



Université de Montréal

**Étude DFT+U des phases structurales du  $\text{La}_2\text{CuO}_4$**

Par

Merlin Delaval-Lebel

Département de physique

Faculté des arts et des sciences

Mémoire présenté à la faculté des études supérieures  
en vue de l'obtention du grade de Maître ès sciences (M.Sc.)

en Physique

Août, 2013

© Merlin Delaval-Lebel, 2013

Université de Montréal  
Faculté des études supérieures

Ce mémoire intitulé :  
**Étude DFT+U des phases structurales du  $\text{La}_2\text{CuO}_4$**

Présenté par :  
Merlin Delaval-Lebel

Évalué par un jury composé des personnes suivantes :

Andrea Bianchi,	Président rapporteur
Michel Côté,	Directeur de recherche
Sjoerd Roorda,	Membre du jury

## RÉSUMÉ

Ce mémoire traite des propriétés du  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  dopé en trous, le premier supraconducteur à haute température critique ayant été découvert. Les différentes phases électroniques du cristal y seront présentées, ainsi que le diagramme de phases en dopage de ce matériau. Les trois structures dans lesquelles on peut retrouver ce cristal seront décrites en détail, et leurs liens présumés avec les phases électroniques seront présentés. Il s'en suivra une étude utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité combinée au modèle de Hubbard (DFT+U) des différentes phases structurales, en plus des phases antiferromagnétiques et paramagnétiques. L'effet de la corrélation électronique sur la structure cristalline sera également étudié par l'intermédiaire du paramètre de Hubbard. Le but sera de vérifier si la DFT+U reproduit bien le diagramme de phases expérimentales, et sous quelles conditions. Une étude des effets de l'inclinaison des octaèdres d'oxygène sur la structure électronique sera également présentée.

**Mots clés :**  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ , supraconductivité, DFT, structure électronique, structure cristalline, PBE+U, antiferromagnétisme, diagramme de phases, octaèdres d'oxygène, cuprates.

## ABSTRACT

Presented here is a study on the hole doped  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ , the first discovered high- $T_c$  superconductor of the cuprate family. The different electronic phases of this crystal are briefly reviewed. The three crystal structures present in this material are described, and the link between those phases and the electronic structure are discussed. The relationship of those structural phases with the magnetic phases is investigated with the help of calculations based on the density functional theory where an additional Hubbard term has been added (DFT+U). With the help of the Hubbard parameter, the effect of the electronic correlation's strength on the structural parameters of the crystal is also studied. The idea here is to verify how well the DFT+U is able to reproduce the experimental phase diagram of this material. The effect of the tilting of the oxygen octahedras on the electronic structure is also addressed.

**Keywords:**  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ , superconductivity, DFT, electronic structure, crystalline structure, PBE+U, antiferromagnetism, phase diagram, oxygen octaedras, cuprates.

## TABLE DES MATIÈRES

<b>RÉSUMÉ</b> . . . . .	<b>iii</b>
<b>ABSTRACT</b> . . . . .	<b>iv</b>
<b>TABLE DES MATIÈRES</b> . . . . .	<b>v</b>
<b>LISTE DES TABLEAUX</b> . . . . .	<b>vii</b>
<b>LISTE DES FIGURES</b> . . . . .	<b>viii</b>
<b>LISTE DES SIGLES</b> . . . . .	<b>x</b>
<b>DÉDICACE</b> . . . . .	<b>xi</b>
<b>REMERCIEMENTS</b> . . . . .	<b>xii</b>
<b>CHAPITRE 1 : INTRODUCTION À LA SUPRACONDUCTIVITÉ</b> . . . . .	<b>1</b>
1.1 La théorie BCS . . . . .	2
1.2 Les cuprates . . . . .	4
<b>CHAPITRE 2 : LE <math>\text{La}_2\text{CuO}_4</math></b> . . . . .	<b>6</b>
2.1 Historique et implications . . . . .	6
2.2 Les phases électroniques . . . . .	7
2.3 Les phases structurales . . . . .	12
2.3.1 La phase HTT . . . . .	13
2.3.2 La phase LTO . . . . .	15
2.3.3 La phase LTT . . . . .	17
2.4 Diagramme de phases structurales . . . . .	19
<b>CHAPITRE 3 : MÉTHODE</b> . . . . .	<b>21</b>
3.1 La théorie de la fonctionnelle de la densité . . . . .	21
3.2 Les fonctionnelles . . . . .	23
3.3 Le code ABINIT . . . . .	25

<b>CHAPITRE 4 : RÉSULTATS</b>	<b>27</b>
4.1 Calcul du diagramme de phases du $\text{La}_2\text{CuO}_4$	27
4.1.1 Antiferromagnétisme	28
4.1.2 Structure	31
4.2 Étude sur les paramètres de convergence	36
4.2.1 Énergie de coupure	37
4.2.2 Grille de point-k	43
4.3 Vérification pour les petites différences énergétiques	46
4.4 Étude sur l'inclinaison des octaèdres d'oxygène	48
<b>CHAPITRE 5 : CONCLUSION</b>	<b>56</b>
<b>BIBLIOGRAPHIE</b>	<b>58</b>

## LISTE DES TABLEAUX

2.1	Données cristallographiques du $\text{La}_2\text{CuO}_4$ en phase HTT . . . . .	15
2.2	Données cristallographiques du $\text{La}_2\text{CuO}_4$ en phase LTO . . . . .	17
2.3	Données cristallographiques du $\text{La}_2\text{CuO}_4$ en phase LTT . . . . .	18
4.1	Énergie totale du $\text{La}_2\text{CuO}_4$ en phase LTT et LTO, selon différents paramètres de convergences . . . . .	47

## LISTE DES FIGURES

1.1	Comparaison des gaps théoriques et expérimentaux pour des supraconducteurs conventionnels . . . . .	3
1.2	Relation de dispersion dans le $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ . . . . .	5
2.1	Schématisation du diagramme de phases électroniques du $\text{La}_2\text{CuO}_4$	8
2.2	Distribution des spins dans le plan cuivre-oxide antiferromagnétique . . . . .	8
2.3	Distribution des spins dans le plan cuivre-oxide antiferromagnétique courte portée . . . . .	9
2.4	Mesures du gap par effet tunnel et par réflexion d'Andreev dans le $\text{La}_2\text{CuO}_4$ . . . . .	10
2.5	Représentation de l'état de strie . . . . .	11
2.6	L'état de strie sur plusieurs plans de cuivre-oxide . . . . .	12
2.7	Maille élémentaire du $\text{La}_2\text{CuO}_4$ en phase HTT . . . . .	13
2.8	Première zone de Brillouin du $\text{La}_2\text{CuO}_4$ en réseau HTT . . . . .	14
2.9	Maille élémentaire du $\text{La}_2\text{CuO}_4$ en phase LTO . . . . .	16
2.10	Maille élémentaire du $\text{La}_2\text{CuO}_4$ en phase LTT . . . . .	17
2.11	Diagramme de phase structurale du $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$ . . . . .	19
4.1	Moment magnétique sur le cuivre de $\text{La}_2\text{CuO}_4$ . . . . .	29
4.2	Énergie totale des phases antiferromagnétiques du $\text{La}_2\text{CuO}_4$ . . . . .	30
4.3	Inclinaison des octaèdres d'oxygène en fonction du dopage dans le $\text{La}_2\text{CuO}_4$ . . . . .	32
4.4	Direction de l'inclinaison des octaèdres d'oxygène en fonction du dopage dans le $\text{La}_2\text{CuO}_4$ . . . . .	32

4.5	Représentation des angles d'inclinaison des octaèdres d'oxygène dans le $\text{La}_2\text{CuO}_4$ . . . . .	33
4.6a	Paramètre de déformation orthorhombique du $\text{La}_2\text{CuO}_4$ . . . . .	34
4.6b	Paramètre de déformation orthorhombique du $\text{La}_2\text{CuO}_4$ . . . . .	34
4.7	Énergie totale du $\text{La}_2\text{CuO}_4$ en fonction du dopage . . . . .	35
4.8	Convergence du lanthane selon l'énergie de coupure . . . . .	38
4.9	Convergence du cuivre selon l'énergie de coupure . . . . .	38
4.10	Convergence du dioxygène selon l'énergie de coupure . . . . .	39
4.11	Convergence du $\text{La}_2\text{CuO}_4$ selon l'énergie de coupure . . . . .	40
4.12	Convergence de l'énergie de formation du $\text{La}_2\text{CuO}_4$ selon l'énergie de coupure . . . . .	42
4.13	Convergence de la phase HTT selon la grille de point-k . . . . .	44
4.14	Convergence de la phase LTO selon la grille de point-k . . . . .	45
4.15	Convergence de la phase LTT selon la grille de point-k . . . . .	45
4.16	Densité d'états électronique du $\text{La}_2\text{CuO}_4$ selon l'inclinaison des octaèdres . . . . .	49
4.17	Gap électronique du $\text{La}_2\text{CuO}_4$ selon l'inclinaison des octaèdres . . . . .	50
4.18	Énergie des bandes du $\text{La}_2\text{CuO}_4$ selon l'inclinaison des octaèdres . . . . .	50
4.19	Énergie totale du $\text{La}_2\text{CuO}_4$ selon l'inclinaison des octaèdres . . . . .	52
4.20	Volume de la maille élémentaire du $\text{La}_2\text{CuO}_4$ après relaxation . . . . .	52
4.21	Énergie totale calculée du $\text{La}_2\text{CuO}_4$ selon la pression . . . . .	53
4.22	Inclinaison des octaèdres selon le volume de la maille élémentaire du $\text{La}_2\text{CuO}_4$ . . . . .	54

## LISTE DES SIGLES

BCS	Bardeen, Cooper et Schrieffer
DFT	Théorie de la Fonctionnelle de la Densité
LDA	Approximation de la Densité Locale
ARPES	Spectroscopie Électronique par Photoémission Résolue en Angle
HTT	Tétragonal Haute Température
LTO	Orthorhombique Basse Température
LTT	Tétragonal Basse Température
GGA	Approximation du Gradient Généralisé
PBE	Perdew, Burke et Ernzerhof
PAW	Ondes Planes Augmentées
Ha	Hartree, une unité d'énergie valant 27.211 eV

*Pour ma fille*

## **REMERCIEMENTS**

J'aimerais remercier certaines personnes ayant été pour moi des ressources appréciées lors de mon cheminement. Je pense d'abord à mon directeur de recherche, Michel Côté, ainsi qu'à Bénédicte Plante, Simon Blackburn, Simon Pesant, Jonathan Laflamme Janssen, Bruno Rousseau et Gabriel Antonius.

Un immense merci à Nicolas Bérubé, pour son aide incroyable, en plus de son support moral.

Finalement, un merci très spécial à Lydia, qui m'a aidé à persévérer jusqu'à la fin.

## CHAPITRE 1

### INTRODUCTION À LA SUPRACONDUCTIVITÉ

Dans les années 1900, la course vers le zéro absolu a amené à de grandes découvertes scientifiques dans le domaine de la physique à basse température. L'une des plus importantes a été la découverte de la supraconductivité par Kamerlingh Onnes en 1911 [1]. Trois années auparavant, Kamerlingh Onnes a été le premier à réussir à liquéfier l'hélium ce qui lui a permis d'atteindre des températures jusqu'à 1.5 K, une révolution pour l'époque. Cette avancée lui a d'ailleurs obtenu le prix Nobel de physique en 1913 pour ses recherches sur les propriétés des matériaux à basse température. C'est par des mesures de résistivité électrique qu'il a découvert l'état supraconducteur dans le mercure pour des températures en dessous de 4.2 K. Les mesures d'Onnes montrent une résistivité électrique nulle à ces températures.

Plusieurs matériaux se sont ensuite révélés comme étant supraconducteurs lorsqu'on les refroidit suffisamment. Ces supraconducteurs conventionnels sont actuellement limités à des températures de transition de l'ordre de 10 K [2], le record étant de 39 K [3]. La température de transition entre l'état normal et l'état supraconducteur est nommée température critique ( $T_c$ ).

Il a été découvert plusieurs années plus tard que la supraconductivité ne se résume pas uniquement par une résistance nulle au courant électrique. Les supraconducteurs se caractérisent également comme étant des matériaux diamagnétiques parfaits. Ainsi, lorsque l'on applique un champ magnétique sur un supraconducteur, le matériau compense parfaitement ce champ afin d'obtenir un champ magnétique total interne nul. C'est ce que l'on appelle l'effet Meissner, dont la découverte date de 1933 [4]. Ce phénomène distingue les supraconducteurs des simples conducteurs parfaits, puisque ces derniers annulent uniquement la variation du champ magnétique, et n'expulsent pas les lignes de champ déjà présentes dans le matériau. Notons qu'un supraconducteur ne peut pas supporter un champ magnétique trop intense, car cela lui fait perdre ses propriétés supraconductrices. La valeur nécessaire de ce champ pour détruire la phase supraconductrice est appelée champ magnétique critique.

Cette nouvelle classe de matériau ouvre ainsi la porte à de nombreuses applications. On peut maintenant penser à transporter de l'électricité sur de grandes distances sans perte d'énergie. Les supraconducteurs peuvent également faire de très puissants électroaimants qui sont utiles pour l'imagerie à résonance magnétique ou bien encore pour des accélérateurs de particules très performants. L'effet Meissner amène également le phénomène de la lévitation magnétique permettant à un supraconducteur de léviter par-dessus un aimant, ou vice-versa. Cela permet d'avoir des trains à lévitation magnétique qui avancent sans résistance due au frottement des rails. On se sert aussi des supraconducteurs dans des détecteurs de champ magnétique très sensibles.

Comme on peut le constater, ces matériaux possèdent un potentiel d'application très large. Cependant, les températures de transition nécessitent un refroidissement à l'hélium liquide. Ce faisant, les applications restent limitées et difficiles à appliquer à grande échelle.

### 1.1 La théorie BCS

S'il a fallu 20 ans pour trouver l'effet Meissner après la découverte de la supraconductivité par Onnes, il en a fallu le double pour expliquer les mécanismes physiques qui amènent ces phénomènes. C'est en 1957 que Bardeen, Cooper et Shrieffer publient leur théorie de la supraconductivité, la théorie BCS [5]. Selon cette théorie, il suffit d'ajouter un faible terme attractif à l'interaction interélectronique pour qu'il devienne énergétiquement favorable pour les électrons de former des paires, nommées paires de Cooper. L'interaction qui amène à ce pairage, appelée l'interaction électron-phonon, se fait par l'entremise des phonons du système. Cette idée vient de la découverte de l'effet isotopique, soit le fait que la température critique dépende de la masse isotopique [6]. Une modification de la masse des atomes affecte la fréquence des modes propres de vibration, ce qui amène à un changement au niveau de l'interaction électron-phonon, et explique le changement de la température critique dans le cadre de la théorie BCS.

