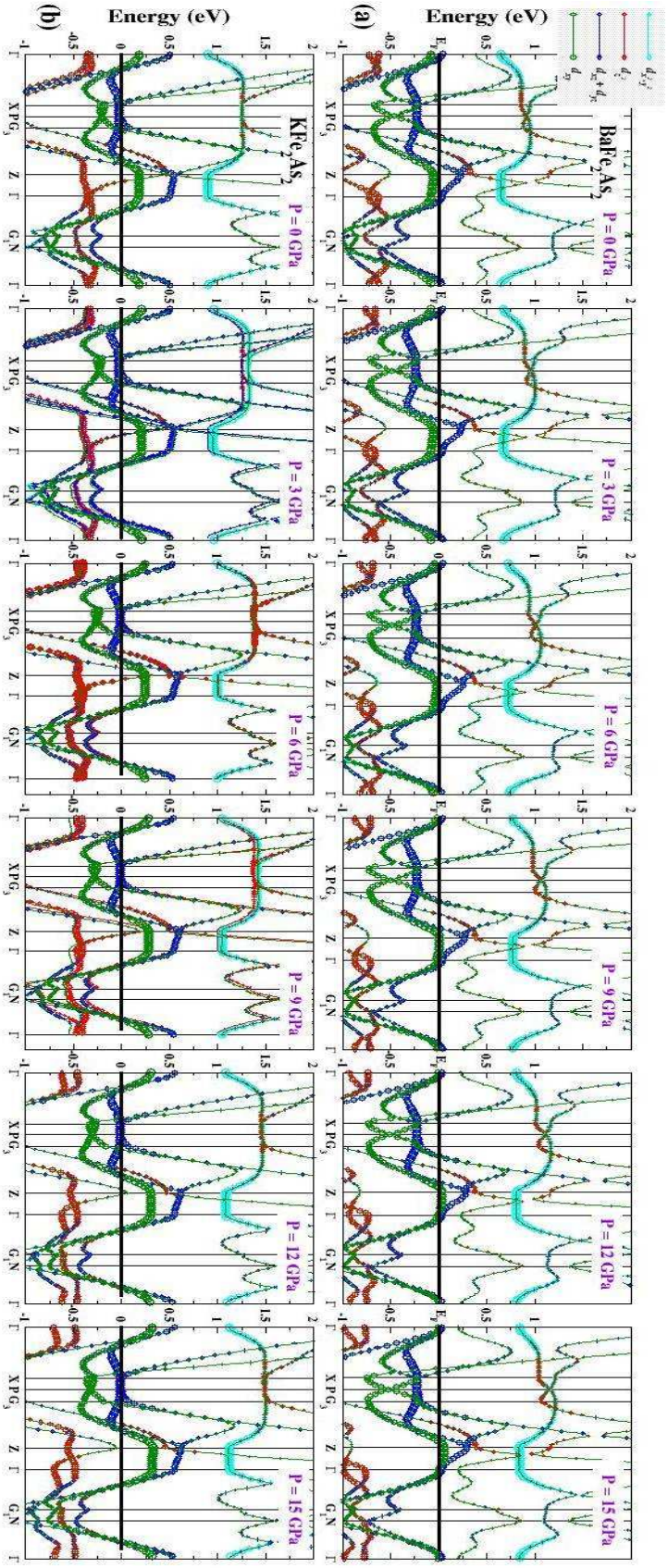


Figure 10: La structure de bandes sous l'effet de la pression hydrostatique (0-15 GPa) – **(a)** le composé $BaFe_2As_2$, **(b)** le composé KFe_2As_2.

Il est évident que les deux trous "d_{xy} et d_{xz}+d_{yz}" au niveau de Fermi participent fortement dans le mécanisme de la supraconductivité de ces systèmes. En plus, à partir de la **Figure 10.a**, la bande d'origine d_{xy} est totalement remplie, jusqu'à la pression 9 GPa, où cette bande participe clairement au niveau de Fermi. De cette manière, des trous ont été créés sous l'effet de la pression. En conséquence, à partir de 9 GPa, les deux trous forment la surface de Fermi du composé $BaFe_2As_2$. Donc, le matériau est devenu un supraconducteur à partir de 9 GPa. Ce résultat est confirmé expérimentalement. Cependant, la **Figure 10.b** montre que les deux bandes dans le supraconducteur KFe_2As_2 traversent le niveau de Fermi.