Un des succès de cette théorie est la prédiction de la relation entre le gap supraconducteur ( $\Delta$ ) et la température ( $T$ ):

$$\Delta_{\vec{k}} = \frac{1}{2} \sum_{\vec{k}'} V_{\vec{k}\vec{k}'} \frac{\Delta_{\vec{k}'}}{(\epsilon_{\vec{k}'}^2 + \Delta_{\vec{k}'}^2)^{1/2}} \tanh\left[\frac{(\epsilon_{\vec{k}'}^2 + \Delta_{\vec{k}'}^2)^{1/2}}{2k_b T}\right]. \quad (1.1)$$

Le développement menant à cette formule est explicité dans le Taylor et Heinonen [7]. La température critique est entre autres prédite par cette relation. Les indices  $k$  représentent le vecteur d'onde associé à l'état électronique,  $\varepsilon$  est l'énergie non interagissant avec le potentiel chimique défini comme zéro d'énergie,  $k_b$  est la constante de Boltzman et  $V_{kk'}$  est la partie attractive de l'interaction électron-électron, venant du couplage électron-phonon. On peut simplifier cette équation en supposant que le terme attractif est de la forme :

$$V_{\vec{k}\vec{k}'} = \begin{cases} V & \text{si } |\varepsilon_{\vec{k}}| < \hbar\omega_D, \\ 0 & \text{sinon} \end{cases}, \quad (1.2)$$

où  $\hbar\omega_D$  est l'énergie du phonon associé à l'interaction attractive. L'équation 1.1 devient alors :

$$\frac{1}{VD(\mu)} = \int_0^{\hbar\omega_D} \frac{\tanh[(\varepsilon^2 + \Delta^2)^{1/2} / 2kT]}{(\varepsilon^2 + \Delta^2)^{1/2}} d\varepsilon, \quad (1.3)$$

où  $D(\mu)$  est la densité d'état autour de l'énergie du potentiel chimique. La figure 1.1 montre que le gap théorique prévu par l'équation 1.3 et le gap expérimental dans plusieurs métaux concordent bien.

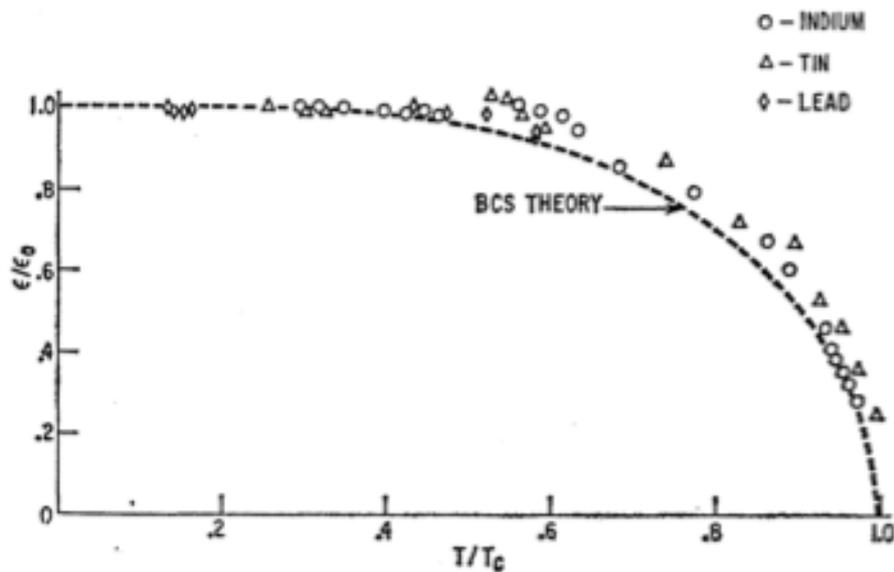


Figure 1.1: Tirée de [8]. Axe des x : énergie du gap sur l'énergie du gap à température zéro. Axe des y : température sur la température critique. La ligne pointillée donne le résultat de la théorie BCS. Les cercles, les triangles et les losanges représentent les mesures par effets tunnels du gap pour l'indium, l'étain et le plomb respectivement.

## 1.2 Les cuprates

En 1986, Bednorz et Müller font la découverte du premier supraconducteur à haute température critique, le  $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$  avec une température de transition pouvant aller jusqu'à 30 K, selon le dopage [9]. Il s'agit d'un cristal de  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  dans lequel certains atomes de lanthane sont remplacés par des atomes de baryum. Ce cristal fait partie de la grande famille des cuprates, matériaux se caractérisant par la présence d'un plan de cuivre-oxide ( $\text{CuO}_2$ ). Il s'avère que dans de nombreux cuprates, les plans de cuivre-oxide deviennent supraconducteurs lorsqu'ils sont dopés en électrons ou en trous [10]. Cette nouvelle classe de matériaux permet d'atteindre des températures critiques beaucoup plus élevées telles que 93 K pour le  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  [11] et 134 K pour le  $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_8$  [12].

Dans le cas du  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ , il existe plusieurs façons de doper le plan de cuivre-oxide en trous. Comme il a d'abord été fait par Bednorz et Müller, on peut substituer le lanthane par le baryum afin de doper le plan de cuivre-oxide en trous. Chaque baryum substitué ajoute un trou au plan de cuivre-oxide, le baryum possédant un électron de valence de moins que le lanthane. La quantité de baryum substitué par cellule primitive représente donc également la quantité de trous ajoutés au système, ce que l'on appelle le dopage ( $x$ ). On peut également utiliser le strontium de la même façon. On obtient ainsi du  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  [13]. En plus de doper avec du strontium ou du baryum, on peut substituer le lanthane par des atomes non dopants, comme le néodyme (dans le  $\text{La}_{2-y-x}\text{Nd}_y\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ ) [14] ou l'euporium (dans le  $\text{La}_{2-y-x}\text{Eu}_y\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ ) [15]. Une tout autre manière de doper le système est d'oxyder le cristal, ce qui rajoute des atomes d'oxygène en dehors du plan de cuivre-oxide. On obtient alors du  $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$  [16]. Toutes ces façons de doper le  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  peuvent mener vers des propriétés plus ou moins différentes du cristal : apparition de nouvelles phases magnétiques et structurales, changement de la température critique, suppression de la supraconductivité, et ce, pour une même valeur de dopage.

Une particularité de ces nouveaux supraconducteurs est que la théorie BCS ne semble pas expliquer l'apparition de la supraconductivité dans ces composés. Les calculs de couplage électron-phonon effectués avec la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), une méthode *ab initio*, utilisant l'approximation de la densité locale (LDA)

prédissent correctement les températures critiques pour les supraconducteurs conventionnels [17]. Pour ce qui est des cuprates, le couplage calculé prédit des valeurs de températures critiques largement inférieures aux mesures expérimentales [18, 19]. Aussi, pour ces matériaux, on ne peut plus faire l'approximation que le gap supraconducteur est indépendant du vecteur d'onde, puisque l'on n'a pas de symétrie sphérique pour le gap (comme les orbitales  $s$ ), mais plutôt une symétrie de type  $d$  [20].

Tout de même, des mesures de spectroscopie angulaire de photoémission électronique (ARPES) sur plusieurs cuprates, dont le  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ , suggèrent la présence d'un fort couplage électron-phonon [21]. L'apparition d'une déviation (« kink » en anglais) dans les mesures de dispersion électronique amène à cette conclusion. Cependant, Giustino et al. [22] réfutent cette idée. Leurs calculs LDA ne reproduisent pas le « kink » mesuré en ARPES, tel que montré dans la figure 1.2. Les auteurs concluent donc que le couplage électron-phonon n'en est pas le responsable.

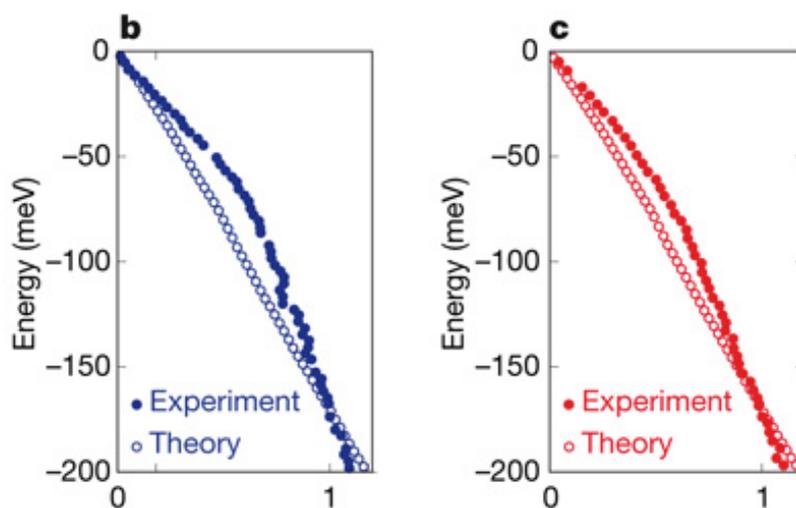


Figure 1.2: Tirée de [22]. Relation de dispersion dans le  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  obtenue par mesure ARPES [21] (cercles pleins), et par calcul LDA [22] (cercles vides). À gauche, le système est dopé de façon optimale ( $x = 0,15$ ). À droite, le système est surdopé ( $x = 0,30$ ). Le vecteur d'onde a été normalisé à 1 pour une énergie de liaison de 170 meV. On observe que le couplage électron-phonon mesuré en LDA ne reproduit pas la dispersion mesurée en ARPES.

Cependant, on peut tout de même se poser la question à savoir si une approximation de type LDA tient en compte du couplage électron-phonon de façon adéquate dans le cas du  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ . De plus, la simple structure du cristal dans laquelle on suppose le système lors des calculs DFT pourrait également influencer ce genre de résultat, comme il en est discuté dans le présent document.

## CHAPITRE 2

### Le $\text{La}_2\text{CuO}_4$

Depuis sa découverte, énormément d'efforts sont mis dans la compréhension de la configuration électronique du  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ . En particulier, des études de DFT tentent de quantifier le couplage électron-phonon dans ce matériau [22, 23]. Cependant, un aspect potentiellement important du  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  n'est pas pris en compte dans ces études *ab initio*. Cet aspect est l'existence de différentes configurations structurales que possède le cristal, selon la température et le dopage.

#### 2.1 Historique et implications

Il est connu, de par plusieurs résultats expérimentaux [24, 25, 26, 27] que le  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  passe par plusieurs phases magnétiques et structurales. De nombreuses études théoriques ont été faites sur la compréhension de ces différentes phases magnétiques [28, 14, 29], puisqu'elles semblent être étroitement liées à l'apparition, ou même dans certains cas, à la suppression de la supraconductivité. Cependant, il s'avère que très peu de calculs théoriques ont été faits au sujet des transitions de phases structurales [30, 31]. De plus, il s'avère également que les calculs utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) ayant été faits sur le  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  [22, 23, 32, 33] l'ont considéré dans sa phase structurale que l'on retrouve à haute température, alors que la supraconductivité apparaît à bien plus basse température, dans une autre phase structurale.

Plusieurs raisons ont poussé vers ce choix. Une des principales raisons est que la structure que l'on observe à plus haute température est plus simple à décrire puisqu'elle prend moins d'atomes par cellule de simulation. Ceci amène donc des calculs moins exigeants en ressource computationnelle. De plus, les structures que l'on observe à basse température sont très similaires à la structure à haute température. Cependant, on peut se demander si certaines propriétés sont affectées par le choix de la phase structurale.

Il ne faut donc pas écarter la possibilité que ces différentes configurations du cristal puissent influencer de façon significative la structure électronique du  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ . D'ailleurs, la question a déjà été soulevée à savoir si ces phases structurales ont un effet sur les phases magnétiques, et même sur la supraconductivité [34, 35]. De plus, lorsque

l'on calcule l'interaction électron-phonon, il faut s'assurer de bien définir les phonons du système, et pour bien décrire ces phonons, il faut représenter la structure dans la bonne phase structurale.

Aussi, on sait qu'une forte interaction électron-phonon est généralement associée à des phonons de basses fréquences [2]. Or, à une transition de phase structurale, on peut associer un phonon ayant une fréquence nulle [36]. Près de la transition, le phonon a donc une fréquence très faible. Il est donc possible qu'être près d'une transition de ce type aide à l'apparition de la supraconductivité. Ce même phonon a également une description différente dans l'une et l'autre des phases. Pour les phonons de ce type, il est donc important de les analyser dans la bonne phase structurale. Ainsi, si l'on calcule l'interaction électron-phonon d'un système, on peut modifier certaines propriétés en se plaçant dans la mauvaise structure cristalline.

Pour ces raisons, l'analyse présentée dans ce mémoire porte sur une étude théorique des différentes phases structurales du  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ . L'idée ici est de vérifier si la DFT est capable d'obtenir les bonnes phases au bon dopage. Ceci ouvre les portes au calcul du couplage électron-phonon dans les phases structurales appropriées. En fait, on peut même supposer que si la DFT ne reproduit pas correctement le diagramme de phases structurales, elle ne peut pas non plus obtenir correctement les différents modes de phonon du cristal, puisque ceux-ci sont liés à la structure cristalline.

## 2.2 Les phases électroniques

Pour bien comprendre la phase supraconductrice dans le  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ , il est utile de comprendre les autres phases de ce cristal. Cela dit, le  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  possède de nombreuses phases complexes qui changent selon le dopage et la température. Les différentes phases électroniques que l'on retrouve dans le  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  sont exposées ci-dessous. La figure 2.1 est une schématisation du diagramme de phases expérimentales du  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  dopé en trous [24, 25, 28, 37, 38, 39, 40, 41].

Tout d'abord, lorsque le cristal est non dopé, le cuivre est doublement ionisé. Il reste donc neuf électrons sur dix dans ses orbitales  $3d$ , ayant donné l'électron de son orbitale  $4s$  ainsi qu'un électron des orbitales  $3d$ . La bande  $d$  étant semi-remplie, on s'attend à avoir un métal. Cependant, dû à la forte répulsion coulombienne entre deux électrons sur le même site, il existe un coût énergétique associé à déplacer les électrons

vers un site déjà occupé. Ceci amène l'ouverture d'un gap entre les orbitales remplies et semi-remplies. On a alors ce que l'on appelle un isolant de Mott [42]. Également, dû à l'énergie d'échange, une énergie d'interaction interélectronique quantique définie par le modèle Hartree-Fock [7], il est favorable que les deux orbitales semi-remplies sur des cuivres voisins aient des spins antialignés. Un isolant de Mott est donc également un état antiferromagnétique (voir figure 2.2). Expérimentalement, la température de transition vers cette phase est autour de 300 K, et décroît rapidement jusqu'à ce que la phase disparaisse complètement autour d'un dopage de  $x = 0,02$  [24].