A l'issue de cette prédiction, nous avons comparé l'effet de la pression sur la structure de bande du composé $BaCr_2As_2$ avec les deux autres matériaux $BaFe_2As_2$ et KFe_2As_2 (voir la **Figure 11**). Dans le composé $BaCr_2As_2$, l'orbital 'd_{xz}+d_{yz}' se trouve dans la région de la conduction. Donc, il est clair qu'il ne participe pas dans le mécanisme du transport (la conductivité). De plus, la différence du nombre d'électrons de l'orbital 3*d*, entre le fer et le chrome ($6e^-$ pour Fe et $4e^-$ pour Cr) fait que la bande de caractère d_{xz}+d_{yz} est vide pour le $BaCr_2As_2$ et partiellement vide pour le $BaFe_2As_2$; même si la pression hydrostatique est appliquée. Par conséquent, la prédiction précédente n'est absolument pas valable pour le composé $BaCr_2As_2$. A cet effet, la supraconductivité dans le matériau pur $BaCr_2As_2$ est probablement inatteignable. Néanmoins, un dopage de type *n* peut satisfaire notre prédiction.

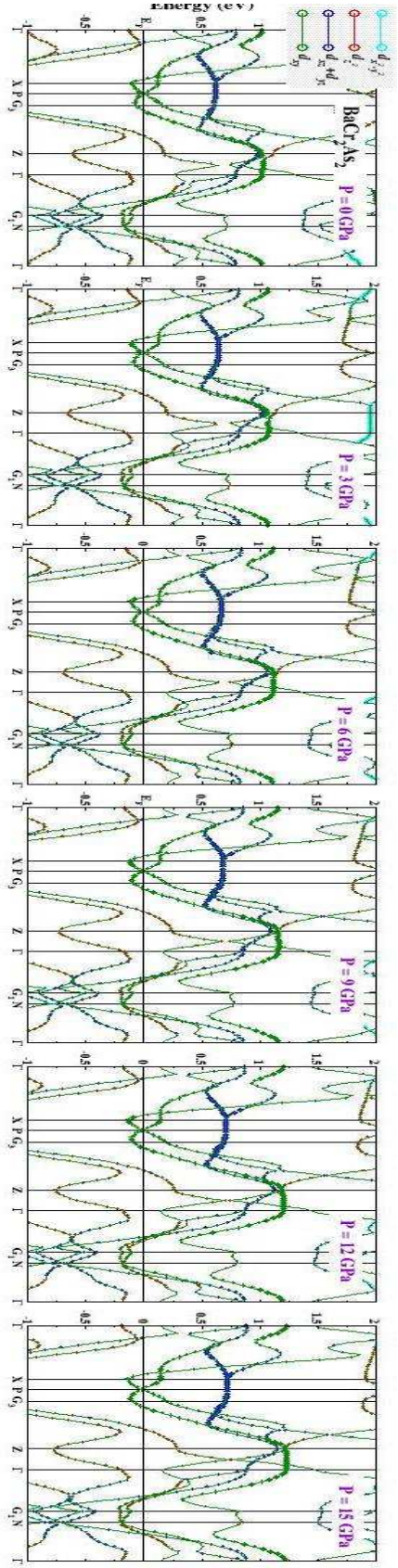


Figure 11 : La structure de bandes du composé $BaCr_2As_2$ sous l'effet de la pression hydrostatique (0-15 GPa).

Références

[1] Y. Kamihara, T. Watanabe, M. Hirano, and H. Hosono, J. Am. Chem. Soc. **130**, 3296 (2008).

[2] X. H. Chen, T. Wu, G. Wu, R. H. Liu, H. Chen and D. F. Fang, Nature (London) **453**, 761 (2008).

[3] G. F. Chen, Z. Li, D. Wu, G. Li, W. Z. Hu, J. Dong, P. Zheng, J. L. Luo, and N. L. Wang**,** Phys. Rev. Lett. **100**, 247002 (2008).

[4] M. Rotter, M. Tegel, and D. Johrendt, Phys. Rev. Lett. **101**, 107006 (2008).

[5] C. Gen-Fu, L. Zheng, L. Gang, H. Wan-Zheng, D. Jing, Z. Jun, Z. Xiao-Dong, Z. Ping, W. Nan-Lin and L. Jian-Lin, Chin. Phys. Lett. **25**, 3403 (2008).

[6] K. Sasmal, B. Lv, B. Lorenz, A. M. Guloy, F. Chen, Y. Y. Xue, and C. W. Chu, Phys. Rev. Lett. **101**, 107007 (2008).

[7] G. Wu, H. Chen, T. Wu, Y. L. Xie, Y. J. Yan, R. H. Liu, X. F. Wang, J. J. Ying, and X. H. Chen, J. Phys. Condens. Matter **20**, 422201 (2008).