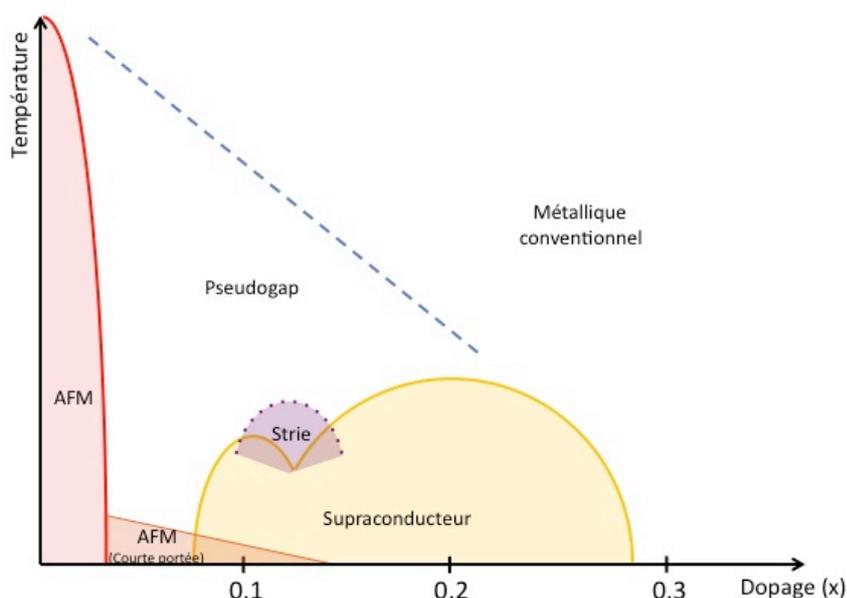


Figure 2.1 : Schématisation du diagramme de phases électroniques du  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  lorsque dopé en trous. Le diagramme de phases sert à donner une idée générale d'où se retrouvent les phases et ne tient pas compte des différentes façons dont on peut doper le système. Par exemple, la baisse de la température de transition supraconductrice à  $x = 0,125$  va jusqu'à zéro lorsque dopé avec du baryum et est très petite lorsque dopé avec du strontium. AFM est pour antiferromagnétique et AFM courte portée représente des phases telles que des domaines antiferromagnétiques ou bien un état de verre de spin.

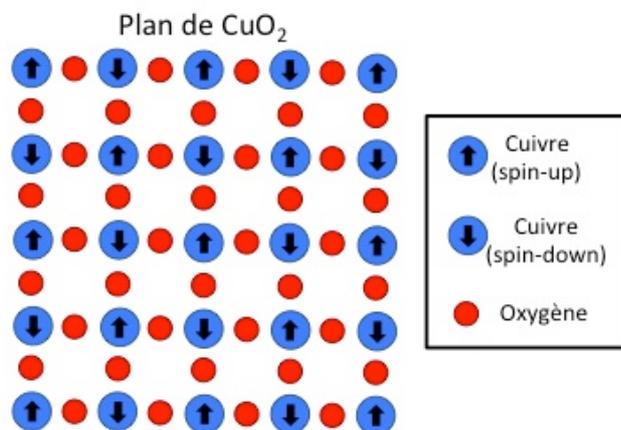


Figure 2.2 : Distribution des spins dans le plan cuivre-oxyde ( $\text{CuO}_2$ ) du  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  lorsque le système est en phase antiferromagnétique. L'antiferromagnétisme est localisé sur les orbitales  $d$  du cuivre et est bidimensionnel puisque les spins s'alternent entre deux cuivres voisins d'un même plan.

Toutefois, à partir de ce dernier dopage, on semble garder, à très basse température, un certain caractère antiferromagnétique. Aharony et al. [28] proposent un modèle qui explique que l'ajout de trous dans le système tue l'antiferromagnétisme à longue portée, dû à la frustration magnétique. Ceci amène à un état de verre de spin (voir figure 2.3a). Cet état est localement antiferromagnétique, mais l'ajout de trous désordonne et réoriente l'antiferromagnétisme à longue portée. Cho et al. [24], quant à eux, argumentent que cet état antiferromagnétique à courte portée n'est pas tout à fait un verre de spin, mais plutôt une succession de plusieurs domaines antiferromagnétiques (voir figure 2.3b). Quoi qu'il en soit, il est entendu que l'on obtient un certain état antiferromagnétique à courte portée, pour des dopages à partir de  $x = 0,02$ , avec une température de transition autour de 10 K [37].

#### Antiferromagnétisme courte portée



Figure 2.3 : Distribution des spins sur le réseau que forment les atomes de cuivre dans le plan cuivre-oxide pour les phases antiferromagnétiques à courte portée. 2.3a représente l'état de verre de spin : les spins sont localement antialignés, mais la direction des spins varie lentement à longue portée. 2.3b représente un état avec des domaines antiferromagnétiques, les pointillés représentent la séparation entre les différents domaines.

C'est aux dopages à partir de  $x = 0,08$  que l'on retrouve l'état supraconducteur. Avec une température de transition qui plafonne à 36 K autour de  $x = 0,20$  [25, 38], cet état tombe rapidement lorsque l'on augmente le dopage au-delà de  $x = 0,20$  [39]. Il a été également démontré que jusqu'à un dopage autour de  $x = 0,15$ , l'antiferromagnétisme à courte portée, tel que décrite au paragraphe précédent, coexiste avec la supraconductivité à des températures sous 2 K [40]. Une autre particularité de cet état supraconducteur est la présence de deux gaps distincts [43]. Le premier gap,  $\Delta_c$ , est l'énergie nécessaire pour briser la cohérence de l'état supraconducteur. Ce gap serait relié à la température de transition supraconductrice. Le deuxième gap, plus élevé,  $\Delta_p$ , est l'énergie dont on a besoin pour briser une seule paire de Cooper. La figure 2.4 montre des mesures expérimentales de ces deux gaps. La présence de ces deux gaps distincts est une différence majeure entre les supraconducteurs conventionnels et les supraconducteurs Haut-Tc, puisque ces deux gaps sont identiques dans un supraconducteur conventionnel.

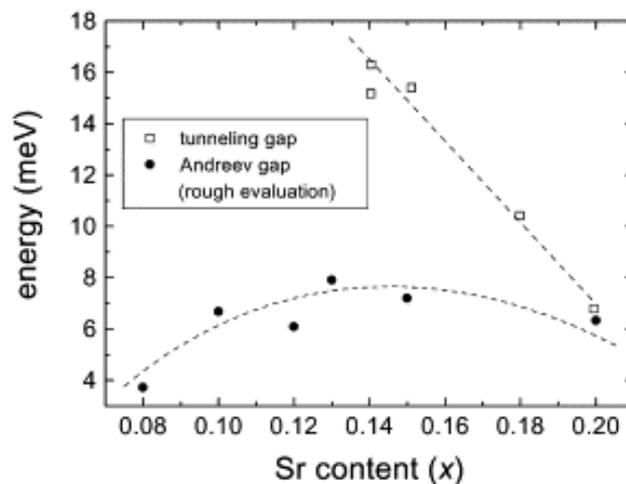


Figure 2.4 : Tirée de Gonnelli et al. [41]. Mesures du gap par effet tunnel, associé à  $\Delta_p$  (carré), et du gap par réflexion d'Andreev, associé à  $\Delta_c$  (rond). Le graphique donne l'énergie du gap en fonction de  $x$  dans le  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ . Les données d'effet tunnel sont tirées de [44] et [45]. Les données pour la réflexion d'Andreev sont tirées de [41].

Ce deuxième gap observé est associé à la phase pseudogap, où l'on est dans un état métallique non conventionnel. Dans cette phase, la surface de Fermi que l'on retrouve dans le système surdopé (métallique) devient plutôt un arc de Fermi. À cet endroit, un pseudogap s'ouvre à différentes températures dépendamment du vecteur d'onde  $\mathbf{k}$  [26]. Cette phase est aussi appelée métallique étrange (« strange metal » en

anglais) et se caractérise par la linéarité de la résistivité par rapport à la température. Plusieurs hypothèses ont été émises pour comprendre cet état, mais aucune ne fait l'unanimité. Une idée amenée est que des paires de Cooper se forment dans cet état, sans toutefois faire un condensat. On n'obtient donc pas un état cohérent [43]. Une autre possibilité étudiée est que c'est un état précurseur à l'état de strie tel que décrit plus bas, soit une strie dynamique à courte portée [10]. Ce dernier état ressemble à l'état de verre de spin, mais généré à partir de l'état de strie plutôt qu'à partir de l'antiferromagnétisme.

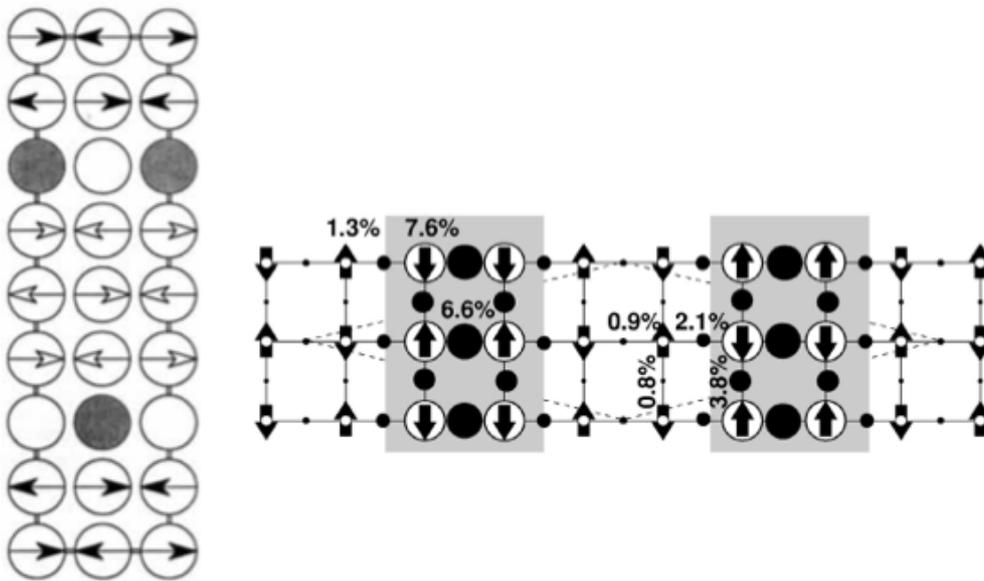


Figure 2.5 : Représentation de l'état de strie selon Tranquada [14] à gauche et selon Anisimov [29] à droite. À gauche, seulement les atomes de cuivre sont représentés. Les flèches représentent la direction du moment magnétique sur les cuivres et les ronds foncés représentent la présence d'un trou sur le cuivre. À droite, les atomes de cuivre (cercles blancs) et d'oxygène (cercles noirs) sont représentés. Les flèches représentent le sens de la magnétisation sur le cuivre et la grosseur des cercles indique la proportion de trous sur le site.

L'état de strie (« stripe » en anglais) est un état particulier que l'on retrouve autour d'un dopage de  $x = 1/8$ . La première manifestation de l'existence de cet état a été la découverte de la suppression de la supraconductivité lorsque l'on dope le  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  avec du baryum à un dopage de  $x = 1/8$  [46]. À ce dopage, on laisse place à l'état de strie, caractérisé par une structure de spin à deux dimensions, où l'on a l'antiferromagnétisme dans une direction et une strie de périodicité huit dans l'autre direction. Deux stries ont été proposées : celle de Tranquada (voir figure 2.5a) et celle d'Anisimov (voir figure 2.5b). Celle de Tranquada est déduite de mesures de diffusion de neutrons [14], tandis que la strie proposée par Anisimov a été obtenue de calculs DFT+U [29]. À un dopage

d'exactement  $x = 1/8$ , cette strie serait statique puisqu'elle nécessite précisément un trou par huit cellules primitives. À des dopages voisins de  $x = 1/8$ , on obtiendrait plutôt une strie dynamique, provenant du fait que l'état n'est pas commensurable. Une autre particularité de l'état de strie est que la direction de la strie change de  $90^\circ$  à chaque plan subséquent [47] (voir figure 2.6). De plus, deux plans subséquents de stries parallèles, c'est-à-dire distancés de deux plans, sont déphasés d'une demi-période [48].

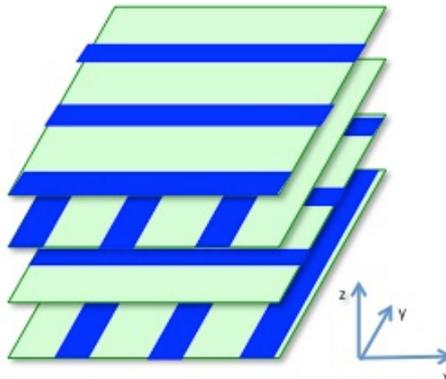


Figure 2.6 : Les plans représentent les plans de cuivre-oxide et les lignes représentent la direction de la phase de strie sur le plan (position des trous). La figure met en évidence le changement de  $90^\circ$  dans la direction de la strie à chaque plan et le déplacement des trous d'une demi-période à chaque deux plans.

### 2.3 Les phases structurales

À toutes les phases électroniques énumérées ci-dessus se rajoutent les phases structurales [30], c'est-à-dire les différentes configurations atomiques dans lesquelles on peut retrouver le  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ . Dans cette section, la structure de base du cristal, celle que l'on retrouve à haute température, est d'abord décrite exhaustivement. Ensuite, les autres phases structurales plus complexes que l'on retrouve pour ce composé sont présentées.

Comme mentionné précédemment, la phase structurale dans laquelle est généralement représenté le  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  dans la littérature est celle que l'on retrouve à haute température. Cette phase se nomme tétragonale haute température (HTT). Étant en quelque sorte une structure similaire et moins complexe que les autres phases structurales, elle sert de base à la description de celles-ci. On considère également la cellule primitive originale du système comme la cellule primitive du système dans la phase HTT non magnétique. Cette cellule primitive est la plus petite que l'on peut

construire, peu importe la phase, puisqu'elle ne contient qu'un seul atome de cuivre ainsi que deux de lanthane et quatre d'oxygène.

### 2.3.1 La phase HTT

Dans la structure en phase HTT, le  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  forme un réseau tétragonal centré avec sept atomes par cellule primitive. Cette phase est présentée à la figure 2.7. On note la présence de plans horizontaux d'atomes de cuivre et d'oxygène, appelés plans de cuivre-oxyde. Les atomes d'oxygène de ces plans sont appelés oxygènes basaux. Deux autres atomes d'oxygène, les oxygènes apicaux, sont placés au-dessus et en dessous du cuivre de telle sorte que l'oxygène forme un tétraèdre autour du cuivre. Les deux atomes de lanthane sont placés au-dessus et en dessous des octaèdres et sont alignés avec les oxygènes apicaux. Les axes sont placés tels que, dans la cellule primitive, le cuivre, les oxygènes apicaux et le lanthane suivent l'axe  $z$ . Le plan de cuivre-oxyde est sur le plan  $xy$ , tel qu'un oxygène basal est sur l'axe  $x$ , l'autre sur l'axe  $y$  et le cuivre est sur l'origine (voir figure 2.7).

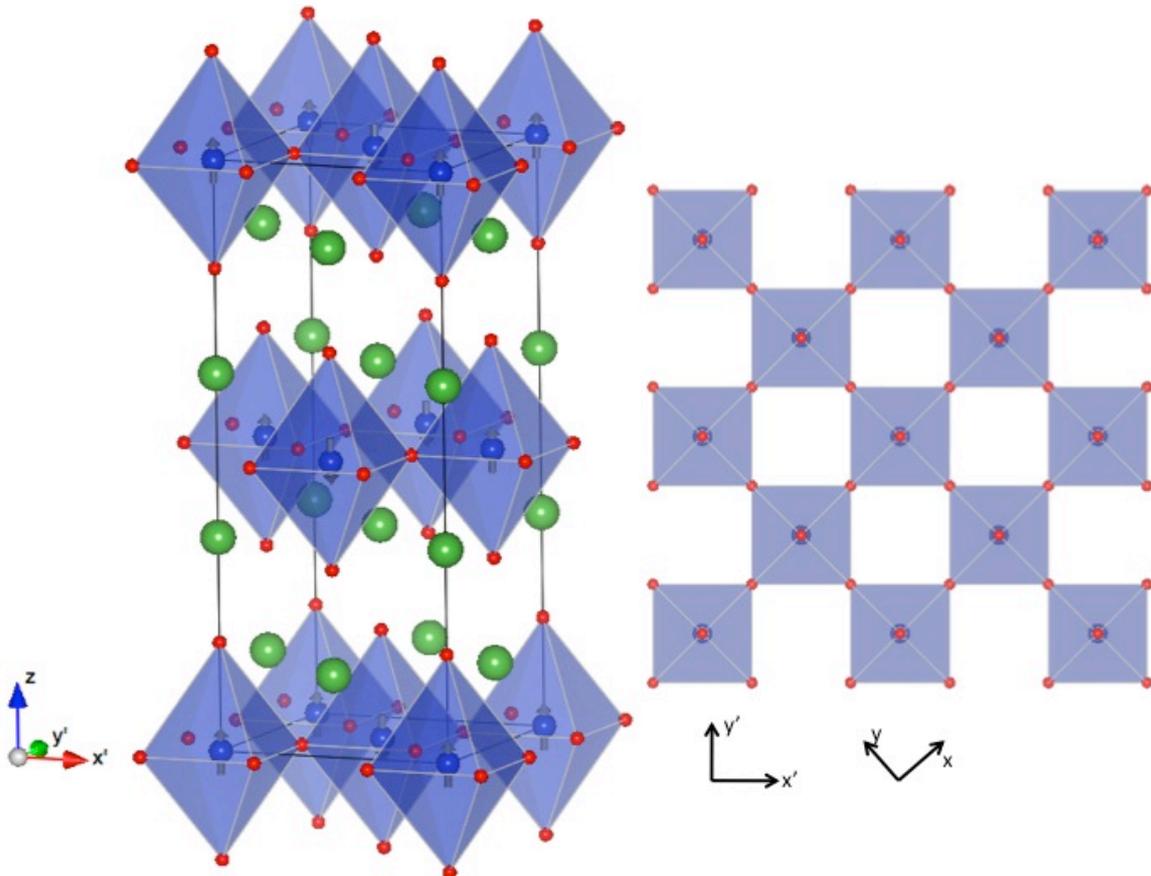


Figure 2.7 : Maille élémentaire du  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  en phase HTT antiferromagnétique. Les atomes de cuivre sont représentés en bleu et ont une flèche indiquant le sens de leur aimantation. Les atomes de lanthane sont en vert et les atomes d'oxygène en rouge. Les arêtes de la maille suivent les directions  $x', y'$ , et  $z$ . À droite, on a une vue du haut du plan de cuivre-oxyde et les axes  $x, y, x'$  et  $y'$  sont définis.

Les vecteurs primitifs formant le réseau total sont :  $R_1 = -\frac{A}{2}\hat{x} + \frac{A}{2}\hat{y} + \frac{C}{2}\hat{z}$ ,  
 $R_2 = \frac{A}{2}\hat{x} - \frac{A}{2}\hat{y} + \frac{C}{2}\hat{z}$  et  $R_3 = \frac{A}{2}\hat{x} + \frac{A}{2}\hat{y} - \frac{A}{2}\hat{z}$ . Ce qui donne comme vecteurs de base du  
réseau réciproque (voir figure 2.8) :  $G_1 = \frac{2\pi\hat{y}}{A} + \frac{2\pi\hat{z}}{C}$ ,  $G_2 = \frac{2\pi\hat{x}}{A} + \frac{2\pi\hat{z}}{C}$  et  $G_3 = \frac{2\pi\hat{x}}{A} + \frac{2\pi\hat{y}}{A}$ .

On définit également les axes  $x'$  et  $y'$ , ce qui permet de mieux définir les symétries du  
cristal ainsi que les autres phases structurales :  $\hat{x}' = \frac{\hat{x} - \hat{y}}{\sqrt{2}}$  et  $\hat{y}' = \frac{\hat{x} + \hat{y}}{\sqrt{2}}$ .

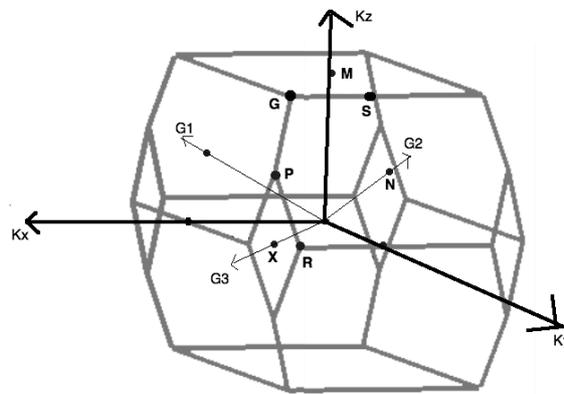


Figure 2.8 : Première zone de Brillouin du  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  en réseau HTT. On peut y voir les vecteurs de base du réseau réciproque ( $G_1$ ,  $G_2$  et  $G_3$ ), ainsi que les vecteurs de base cartésiens du même réseau ( $k_x$ ,  $k_y$  et  $k_z$ ). Les points de haute symétrie y sont également identifiés.

Il faut également pouvoir tenir compte de l'antiferromagnétisme dans les calculs, cette phase étant une phase magnétique importante du système. Dans le  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ , la magnétisation locale du système se fait dans les plans de cuivre-oxide, plus particulièrement sur les orbitales  $d$  des atomes de cuivre. L'antiferromagnétisme s'observe donc entre les atomes d'un même plan. Sur ce plan, les spins des atomes de cuivre voisins alternent entre *up* et *down*. On obtient le moment magnétique des atomes de cuivre par la différence entre la densité de charge de spin *up* et de spin *down*. Afin d'ajouter l'antiferromagnétisme dans le système, on a donc besoin de deux atomes de cuivre dans la cellule primitive : un de *spin up* et un de *spin down*. Pour décrire la phase HTT antiferromagnétique, il faut donc quatorze atomes. On doit alors doubler la cellule primitive dans la direction  $x$ , en la translatant du vecteur  $T = A\hat{x}$  et en inversant les spins sur l'atome de cuivre. Comme vecteurs primitifs, on prend les deux premiers pour

générer un plan :  $R_1 = A\hat{x} - A\hat{y}$  et  $R_2 = A\hat{x} + A\hat{y}$ . Ensuite, on se sert du troisième vecteur primitif pour changer de plan :  $R_3 = \frac{A}{2}\hat{x} + \frac{A}{2}\hat{y} + \frac{C}{2}\hat{z}$ . On obtient ainsi la structure présentée dans la figure 2.7. Une description des paramètres expérimentaux décrivant cette structure est présentée au tableau 2.1

**Données cristallographiques du  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  en phase HTT**

Groupe d'espace		Paramètres de maille		
I4/mmm		a = b = 3.78 Å	c = 13.20 Å	
Atome	Symétrie	Coordonnées réduites		
		x(a)	y(b)	z(c)
La	4e	0	0	0.361
Cu	2a	0	0	0
O1	4c	0	1/2	0
O2	4e	0	0	0.184

Tableau 2.1: Données cristallographiques du  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  en phase HTT. Les valeurs sont obtenues à partir de mesures de diffraction de neutrons [49].

À plus basse température, deux autres phases structurales apparaissent, la phase orthorhombique basse température (LTO) [50] et la phase tétragonale basse température (LTT) [51]. Ce qui distingue ces phases de la phase HTT est l'orientation des octaèdres d'oxygène qui entourent les atomes de cuivre. Plus précisément, ces octaèdres ont de légères inclinaisons. Ceci a entre autres pour effet de déformer légèrement le plan de cuivre-oxyde qui n'est donc pas tout à fait plan.

### 2.3.2 La phase LTO

La phase LTO est présentée dans la figure 2.9. Dans cette structure, les octaèdres sont inclinés dans la direction  $x'$ . Ceci a pour effet d'éloigner les atomes de cuivre les uns des autres dans cette direction. Deux atomes de cuivre sont donc plus rapprochés dans la direction  $y'$  que  $x'$ , on a donc une déformation orthorhombique. De plus, l'orientation des inclinaisons alterne de sens lorsque l'on suit les directions  $x$  et  $y$ . Pour cette structure, on doit prendre les directions  $x'$  et  $y'$  pour définir de nouveaux paramètres de maille  $A'$  et  $B'$ .

Dans la structure HTT, ces paramètres seraient décrits comme :  $A'\hat{x}' \rightarrow A\hat{x} - A\hat{y}$  et  $B'\hat{y}' \rightarrow A\hat{x} + A\hat{y}$ .

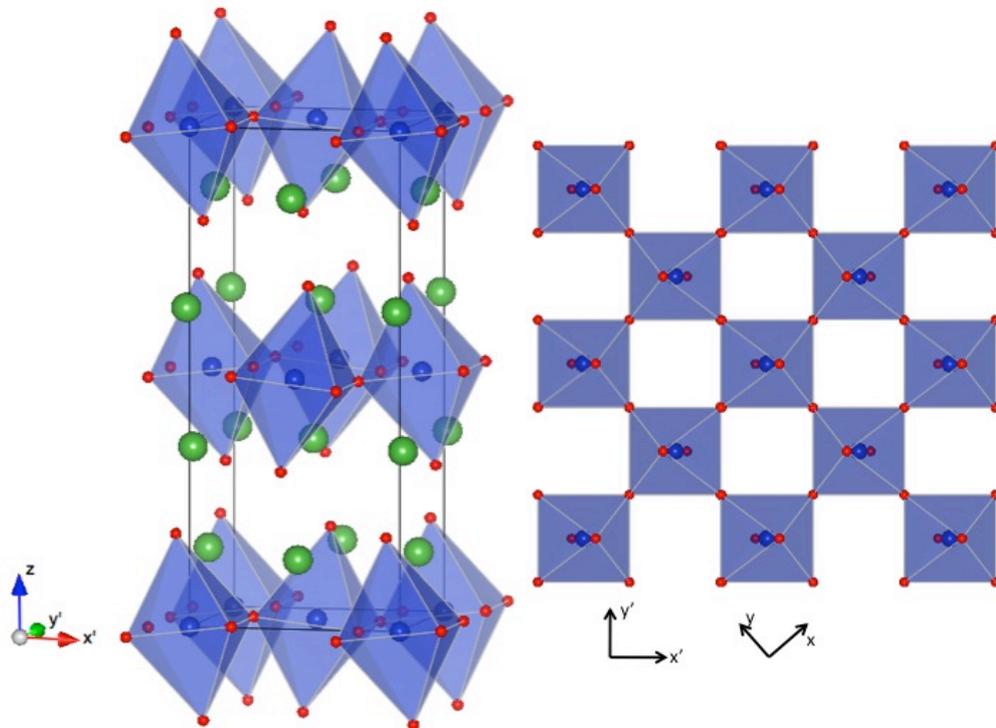


Figure 2.9 : À gauche, on voit la maille élémentaire du  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  en phase LTO. Les atomes de lanthane sont en vert et les atomes d'oxygène en rouge. Les arêtes de la maille suivent les directions  $x', y'$ , et  $z$ . À droite, on a une vue du haut du plan de cuivre-oxyde, afin de mettre en évidence la direction d'inclinaison des octaèdres.

Puisque les inclinaisons changent de direction pour des octaèdres adjacents, deux atomes de cuivre par cellule primitive sont nécessaires pour décrire le système. Cette fois, on n'a donc pas à doubler une deuxième fois la cellule primitive pour décrire la phase antiferromagnétique, puisque dans cette phase, deux atomes de cuivre de spins opposés ont également leurs octaèdres d'inclinaison opposés. Pour créer cette nouvelle cellule primitive, on doit translater les sept atomes par le vecteur  $T = \frac{B'}{2}\hat{x}' + \frac{C}{2}\hat{z}$ , en

inversant le spin sur l'atome de cuivre. Les vecteurs primitifs sont  $R_1 = \frac{A'}{2}\hat{x}' + \frac{C}{2}\hat{z}$ ,

$R_2 = B'\hat{y}'$  et  $R_3 = C\hat{z}$ . On obtient ainsi un réseau orthorhombique face centrée. Une description des paramètres expérimentaux décrivant cette structure est présentée au tableau 2.2

Données cristallographiques du  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  en phase LTO

Groupe d'espace		Paramètres de maille		
Bmab		$a = 5.36 \text{ \AA}$	$b = 5.41 \text{ \AA}$	$c = 13.14 \text{ \AA}$
Atome	Symétrie	Coordonnées réduites		
		x(a)	y(b)	z(c)
La	8f	0	-0.0067	0.361
Cu	4a	0	0	0
O1	8e	1/4	1/4	-0.0072
O2	8f	0	0.034	0.184

Tableau 2.2: Données cristallographiques du  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  en phase LTO. Les valeurs sont obtenues à partir de mesures de diffraction de neutrons [50].