[8] A. S. Sefat, A. Huq, M. A. McGuire, R. Jin, B. C. Sales, D. Mandrus, L. M. D. Cranswick, P. W. Stephens, K. H. Stone, Phys. Rev. B **78**, 104505 (2008).

[9] C. F. Miclea, M. Nicklas, H. S. Jeevan, D. Kasinathan, Z. Hossain, H. Rosner, P. Gegenwart, C. Geibel, and F. Steglich, Phys. Rev. B **79**, 212509 (2009).

[10] 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).

[12] E. D. Bauer, F. Ronning, B. L. Scott, and J. D. Thompson, Phys. Rev. B **78**, 172504 (2008).

[13] F. Ronning, E. D. Bauer, T. Park, S.-H. Baek, H. Sakai, and J. D. Thompson, Phys. Rev. B **79**, 134507 (2009).

[14] Y. Tomioka, S. Ishida, M. Nakajima, T. Ito, H. Kito, A. Iyo, H. Eisaki, and S. Uchida, Phys. Rev. B **79**, 132506 (2009).

[15] K. Kudo, Y. Nishikubo, and M. Nohara, J. Phys. Soc. Jpn. **79**, 123710 (2010).

[16] N. Berry, C. Capan, G. Seyfarth, A. D. Bianchi, J. Ziller, and Z. Fisk, Phys. Rev. B **79**, 180502 (2009).

[17] D. Hirai, T. Takayama, D. Hashizume, R. Higashinaka, A. Yamamoto, A. Hiroko, and H. Takagi, Phys. C (Amsterdam, Neth.) **470**, Suppl. 1, S296 (2010).

[18] M. Imai, S. Emura, M. Nishio, Y. Matsushita, S. Ibuka, N. Eguchi, F. Ishikawa, Y. Yamada, T. Muranaka, and J. Akimitsu, Supercond. Sci. Technol. **26**, 075001 (2013).

[19] A. T. Satya, A. Mani, A. Arulraj, N. V. Chandra Shekar, K. Vinod, C. S. Sundar, and A. Bharathi, Phys. Rev. B **84**, 180515(R) (2011).

[20] J. Simonson, Z. Yin, M. Pezzoli, J. Guo, J. Liu, K. Post, A. Efimenko, N. Hollmann, Z. Hu, H.-J. Lin C.-T. Chen, C. Marques, V. Leyva, G. Smith, J. W. Lynn, L. L. Sun, G. Kotliar, D. N Basov, L. H. Tjeng, and M. C. Aronson, Proc. Natl. Acad. Sci. USA **109**, E1815 (2012).

[21] A. Beleanu, J. Kiss, G. Kreiner, C. Kohler, L. Muchler, W. Schnelle, U. Burkhardt, S. Chadov, S. Medvediev, D. Ebke et al., Phys. Rev. B **88**, 184429 (2013).

[22] J. Lamsal, G. S. Tucker, T. W. Heitmann, A. Kreyssig, A. Jesche, A. Pandey, W. Tian, R. J. McQueeney, D. C. Johnston, and A. I. Goldman, Phys. Rev. B **87**, 144418 (2013).

[23] M. A. McGuire and V. O. Garlea, Phys. Rev. B **93**, 054404 (2016).

[24] J. Guo, J. W. Simonson, L. L. Sun, Q. Wu, P. W. Gao, C. Zhang, D. C. Gu, G. Kotliar, M. Aronson, and Z. X. Zhao, Sci. Rep. **3**, 2555 (2013).

[25] T. Hanna, S. Matsuishi, K. Kodama, T. Otomo, S. I. Shamoto, and H. Hosono, Phys. Rev. B **87**, 020401(R) (2013).

[26] W. Wu, J. Cheng, K. Matsubayashi, P. Kong , F. Lin , C. Jin, N. Wang, Y. Uwatoko and J. Luo, Nat Commun **5**, 5508 (2014).

[27] J. K. Bao, J. Y. Liu, C. W. Ma, Z. H. Meng, Z. T. Tang, Y. L. Sun, H. F. Zhai, H. Jiang, H. Bai, C. M. Feng, Z. A. Xu, and G. H. Cao, Phys. Rev. X **5**, 011013 (2015).

[28] A. S. Sefat, D. J. Singh, L. H. VanBebber, Y. Mozharivskyj, M. A. McGuire, R. Jin, B. C. Sales, V. Keppens, and D. Mandrus, Phys. Rev. B **79**, 224524 (2009).

[29] K. A. Filsinger, W. Schnelle, P. Adler, G. H. Fecher, M. Reehuis, A. Hoser, J. U. Hoffmann, P. Werner, M. Greenblatt, and C. Felser, Phys. Rev. B **95**, 184414 (2017).