### 2.3.3 La phase LTT

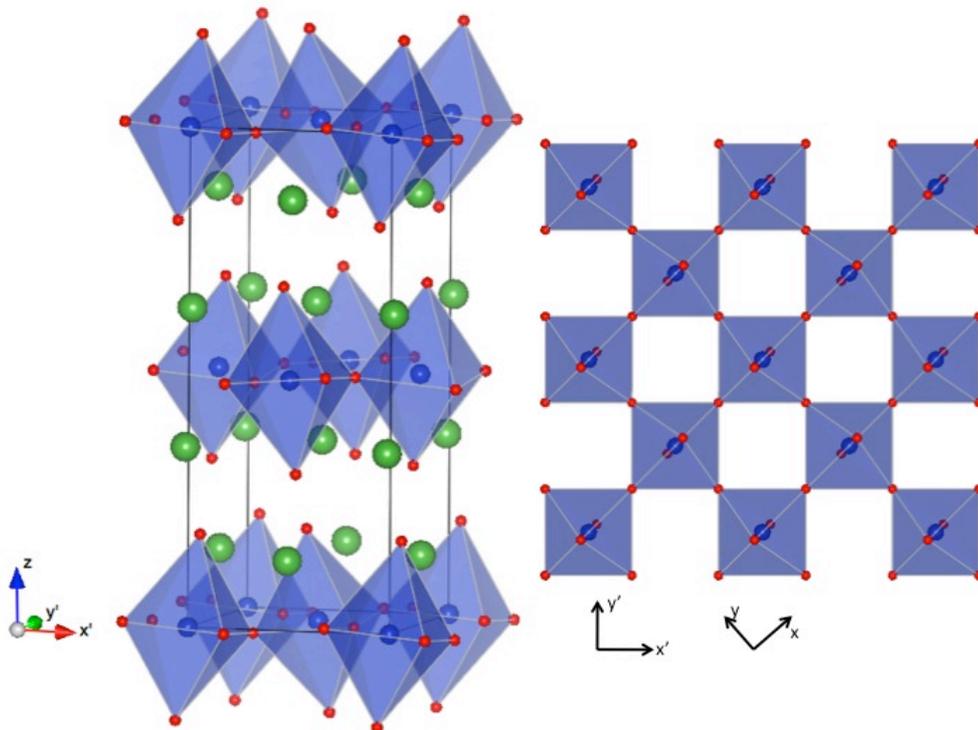


Figure 2.10 : À gauche, on voit la maille élémentaire du  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  en phase LTT. Les atomes de lanthane sont en vert et les atomes d'oxygène en rouge. Les arêtes de la maille suivent les directions  $x'$ ,  $y'$ , et  $z$ . À droite, on a une vue du haut du plan de cuivre-oxygène, afin de mettre en évidence la direction d'inclinaison des octaèdres (dans la direction  $y$ , c'est-à-dire la diagonale entre les directions  $x'$  et  $y'$ ). Notons que le plan subséquent a ses octaèdres inclinés dans la direction  $x$ .

La phase LTT est présentée dans la figure 2.10. Dans cette phase, les inclinaisons des octaèdres ne sont pas dans la même direction que dans la phase LTO. Ils sont inclinés dans la direction  $x$  (ou  $y$ ). Encore une fois, les inclinaisons alternent de direction lorsque l'on passe d'un octaèdre à un autre. De plus, la direction de l'inclinaison dépend du plan dans lequel on se trouve. Donc, si dans un plan les octaèdres sont inclinés dans la direction  $x$ , ils seront inclinés dans la direction  $y$  dans le plan suivant. Comme la direction des inclinaisons change selon le plan, il n'y a pas de distinction physique entre les directions  $x$  et  $y$ . Il n'y a donc pas de déformation orthorhombique dans cette phase, elle reste tétragonale.

Données cristallographiques du  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  en phase LTT

Groupe d'espace		Paramètres de maille		
P4 <sub>2</sub> /ncm		a = b = 5.36 Å	c = 13.24 Å	
Atome	Symétrie	Coordonnées réduites		
		x(a)	y(b)	z(c)
La	8i	0.0040	0.0040	0.361
Cu	4d	0	0	0
O1	4e	1/4	1/4	0.0079
O2	4a	3/4	1/4	0
O3	8i	-0.021	-0.021	0.182

Tableau 2.3: Données cristallographiques du  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  en phase LTT. Les valeurs sont obtenues à partir de mesures de diffraction de neutrons [51].

Pour décrire ce nouveau système, il faut maintenant quatre atomes de cuivre par cellule primitive, deux par plan pour décrire l'alternance du sens de l'inclinaison des octaèdres et l'antiferromagnétisme sur les atomes de cuivre. De plus, il faut considérer deux plans pour décrire l'inclinaison, qui est dans la direction  $x$  sur un plan et dans la direction  $y$  sur le suivant. Pour créer la cellule primitive, on prend la cellule primitive originale HTT, que l'on translate du vecteur  $T_1 = A\hat{x}$  en inversant le spin. Puis, on translate encore une fois cette cellule doublée vers le deuxième plan par le vecteur  $T_2 = \frac{A}{2}\hat{x} + \frac{A}{2}\hat{y} + \frac{C}{2}\hat{z}$ . On obtient ainsi un réseau tétragonal simple. Les vecteurs primitifs

sont donc:  $R_1 = A\hat{x} - A\hat{y}$ ,  $R_2 = A\hat{x} + A\hat{y}$  et  $R_3 = C\hat{z}$ . Une description des paramètres expérimentaux décrivant cette structure est présentée au tableau 2.3

Notons que dans le cas des structures en phases LTT et LTO, on peut également les simuler non magnétiques en gardant les mêmes cellules primitives, mais en gardant une aimantation nulle sur chaque atome de cuivre.

## 2.4 Diagramme de phases structurales

Maintenant, on peut regarder où apparaissent ces phases selon le dopage et la température. La figure 2.11 montre le diagramme de phases structurales du  $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$  lorsque dopé avec du baryum. Lorsque dopé avec du strontium, la phase LTT prend beaucoup moins d'importance. Cependant, elle peut être favorisée en substituant des atomes de lanthane par des atomes de niobium [27]. Il a été observé que la supraconductivité peut coexister avec ces trois phases. Par contre, la phase LTT semble nuire de façon plus importante à la supraconductivité que les autres phases.

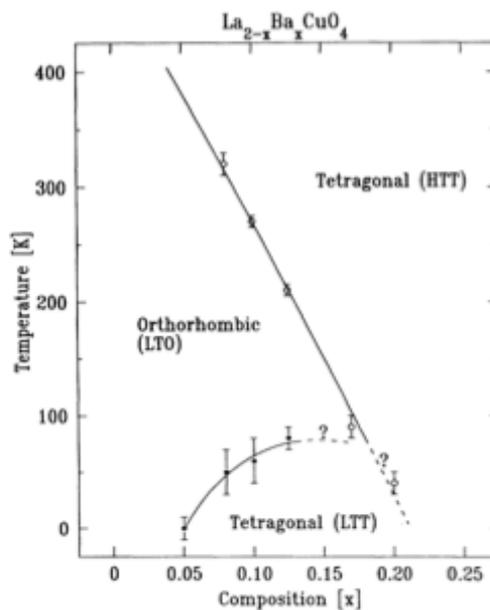


Figure 2.11 : Tirée de [52]. Diagramme de phases structurales du  $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$ . L'axe des abscisses représente la composition  $x$  en baryum, l'axe des ordonnées représente la température en Kelvin. Les données sont tirées de mesures de diffraction de neutron sur poudre.

Fait important, la phase LTT apparaît autour d'un dopage  $x = 1/8$ . Cette phase semble donc être fortement liée à l'état de strie et à la suppression de la supraconductivité à ce dopage. On peut donc se demander si la strie favorise la phase

LTT ou vice-versa. En fait, il a été proposé que la configuration LTT favorise fortement l'état de strie [14]. Ceci serait dû au fait que la phase LTO possède un motif d'inclinaison diagonale, tandis que la phase LTT possède un motif horizontal et vertical, tout comme la strie. On peut également se demander si l'inclinaison des octaèdres ou le magnétisme dans la strie nuit à la supraconductivité. Des indications semblent pointer dans les deux directions. D'un côté, il a été observé que, pour un même dopage, plus l'inclinaison des octaèdres est élevée, plus la température de transition supraconductrice est basse [36]. D'un autre côté, la suppression abrupte de la supraconductivité se produit à un dopage où l'on obtient l'état de strie statique, alors que la phase LTT est présente à un dopage inférieur. Quoi qu'il en soit, structure, magnétisme et supraconductivité semblent intimement liés dans le  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ .

Pour ce qui est de la transition HTT-LTO, on remarque qu'elle est très proche de la transition entre l'état métallique conventionnel et l'état de pseudogap. Cela porte à penser que l'apparition de la phase pseudogap serait liée à la déformation orthorhombique du système. En fait, la transition HTT-LTO est généralement montrée légèrement en dessous, en dopage et en température, de la transition métal-pseudogap [53]. Par contre, la position exacte de la transition métal-pseudogap dans le diagramme de phases reste floue, puisqu'elle est en général définie comme l'endroit où la résistivité cesse d'être linéaire en température.

En somme, le  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  ne se résume pas uniquement par sa phase supraconductrice. La coexistence entre les phases structurales ainsi que les phases électroniques démontre une grande complexité. Pour mieux comprendre certains aspects précis du cristal, il est nécessaire d'avoir une vue d'ensemble la plus complète possible sur le système. Aucun aspect n'est à négliger pour ceci. Dans ce document, une étude DFT des phases structurales du système est présentée dans le but d'ajouter de l'information utile à la compréhension du système et d'ouvrir la porte au calcul du couplage électron-phonon dans les phases réelles du système.

## CHAPITRE 3

### MÉTHODE

#### 3.1 La théorie de la fonctionnelle de la densité

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) permet de résoudre l'hamiltonien d'un système de  $N$  électrons en solutionnant une équation considérant la densité électronique de l'état fondamental  $n_0(\mathbf{r})$ , plutôt qu'en solutionnant directement l'équation de Schrödinger pour une fonction d'onde à  $N$  corps. Ceci permet de trouver les propriétés de l'état fondamental du système, tout en utilisant une quantité raisonnable de ressources informatiques. L'hamiltonien à résoudre pour un système de  $N$  électrons est :

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \sum_i V_{ext}(\vec{r}_i). \quad (3.1)$$

L'utilisation de la DFT est justifiée par les théorèmes de Hohenberg et Kohn [54]. Le premier stipule qu'à une densité de l'état fondamental  $n_0(\mathbf{r})$  donnée correspond un potentiel externe  $V_{ext}$  unique. Autrement dit,  $n_0(\mathbf{r})$  détermine  $V_{ext}$ . Il en ressort que la fonction d'onde de l'état fondamental est déterminée uniquement par sa densité. Le deuxième théorème stipule qu'il existe une fonctionnelle unique  $E[n]$  décrivant l'énergie totale du système selon la densité électronique de l'état fondamental. Cette fonctionnelle est indépendante du potentiel externe puisque celui-ci peut être déterminé uniquement à partir de la densité électronique. En minimisant l'énergie donnée par cette fonctionnelle, on retrouve la densité de l'état fondamental.

On peut diviser la fonctionnelle en plusieurs termes :

$$E[n] = T[n] + U_{ee}[n] + V_{ext}[n], \quad (3.2)$$

où  $T[n]$  est la fonctionnelle d'énergie cinétique,  $U_{ee}[n]$  est la fonctionnelle d'énergie d'interaction électron-électron et  $V_{ext}[n]$  est la fonctionnelle d'énergie potentielle externe donnée par l'équation :

$$V_{ext}[n] = \int d^3r V_{ext}(\vec{r})n(\vec{r}). \quad (3.3)$$

Le problème ici est que le terme d'énergie cinétique dépend des fonctions d'onde à  $N$  corps que l'on ne peut d'écrire comme une fonctionnelle de la densité sous la forme  $\Psi = \Psi[n]$ .

C'est ici qu'intervient l'ansatz de Kohn-Sham [55] qui permet de travailler avec des fonctions d'onde à un corps. Pour ce faire, on suppose un hamiltonien non interagissant représenté par la même densité de l'état fondamental que l'hamiltonien de départ. Autrement dit, tous les termes de la fonctionnelle qui dépendent de l'interaction interélectronique et du fait que les fonctions d'onde électroniques sont corrélées entre elles sont inclus dans un nouveau potentiel externe effectif, appelé potentiel de Kohn-Sham ( $V_{KS}$ ). On doit alors séparer l'énergie cinétique en deux termes, l'un décrivant l'énergie cinétique d'un système non interagissant ( $T_{ni}$ ), l'autre décrivant tous les termes de l'énergie cinétique venant de la corrélation électronique dans le système interagissant ( $T_c$ ). On peut également séparer le terme d'interaction électron-électron en un terme d'interaction coulombienne appelé énergie d'Hartree ( $U_H$ ) et en un autre venant encore une fois de la corrélation que l'on joindra à  $T_c$  pour avoir un terme appelé d'échange-corrélation ( $E_{xc}$ ) :

$$E_{xc}[n] = T[n] - T_{ni}[n] + U_{ee}[n] - U_H[n], \quad (3.4)$$

on obtient ainsi :

$$E[n] = T_{ni}[n] + U_H[n] + E_{xc}[n] + V_{ext}[n], \quad (3.5)$$

avec

$$T_{ni}[n] = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \langle \Psi_i^{KS}[n] | \nabla^2 | \Psi_i^{KS}[n] \rangle, \quad (3.6)$$

où  $\Psi_i^{KS}$  représente les fonctions d'onde à un corps, solutions de l'hamiltonien Kohn-Sham non interagissant, défini plus bas, et

$$U_H[n] = \frac{1}{2} \int d^3r d^3r' \frac{n(\vec{r})n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|}. \quad (3.7)$$

Malheureusement, la fonctionnelle exacte pour l'échange-corrélation n'est pas connue. Il s'en suit plusieurs approximations pour celle-ci. L'avantage de cette méthode

est qu'elle est exacte en supposant que l'on connaisse la fonctionnelle d'échange-corrélation.

Une fois la fonctionnelle établie, on peut utiliser un processus itératif afin de trouver la densité de l'état fondamental. On commence par supposer une solution quelconque pour la densité  $n(\mathbf{r})$ . Ensuite, on calcule le potentiel effectif de Kohn-Sham à l'aide de la fonctionnelle :

$$V_{KS} = \frac{\partial(U_H[n] + E_{xc}[n] + V_{ext}[n])}{\partial n(\vec{r})}. \quad (3.8)$$

On résout alors l'équation aux valeurs propres ( $\epsilon$ ) de Kohn-Sham qui implique l'hamiltonien du système Kohn-Sham non interagissant :

$$-\frac{1}{2}\nabla^2\Psi_i^{KS} + V_{KS}\Psi_i^{KS} = \epsilon_i^{KS}\Psi_i^{KS}. \quad (3.9)$$

On peut alors calculer une nouvelle densité  $n'$  :

$$n'(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\Psi_i^{KS}(\vec{r})|^2. \quad (3.10)$$

Avec cette nouvelle densité, on peut calculer un nouveau potentiel de Kohn-Sham à l'aide de l'équation 3.8, puis, de nouvelles fonctions d'onde non interagissantes avec l'équation 3.9, pour finalement recalculer la densité avec l'équation 3.10. On poursuit ce processus itératif jusqu'à obtenir un résultat autocohérent. La densité obtenue est alors celle de l'état fondamental du système Kohn-Sham, ainsi que celle de l'état fondamental du système interagissant.