[30] P. Das, N. S. Sangeetha, G. R. Lindemann, T. W. Heitmann, A. Kreyssig, A. I. Goldman, R. J. McQueeney, D. C. Johnston, and D. Vaknin, Phys. Rev. B **96**, 014411 (2017).

[31] R. A. Jishi, J. P. Rodriguez, T. J. Haugan and M. A. Susner, J. Phys.: Condens. Matter **32**, 025502 (2020).

[32] G. H. Cao, J. K. Bao, Z. T. Tang, Y. Liu and H. Jiang, Philosophical Magazine, **97**, 8, 591–611 (2017).

[33] W. Zhou, P. Hu, S. Li and S. Wu, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, **476**, 254-257 (2019).

[34] D. J. Singh, A. S. Sefat, M. A. McGuire, B. C. Sales, and D. Mandrus, Phys. Rev. B **79**, 094429 (2009).

[35] U. B. Paramanik, R. Prasad, C. Geibel, and Z. Hossain, Phys. Rev. B **89**, 144423 (2014).

[36] S. Nandi, Y. Xiao, N. Qureshi, U. B. Paramanik, W. T. Jin, Y. Su, B. Ouladdiaf, Z. Hossain, and Th. Bruckel, Phys. Rev. B **94**, 094411 (2016).

[37] M. Edelmann, G. Sangiovanni, M. Capone, and L. de'Medici, Phys. Rev. B **95**, 205118 (2017).

[38] J. Nayak, K. Filsinger , G. H. Fecher , S. Chadov, J. Minar, E. D. L. Rienks, B. Buchner, S. P. Parkine, J. Fink, and C. Felser, PNAS, **114**, 47, 12425 (2017).

[39] P. G. Naumov, K. Filsinger, O. I. Barkalov, G. H. Fecher, S. A. Medvedev, and C. Felser, Phys. Rev. B **95**, 144106 (2017).

[40] S. W. Park, H. Mizoguchi, K. Kodama, S. Shamoto, T. Otomo, S. Matsuishi, T. Kamiya, and H. Hosono, Inorg. Chem., **52**, 13363−13368 (2013).

[41] W. S. Wang, M. Gao, Y. Yang, Y. Y. Xiang, and Q. H. Wang, Phys. Rev. B **95**, 144507 (2017).

[42] J. M. Pizarro, M. J. Calderon, J. Liu, M. C. Munoz, and E. Bascones, Phys. Rev. B **95**, 075115 (2017).

[43] A. van Roekeghem, P. Richard, H. Ding, and S. Biermann, C. R. Physique **17**, 140 (2016)

[44] A. H. MacDonald and M. Tsoi, Philos. Trans. A. Math. Phys. Eng. Sci. **369**, 3098–114 (2011).

[45] J. B. S. Mendes, R. O. Cunha, O. Alves Santos, P. R. T. Ribeiro, F. L. A. Machado, R. L. Rodrıguez-Suarez, A. Azevedo, and S. M. Rezende, Phys. Rev. B **89**, 140406(R) (2014)

[46] A. B. Shick, S. Khmelevskyi, O. N. Mryasov, J. Wunderlich, and T. Jungwirth, Phys. Rev. B **81**, 212409 (2010).

[47] J. Zelezny, H. Gao, K. Vyborn´y, J. Zemen, J. Masek, A. Manchon, J. Wunderlich, J. Sinova, and T. Jungwirth, Phys. Rev. Lett. **113**, 157201 (2014).

[48] M. Pfisterer, G. Nagorsen, Z. Naturforsch. B, **35**, 703 (1980).

[49] M. Pfisterer, G. Nagorsen, Z. Naturforsch. B, **38**, 811 (1983).

[50] 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.

[51] E. Sjostedt, L. Nordstrom, and D. J. Singh, Solid State Commun. **114**, 15 (2000).

[52] J. P. Perdew, S. Burke, M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. **77**, 3865 (1996).

[53] F. D. Murnaghan. Proc. Natl. Acad. Sci. USA**, 30**, 5390 (1944).

[54] D. C. Johnston, R. J. McQueeney, B. Lake, A. Honecker, M. E. Zhitomirsky, R. Nath, Y. Furukawa, V. P. Antropov, and Yogesh Singh, Phys. Rev. B **84**, 094445 (2011).

[55] K. Matan, R. Morinaga, K. Iida, and T. J. Sato, Phys. Rev. B **79**, 054526 (2009).