### 3.2 Les fonctionnelles

Une des fonctionnelles utilisée afin de calculer le terme d'échange-corrélation est l'approximation de la densité locale (LDA). Cette fonctionnelle suppose une densité d'échange-corrélation ( $\epsilon_{xc}$ ) qui dépend localement de la densité électronique :

$$E_{xc}^{LDA}[n] = \int d^3r \epsilon_{xc}(n(\vec{r})). \quad (3.11)$$

On sépare ce terme en deux parties : la partie échange est calculée analytiquement en supposant un gaz d'électrons non interagissant, avec un fond de charge positive

uniforme pour garder le système neutre. La partie corrélation, quant à elle, est basée sur une paramétrisation venant de calculs Monte-Carlo quantiques [56].

La LDA n'est donc exacte que pour un système de densité uniforme. Cependant, dans un système où la densité varie lentement dans l'espace, l'approximation reste très bonne. Ceci est le cas lorsque les orbitales atomiques sont délocalisées, comme pour les métaux.

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

$$E_{xc}^{GGA}[n] = \int d^3r \varepsilon_{xc}(n(\vec{r}), \vec{\nabla}n(\vec{r})). \quad (3.12)$$

Ceci permet de tenir compte de la variation de la densité et n'est donc plus une approximation purement locale. Une de ces fonctionnelles est la PBE (Perdew, Burke et Ernzerhof) [57]. Cette fonctionnelle est conçue pour ressembler le plus possible à la LDA lorsque la densité varie lentement et y être identique pour une densité dont le gradient est nul. Elle est également conçue pour davantage tenir compte de la non-localité de la densité dont le gradient est plus élevé.

Pour les états fortement localisés, comme les orbitales  $d$  et  $f$ , on peut rajouter à la DFT un terme de Hubbard ( $U$ ). On appelle cette méthode la DFT+U. Ce terme est tiré directement de l'hamiltonien de Hubbard ( $H_{Hubbard}$ ) [58]:

$$H_{Hubbard} = \sum_i U n_{i\uparrow} n_{i\downarrow}, \quad (3.13)$$

où  $U$  représente la répulsion coulombienne associée à la présence de deux électrons dans le même état avec des spins anti-alignés. L'ajout du terme  $U$  favorise la localisation des orbitales et permet de mieux décrire certains systèmes, tels que les isolants de Mott. Notons que puisque l'interaction coulombienne est déjà prise en compte dans la DFT, il faut enlever le terme de double comptage de cette énergie ( $E_{dc}$ ).

Cependant, on veut rajouter ce terme uniquement sur les orbitales fortement localisées. Il est bien important d'avoir une méthode computationnelle qui définit bien

les orbitales en question. L'approche PAW [59] (pour «projected augmented wave» en anglais) permet ceci. L'idée est d'utiliser une base d'ondes planes, mais de reconstruire cette base en la mixant à des états associés aux orbitales atomiques dans une sphère localisée autour de l'atome. Ceci a l'avantage de créer une base plus complète là où les orbitales sont plus compliquées à décrire en terme d'ondes planes, sans alourdir inutilement la base là où ce n'est pas nécessaire. Cela permet d'ajouter le terme  $U$  uniquement sur des orbitales bien ciblées. Notons cependant que  $U$  est un paramètre ajustable, la méthode n'est donc plus strictement *ab initio*. Un autre paramètre devant être ajouté à ces orbitales fortement localisées avec la DFT+U est le paramètre  $J$ , qui représente l'énergie d'échange entre deux électrons des ces orbitales. En fait, l'élément de matrice du potentiel effectif électron-électron peut être exprimé en terme des harmoniques sphériques et des termes  $F^k$ , associés à  $U$  et à  $J$  :

$$\langle m, m' | V_{ee} | m'', m''' \rangle = \sum_k a_k(m, m', m'', m''') F^k, \quad (3.14)$$

où

$$a_k(m, m', m'', m''') = \frac{4\pi}{2k+1} \sum_{q=-k}^k \langle lm | Y_{kq} | lm' \rangle \times \langle lm'' | Y_{kq}^* | lm''' \rangle. \quad (3.15)$$

Pour les orbitales  $d$ , on a besoin des termes  $F^0$ ,  $F^2$  et  $F^4$ , qui seront liés au paramètre  $U$  et  $J$  par  $U = F^0$  ainsi que  $J = (F^2 + F^4)/14$ . Dans le cas des orbitales  $3d$ , le rapport  $F^4/F^2$  est d'environ 0.625 [60].

### 3.3 Le code ABINIT

Les calculs présentés dans ce mémoire sont des calculs DFT+U utilisant la fonctionnelle PBE. Cette méthode est appelée la PBE+U. Ils ont été réalisés avec le logiciel ABINIT [61, 62], utilisant une base d'onde plane. Les implémentations PAW [63] et DFT+U [64] sont utilisées.

Les calculs étant numériques, la base utilisée pour décrire les fonctions d'onde doit être discrète et finie. Une base discrète ne permet que d'échantillonner certains endroits précis de l'espace réciproque. Les endroits échantillonnés dans la première zone de Brillouin sont appelés les point-k. L'ensemble des points sélectionnés pour créer la base forme donc une grille de point-k. Une grille de point-k plus fine donne donc un meilleur échantillonnage de l'espace réciproque. Pour définir la grille, on peut définir un super-réseau dans l'espace réel, créé à partir de trois vecteurs de base étant une

combinaison linéaire entière des vecteurs primitifs du réseau. Ceci définit la grandeur de la périodicité que les fonctions d'onde de la base doivent respecter. La grille de point-k sera donc simplement le réseau réciproque de ce super-réseau.

Pour que la base soit finie, il faut également choisir une énergie de coupure. Cela revient à limiter la fréquence des ondes planes. Les ondes planes ayant une énergie plus grande que l'énergie de coupure ne sont donc pas incluses dans la base. Comme ce sont des calculs PAW, il est nécessaire d'utiliser une base d'onde plane plus grande pour décrire les orbitales à l'intérieur des sphères PAW. Une énergie de coupure plus grande est donc utilisée à l'intérieur de ces sphères. Dans les calculs présentés, cette énergie de coupure est prise comme le double de l'énergie de coupure de la base d'ondes planes.

Dans ces calculs, le paramètre  $U$  est rajouté uniquement dans les orbitales  $d$  du cuivre dans le  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ . Le paramètre  $J$  est toujours choisi égal à 10% du paramètre  $U$ . Certains systèmes sont relaxés à partir d'une structure donnée jusqu'à ce que les forces de contrainte sur le système soient plus petites que  $10^{-6}$  Ha/Bohr. Pour ce qui est des paramètres de convergences utilisés dans la plupart des calculs, l'énergie de coupure est de 22 Ha et les grilles de point-k sont générées à partir des vecteurs de l'espace réel  $[(0\ 0\ 8)\ (0\ 8\ 0)\ (-2\ -2\ 4)]$  pour la phase HTT,  $[(0\ 0\ 3)\ (0\ 6\ 0)\ (-12\ 0\ 3)]$  pour la phase LTO, ainsi que  $[(8\ 0\ 0)\ (0\ 8\ 0)\ (0\ 0\ 3)]$  pour la phase LTT. Notons que ces vecteurs sont donnés dans la base des vecteurs primitifs du réseau cristallin décrits au chapitre 2.3. Ces paramètres permettent d'avoir une précision d'autour de  $10^{-4}$  Ha sur l'énergie totale du système. Là où une précision plus grande est nécessaire, une étude exhaustive de la convergence selon ces paramètres est d'abord présentée.

L'effet du dopage fera aussi l'objet d'études dans ce mémoire. Pour le  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ , le dopage est obtenu en substituant certains atomes de La par d'autres atomes n'ayant pas le même nombre d'électrons de valence, notamment le Sr. Dans les simulations numériques, le dopage du cristal peut également être obtenu en enlevant ou en ajoutant des électrons dans le système. Afin de conserver la neutralité du cristal simulé, une charge uniforme est ajoutée. C'est cette procédure qui a été utilisée pour obtenir les résultats présentés dans ce mémoire.

## CHAPITRE 4

### RÉSULTATS

#### 4.1 Calcul du diagramme de phases structurales du $\text{La}_2\text{CuO}_4$

Afin de pouvoir étudier le  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  dans ses différentes phases structurales, il faut d'abord vérifier si la DFT reproduit bien le diagramme de phases obtenu expérimentalement (voir figure 2.11 ch. 2.4). Il faut donc vérifier si les bonnes phases de l'état fondamental du  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  sont obtenues avec la PBE+U à température nulle. On s'attend donc à obtenir la phase LTO lorsque le système est non dopé, la phase LTT autour d'un dopage de  $x = 1/8$  et la phase HTT à haut dopage.

Pour ce faire, le système est relaxé à des dopages allant de  $x = 0$  à  $x = 0,4$  en utilisant les trois phases possibles comme état initial de la relaxation, chacune avec et sans antiferromagnétisme. Notons que la phase LTT nécessite quatre cellules primitives, tandis que les phases HTT et LTO en nécessitent deux. La phase LTT peut donc relaxer dans des positions des phases LTO et HTT, et la phase LTO peut relaxer dans des positions de la phase HTT. Cela signifie que la phase dans laquelle la structure relaxe est plus stable que la phase de départ. Par contre, la phase HTT ne peut pas relaxer dans les phases LTT ou LTO, et la phase LTO ne peut pas relaxer dans la phase LTT. Dans ce cas, on doit nécessairement comparer l'énergie totale du système pour savoir quelle phase est la plus stable. Ce calcul est réalisé avec des valeurs de  $U$  de 2, 4 et 8 eV, ainsi que sans  $U$ . Cependant, notons que la phase antiferromagnétique n'est pas obtenue sans l'ajout d'un terme  $U$  non nul dans la fonctionnelle.

Une fois les relaxations complétées, on peut vérifier dans quel sens les octaèdres formés par les oxygènes sont inclinés, ce qui distingue les structures LTO et LTT. On peut également vérifier le réseau cristallin obtenu, soit orthorhombique pour LTO et tétragonal pour HTT et LTT. Ceci permet de voir la phase de la structure après relaxation. On peut définir le paramètre d'ordre de la structure orthorhombique avec  $(A - B)/A$ , où  $A$  et  $B$  sont les paramètres de maille dans les directions parallèles au plan de cuivre-oxide. C'est donc une mesure de la grandeur de la déformation orthorhombique par opposition à une structure tétragonale. Pour la phase HTT, on a une inclinaison des octaèdres nulle et une déformation orthorhombique nulle. Pour la phase LTO, on a une inclinaison dans la direction  $y'$  (ou  $x'$ ) et une déformation orthorhombique

non nulle. Pour la phase LTT, on a une inclinaison dans la direction  $y$  (ou  $x$ ) et une déformation orthorhombique nulle.

#### 4.1.1 Antiferromagnétisme

Pour bien définir le diagramme de phases structurales, il faut d'abord regarder le magnétisme dans les résultats obtenus. L'idée est que pour chaque dopage et chaque structure, il y a un calcul où l'état paramagnétique est imposé et un calcul où l'état antiferromagnétique est possible. On doit donc analyser quelles sont les phases magnétiques trouvées pour ensuite ne garder que la phase la plus stable entre les deux, et cela pour un dopage, un  $U$  et une structure donnés.

Pour ce faire, on se rapporte aux figures 4.1 et 4.2. La première chose que l'on constate est que plus la valeur du paramètre  $U$  est élevée, plus le moment magnétique sur le cuivre est élevé. Dans la figure 4.1, on constate que le moment magnétique du système non dopé est de  $0.35 \mu_b$  pour un  $U$  de 2 eV et cette valeur augmente jusqu'à  $0.6 \mu_b$  pour un  $U$  de 8 eV, et ce peu importe la phase structurale. Expérimentalement, on obtient un moment magnétique sur le cuivre autour de  $0.5 \mu_b$  [65]. De plus, le moment magnétique reste stable peu importe le dopage pour un  $U$  de 8 eV, tandis qu'il diminue avec le dopage pour des valeurs de  $U$  plus faibles, pour tomber à zéro à un dopage de  $x = 0.3$  avec un  $U$  de 2 eV. Expérimentalement, l'antiferromagnétisme disparaît autour d'un dopage de  $x = 0.15$  [40]. Dans la figure 4.2, on remarque que pour une valeur de  $U$  de 2 eV, l'énergie des phases ferromagnétiques rejoint celle des phases paramagnétiques à un dopage de  $x = 0.2$ . Le même phénomène arrive à  $x = 0.4$  pour une valeur de  $U$  de 4 eV. Ceci correspond à une transition de phase entre ces deux phases magnétiques. On constate également que l'augmentation du paramètre  $U$  rend la phase antiferromagnétique de plus en plus stable par rapport à la phase paramagnétique. Ce phénomène est simplement dû au fait qu'augmenter la valeur de la répulsion coulombienne sur l'orbitale  $d$  du cuivre favorise l'antiferromagnétisme, comme on peut le constater avec le modèle de Hubbard. On peut donc artificiellement favoriser cette phase magnétique en augmentant la valeur du paramètre  $U$ . Expérimentalement, il a été observé que dans un système surdopé, la modulation de la densité de spin et le moment magnétique sont perdus, on est alors dans un état paramagnétique [66]. Un paramètre  $U$  de 2 eV semble mieux décrire ce phénomène. Donc, à dopage élevé, une valeur de  $U$  trop

élevée décrit mal l'état magnétique du système. Pour ce qui est des dopages faibles ou nul, il n'est pas évident, selon ces résultats, quelle valeur du paramètre  $U$  décrit mieux le système. Par contre, comme on sait que le système est un isolant de Mott à dopage nul, on peut penser qu'une valeur plus élevée du  $U$  est nécessaire afin d'ouvrir suffisamment le gap électronique.