[56] P. Richard, A. van Roekeghem, B. Q. Lv, Tian Qian, T. K. Kim, M. Hoesch, J.-P. Hu, Athena S. Sefat, Silke Biermann, and H. Ding, Phys. Rev. B **95**, 184516 (2017).

Conclusions & Perspectives

Après une brève introduction présentant les enjeux de ce travail, nous avons décrit dans le Chapitre 1 le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et la méthode L/APW+*lo* à potentiel total implémentée dans le code WIEN2k, l'outil de base que nous avons utilisé pour accéder aux propriétés physiques des composés ACr_2Pn_2 au niveau microscopique. Le Chapitre 2 a fait le point sur le concept de la supraconductivité au sein de la famille des pnictures. Dans le Chapitre 3 nous avons mené une étude systématique des propriétés magnétiques et électroniques d'une série de composés tétragonaux ACr_2Pn_2 (A = Ba, Sr, Ca, Sc, K et Pn = As, P) en utilisant l'approche GGA.

Au cours de ce travail de thèse, nous avons pu mettre en évidence de nombreux résultats originaux :

- Les calculs GGA indiquent que les ions Cr ont un moment itinérant et que la configuration magnétique la plus stable dans la couche de Cr est d'ordre AFM-Néel-AFM.
- Tous les composés de Cr-pnictide se trouvent métalliques.
- Les résultats confirment que les interactions magnétiques peuvent être bien décrites par les première, deuxième et troisième interactions des plus proches voisines. Les deux conditions importantes $J_1 > 2\ J_2$ et $Jc > 0$ sont satisfaites pour tous les systèmes étudiés.
- Les températures de Néel pour la plupart des Cr-pnictures sont calculées pour la première fois.
- En raison de la différence de valence dans les Cr-pnictures, les structures de bande et les surfaces de Fermi ont des poches différentes.
- La surface de Fermi calculée du composé $BaCr_2As_2$ s'accorde très bien avec celle expérimentale ARPES.
- De plus, les calculs de GGA montrent que l'hybridation Cr *d-p* P est importante dans cette série de composés, et sa formation dépend également de la valence du cation A.
- Les résultats obtenus dans cette thèse de Doctorat rendent les matériaux antiferromagnétiques utiles et leur spintronique plus intéressante.

Un de nos objectifs initiaux était de prédire de nouveaux supraconducteurs dans les composés Cr-pnictures. Malheureusement, nos calculs ont révélé l'absence de la supraconductivité dans ces systèmes en comparant avec l'expérience et la théorie.

De nombreuses études sont encore à effectuer sur cette famille de composés. D'un point de vue plus calculatoire, il reste à chercher précisément comment rendent ces composés supraconducteurs à travers les défauts substitutionnels et/ou lacunaire dans les différents sites cationiques et/ou anioniques. L'application d'une pression reste toujours un moyen très efficace pour déclencher le phénomène de la supraconductivité dans un matériau.

Pour terminer, ces différents résultats apportent un nouvel éclairage sur l'absence du phénomène de la supraconductivité dans les composés Cr-pnictures et nous permettent d'avoir une idée plus précise de l'origine de la supraconductivité en comparant avec les matériaux supraconducteurs Fe-pnictures. Ce travail à identifié certaines caractéristiques intrinsèques clefs permettant de prédire un composé supraconducteur. Nous espérons que cela contribuera dans le futur à identifier de nouveaux composés supraconducteurs.

En plus, l'ordre magnétique des pnictures à base de chrome et de fer est différent dans les deux systèmes. Les composés $A Cr_2Pn_2$ présentent un ordre de type Néel, avec des spins Cr pointant le long de l'axe *c*. En revanche, les matériaux $A Fe_2Pn_2$ s'ordonnent de manière antiféromagnétique avec des spins Fe alignés à l'intérieur du plan *ab* avec une structure de type "stripe". Nous pensons fortement que cette dissemblance peut affecter l'apparition de la supraconductivité dans ces systèmes.

Donc, la prédiction de nouveaux matériaux antiferromagnétiques servie à bien la spintronique d'aujourd'hui en remplaçant dans certains cas les systèmes ferromagnétiques, tels que les circuits contenant des matériaux antiferromagnétiques (AFM) qui peuvent produire des couples de transfert de spin et des effets de magnétorésistance géante; Métaux antiferromagnétiques à haute température, qui sont également utilisés dans les dispositifs à valve de spin et qui sont considérés comme des détecteurs de courant de spin efficaces; Le stockage robuste d'informations qui peut être réalisé dans des mémoires antiferromagnétiques via des effets relativistes de magnétorésistance et de couple de spin,… etc.

De grands efforts numériques et théoriques sont encore à fournir en ce sens.