### Moment magnétique sur le cuivre des systèmes relaxés

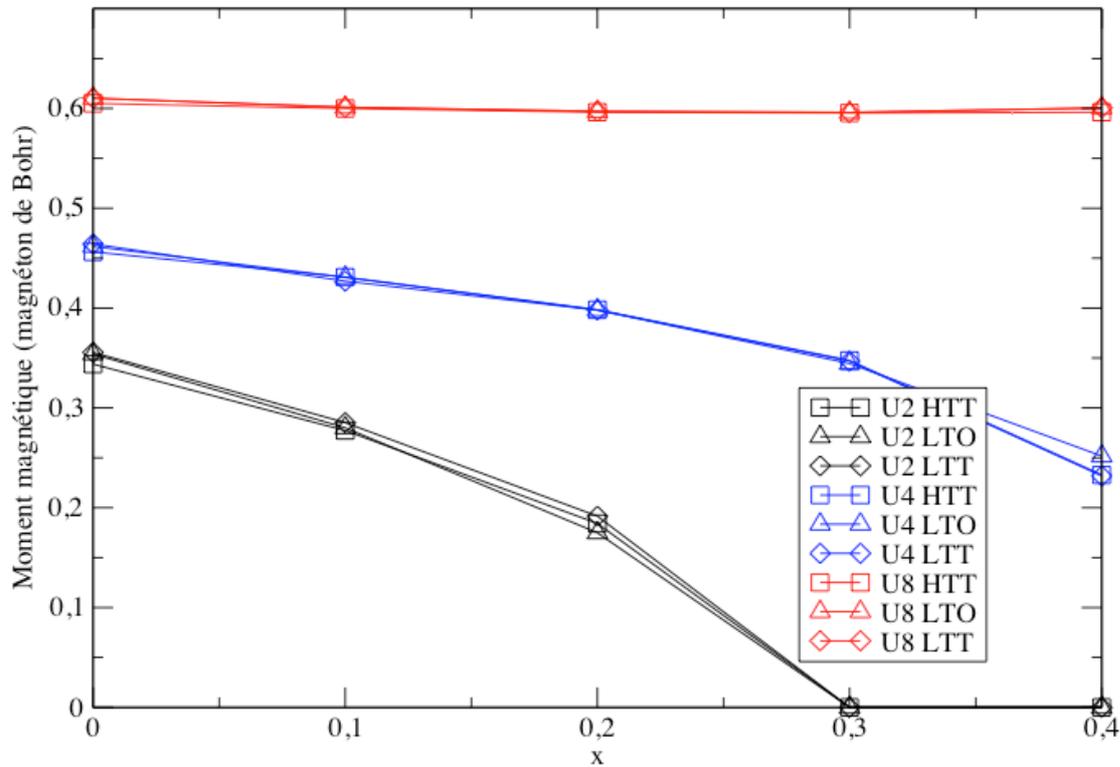


Figure 4.1: Moment magnétique sur le cuivre du  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  après relaxation des systèmes antiferromagnétiques en fonction du dopage ( $x$ ). Les systèmes sont relaxés à partir des structures HTT, LTO et LTT avec des valeurs de  $U$  de 2, 4 et 8 eV. Les grilles de point-k utilisées sont  $[(8\ 0\ 0)(0\ 8\ 0)(0\ -2\ 4)]$  pour la phase HTT,  $[(0\ 0\ 3)(0\ 6\ 0)(-12\ 0\ 3)]$  pour LTO et  $[(8\ 0\ 0)(0\ 8\ 0)(0\ 0\ 3)]$  pour LTT. L'énergie de coupure utilisée est de 22 Ha.

Sur ces mêmes figures, on peut voir l'effet du dopage sur le moment magnétique. Tout d'abord, on voit bien que peu importe la valeur du paramètre  $U$ , l'augmentation du dopage rend la phase antiferromagnétique de moins en moins stable par rapport à une phase non magnétique. Ce résultat concorde avec les résultats expérimentaux, qui montrent une forte présence de la phase antiferromagnétique à dopage nul [67], ainsi qu'une phase paramagnétique à dopage élevé [66]. Entre ces deux extrêmes, les expériences indiquent des phases de pseudogap et de supraconductivité qui ne peuvent

pas être simulées par la DFT. Notons aussi qu'autour du dopage de  $x = 1/8$ , la phase de strie est celle obtenue expérimentalement. Cette dernière phase requiert de grandes cellules de simulation qui n'ont pas été considérées dans la présente étude. Les phases antiferromagnétiques à courte portée pourraient également être présentes, mais nécessitent de plus grandes cellules pour pouvoir être obtenues. Cette étude ne représente donc pas une étude exhaustive des phases possibles, mais plutôt une comparaison entre les phases antiferromagnétique et paramagnétique pour chacune des structures. Le fait que la phase antiferromagnétique devienne de moins en moins favorable à dopage intermédiaire concorde avec le fait qu'expérimentalement d'autres phases émergent à ces dopages, comme l'antiferromagnétisme courte portée et la phase de strie.

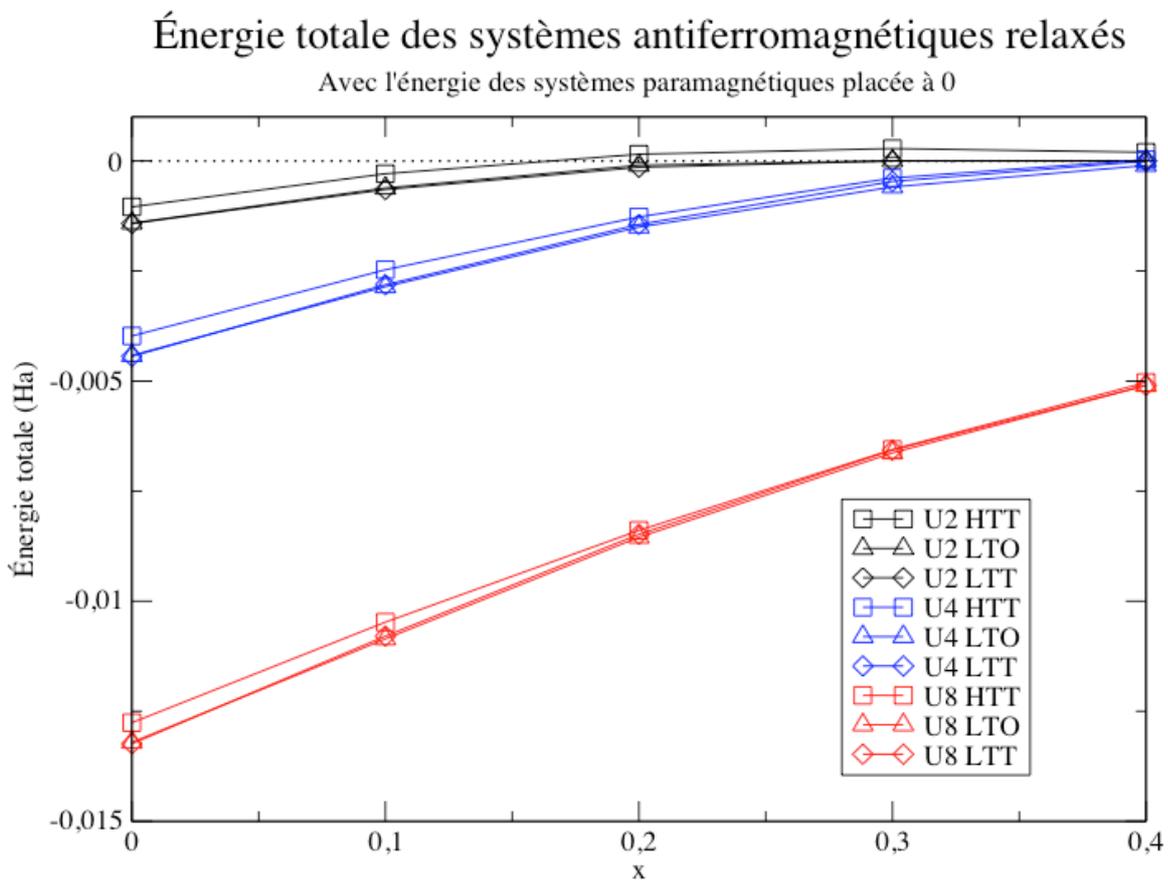


Figure 4.2: Énergie totale par unité chimique de  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  des phases antiferromagnétiques par rapport aux mêmes structures paramagnétiques en fonction du dopage ( $x$ ). Les systèmes sont relaxés à partir des structures HTT, LTO et LTT avec des valeurs de  $U$  de 2, 4 et 8 eV. Les grilles de point-k utilisées sont  $[(8\ 0\ 0)(0\ 8\ 0)(0\ -2\ 4)]$  pour la phase HTT,  $[(0\ 0\ 3)(0\ 6\ 0)(-12\ 0\ 3)]$  pour LTO et  $[(8\ 0\ 0)(0\ 8\ 0)(0\ 0\ 3)]$  pour LTT. L'énergie de coupure utilisée est de 22 Ha.

Les figures 4.1 et 4.2 démontrent bien que le magnétisme n'est pas causé par des configurations structurales du cristal. En effet, on peut constater que peu importe le dopage et la valeur du paramètre  $U$ , ni la stabilité, ni la force de la phase antiferromagnétique ne sont modifiées significativement lorsque l'on varie la configuration structurale (HTT, LTO ou LTT). On peut donc rejeter l'hypothèse que différentes inclinaisons des octaèdres favorisent l'apparition de l'antiferromagnétisme, mais on ne peut pas rejeter l'idée selon laquelle elles pourraient favoriser l'apparition d'états comme la strie.

#### 4.1.2 Structure

Pour bien comprendre dans quelles structures les différents systèmes ont relaxé, il faut se reporter aux figures 4.3, 4.4, 4.5, 4.6 et 4.7. Dans la figure 4.3, les inclinaisons des octaèdres des systèmes relaxés à partir des phases LTT et LTO sont présentées. Les octaèdres de ces systèmes sont inclinés de 6 à 8 degrés à dopage nul et cet angle diminue avec le dopage pour disparaître complètement à des dopages autour de  $x = 0.3$  et  $x = 0.4$ . Notons qu'un système relaxé à partir de la phase HTT possède nécessairement une inclinaison nulle. Dans la figure 4.4, on représente la direction de ces inclinaisons uniquement pour la phase LTT. La phase LTO ne pouvant pas relaxer vers la phase LTT, l'inclinaison des octaèdres d'un système relaxé à partir de la phase LTO reste nécessairement dans la direction  $x'$ , ce qui correspond à environ  $45^\circ$  dans la figure 4.4. Notons que l'angle n'est pas exactement de  $45^\circ$  puisque les paramètres de maille associés aux directions  $x$  et  $y$  ne sont pas égaux pour la structure orthorhombique. On peut remarquer dans cette figure que pour une valeur de  $U$  de 2 eV, la direction d'inclinaison reste toujours à un angle de zéro degré, ce qui veut dire que la structure reste avec une inclinaison de type LTT, c'est à dire dans les directions  $x$  et  $y$ . Par contre, pour les valeurs de  $U$  de 4 eV et de 8 eV, l'angle passe brusquement de zéro à une valeur près de 45 degrés pour un dopage de  $x = 0.1$ . Ceci correspondrait à une transition de phase entre LTT et LTO. Les données pour des dopages plus élevés ne sont donc pas celles de la phase LTT mais bien d'une phase hybride entre LTT et LTO, le calcul numérique ne permettant pas de relaxer parfaitement dans la phase LTO. La direction d'inclinaison revient toutefois graduellement vers un angle de zéro au fur et à mesure que le dopage augmente, donc au fur et à mesure que l'inclinaison diminue.

## Inclinaison des octaèdres d'oxygène

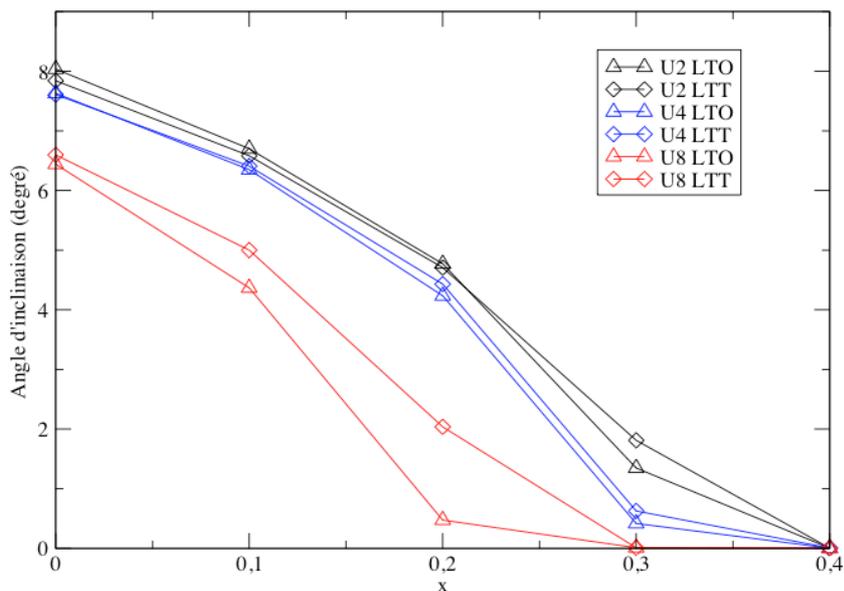


Figure 4.3: Inclinaison des octaèdres d'oxygène en fonction du dopage ( $x$ ) dans le  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ , après relaxation à partir des structures LTO et LTT, avec des valeurs de  $U$  de 2, 4 et 8 eV. L'angle donné est l'angle zénithal  $\theta$  (voir figure 4.5): l'angle que fait l'axe formé par le cuivre et l'oxygène apical par rapport à l'axe  $z$ .

## Direction d'inclinaison des octaèdres d'oxygène

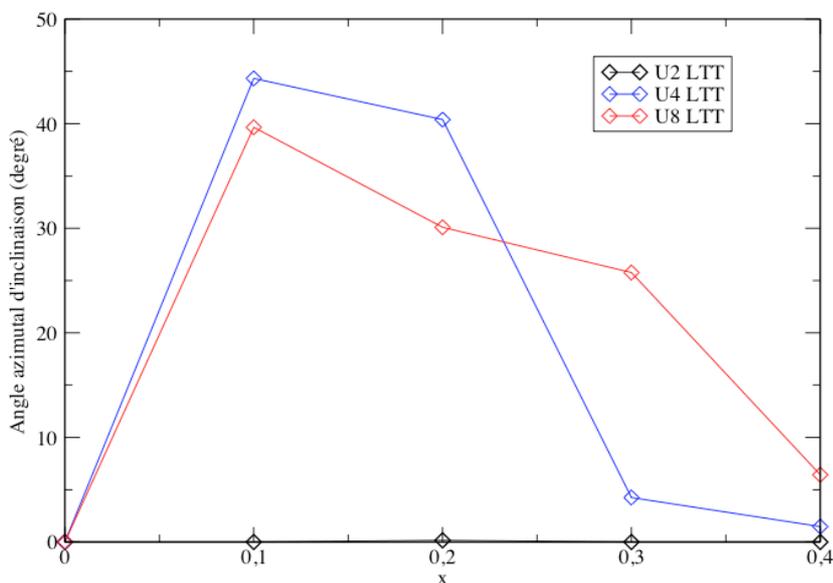


Figure 4.4: Direction de l'inclinaison des octaèdres d'oxygène en fonction du dopage ( $x$ ) dans le  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ , après relaxation à partir de la structure LTT, pour des valeurs de  $U$  de 2, 4 et 8 eV. L'angle donné est l'angle azimutal  $\varphi$  (voir figure 4.5): l'angle formé par la projection de l'axe formé par le cuivre et l'oxygène apical par rapport à l'axe  $x$ .

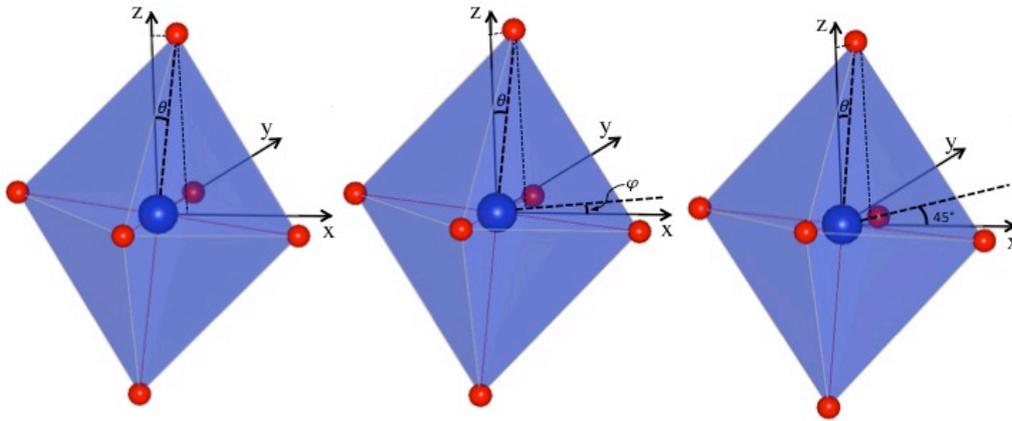


Figure 4.5: Cette figure met en évidence les angles  $\theta$  et  $\varphi$ .  $\theta$  est l'angle zénithal et  $\varphi$  est l'angle azimutal. À gauche, l'octaèdre est incliné selon la phase LTT, avec un angle  $\varphi = 0$  (inclinaison dans la direction  $x$ ). Au centre, on a une inclinaison hybride entre LTT et LTO. À droite, l'inclinaison est selon la phase LTO ce qui correspond à un angle  $\varphi = 45^\circ$  (inclinaison dans la direction  $x$ ).

Dans la figure 4.6, on voit que pour la structure en phase LTO, la déformation orthorhombique diminue avec le dopage. Pour ce qui est de la phase LTT, on constate encore que le système relaxe dans une phase plus proche de la phase LTO à partir de  $x = 0.1$  pour des valeurs de  $U$  de 4 eV et de 8 eV. Cela confirme que l'on n'obtient pas la phase LTT avec ces calculs, et qu'il semble y avoir transition vers la phase LTO. En regardant le paramètre de déformation orthorhombique et l'inclinaison, on remarque que peu importe que l'on relaxe à partir d'une structure en phase LTO ou LTT, on tombe en phase HTT autour d'un dopage autour de  $x = 0,3$  et  $0,4$ . De plus, on constate que la phase LTT semble vouloir relaxer en phase LTO aux valeurs de  $U$  plus élevées et aux dopages intermédiaires. On voit ceci au fait que le système LTT devient aussi orthorhombique que le système LTO et que l'angle d'inclinaison des octaèdres s'approche de  $45^\circ$ .

L'inclinaison et la déformation orthorhombique semblent diminuer de façon continue en augmentant le dopage, ce qui indique une transition de phase du deuxième ordre lorsque l'on passe à la phase HTT. On peut également voir que l'augmentation de la valeur du paramètre  $U$  a une influence sur l'inclinaison des octaèdres et sur le degré de l'ordre orthorhombique du système. De la même façon, on constate (voir figure 4.7) qu'une valeur plus élevée de  $U$  diminue la stabilité des phases LTT et LTO par rapport à

la phase HTT. Alors qu'il a été démontré que la structure ne semble pas influencer l'antiferromagnétisme du système, puisque le moment magnétique est indépendant de la structure, on semble voir ici qu'un plus fort magnétisme sur les atomes de cuivre favorise une diminution des inclinaisons des octaèdres et nuit à la stabilité des phases LTO et LTT.

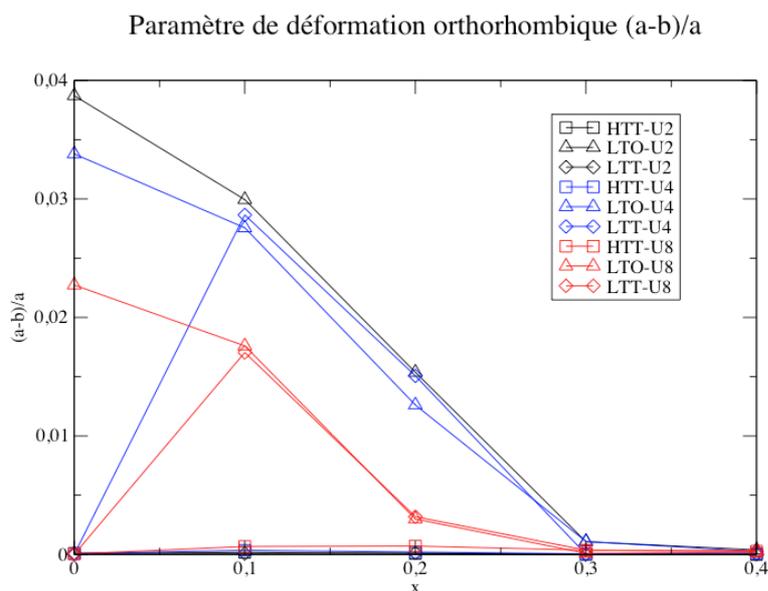


Figure 4.6a: Paramètre de déformation orthorhombique  $(a-b)/a$  des structures du  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  après relaxation en fonction du dopage ( $x$ ) pour des valeurs de  $U$  de 2, 4 et 8 eV.

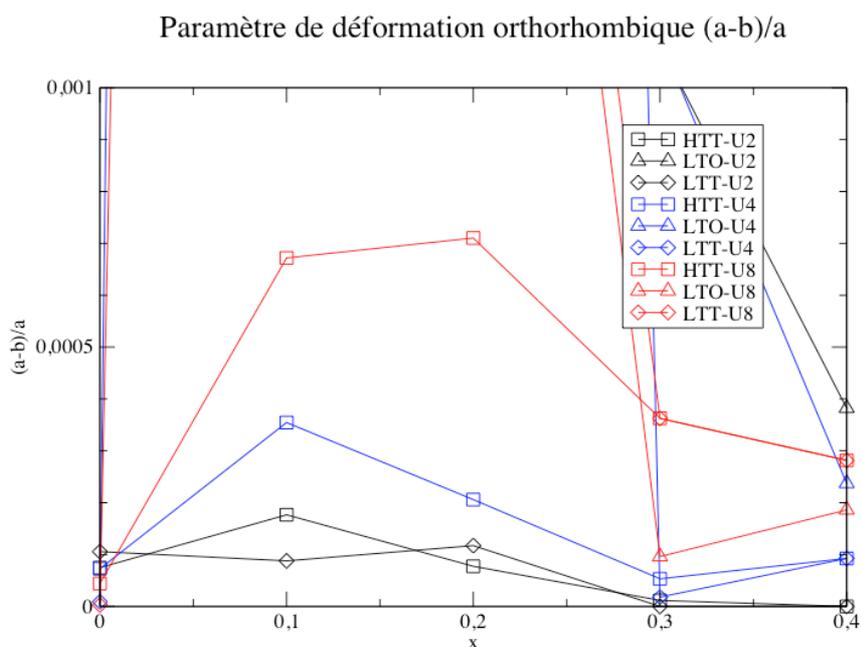


Figure 4.6b : Zoom de la figure 4.6a afin de mettre en évidence les petites déformations orthorhombiques.

Quoi qu'il en soit, on constate que la transition vers la phase HTT est obtenue de façon claire lorsque l'on dope le système. Par contre, la transition de phase obtenue ici est autour de  $x = 0,3$ , alors qu'expérimentalement, on obtient la transition vers  $x = 0,2$  [52]. Tout de même, la tendance obtenue semble être la même pour cette transition.

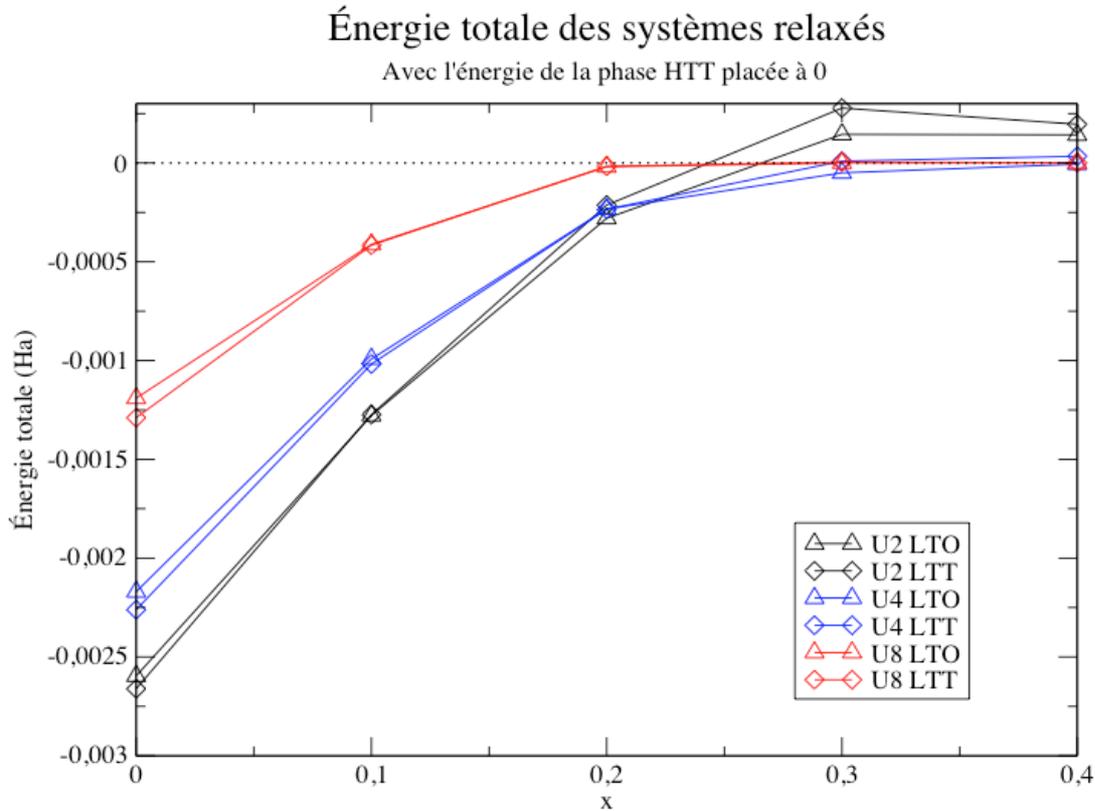


Figure 4.7: Énergie totale du  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  par rapport à la structure HTT relaxée en fonction du dopage ( $x$ ). Les systèmes sont relaxés à partir des structures LTO et LTT avec des valeurs de  $U$  de 2, 4 et 8 eV. Les grilles de point-k utilisées sont  $[(8\ 0\ 0)(0\ 8\ 0)(0\ -2\ 4)]$  pour la phase HTT,  $[(0\ 0\ 3)(0\ 6\ 0)(-12\ 0\ 3)]$  pour LTO et  $[(8\ 0\ 0)(0\ 8\ 0)(0\ 0\ 3)]$  pour LTT. L'énergie de coupure utilisée est de 22 Ha.

Pour ce qui est de la transition entre les phases LTO et LTT, les choses sont beaucoup moins évidentes. Premièrement, si on regarde la figure 4.7, on constate que lorsque le système est dopé, les deux phases sont extrêmement proches en énergie, de l'ordre de 0,01 mHa. Cette différence d'énergie n'est pas significative puisqu'elle est largement en dessous de la précision limitée par les convergences en énergie de coupure et en point-k. À ces dopages, les deux phases semblent donc être aussi stables l'une que l'autre, du moins pour une valeur de  $U$  de 2 eV. Pour les valeurs de 4 eV et 8 eV, où les inclinaisons des octaèdres semblent plus près de la structure LTO que LTT lorsque l'on part de la phase LTT, la différence d'énergie est du même ordre de grandeur, même si les deux systèmes sont presque identiques. Bref, à plus faibles valeurs du paramètre  $U$ , il est clair que l'on trouve les deux systèmes aussi stables l'un que l'autre, tandis qu'à des

valeurs de  $U$  plus élevées, la phase LTO est plus stable. Pourtant, à un dopage de  $x = 0,1$ , il est trouvé expérimentalement que la phase LTT est plus stable et que la température de transition est autour de 50 K [52]. Cette température correspond à une différence d'énergie d'un ordre de grandeur autour de 0,1 mHa.

Deuxièmement, dans le système non dopé, on trouve toujours la phase LTT plus stable. Pourtant, il est connu que la phase dans laquelle on retrouve le  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  est LTO antiferromagnétique [52, 68]. Cependant, la différence d'énergie obtenue reste très petite entre les deux phases : de l'ordre de 0,1 mHa. Cette différence d'énergie équivaut à une température d'environ 30 K. Il est donc clair que les résultats expérimentaux pour la transition de phase LTO-LTT ne sont pas du tout reproduits.

Il faut maintenant se poser la question à savoir si ces différences d'énergie sont significatives dans les calculs. Une différence de 0.1 mHa pourrait être expliquée par le mouvement de point zéro des phonons du système, qui ont des énergies pouvant aller jusqu'à 3mHa [22]. Ces mouvements ne sont pas pris en compte dans le calcul DFT. Pour que cette hypothèse soit plausible, il faudrait que les phonons soient suffisamment différents entre les structures LTT et LTO pour modifier l'énergie libre totale du système à température nul, de façon à créer une correction à leur différence d'énergie libre de plus de 0.1 mHa. Les phonons associés aux inclinaisons des octaèdres d'oxygènes seraient les plus susceptibles de créer cette différence entre les phases LTT et LTO. De plus, en regardant les paramètres de convergence, on constate que les calculs sont convergés au mHa près. Il faut donc vérifier que l'ordre énergétique des phases n'est pas dû à un manque de convergence des énergies totales.

## 4.2 Étude sur les paramètres de convergence

Puisque l'on étudie ici des différences d'énergie assez petites, il devient important de faire les calculs avec une base suffisamment grande afin que l'erreur numérique due au choix de la base soit plus petite que la différence d'énergie calculée. Les deux paramètres à ajuster pour améliorer la convergence sont l'énergie de coupure et le choix de la grille de point-k. Une énergie de coupure plus élevée permet de prendre en compte un plus grand nombre d'ondes planes et ainsi mieux décrire les fonctions d'onde. Puisqu'une grille de point-k plus fine décrit un plus grand nombre d'états dans la première zone de Brillouin, elle permet un meilleur échantillonnage de la dispersion des

bandes. Pour le système étudié, étant donné que l'on mesure des différences d'énergie de  $10^{-5}$  Ha, une convergence de l'énergie totale d'environ  $10^{-6}$  Ha assurerait la validité des calculs. Cependant, pour des différences d'énergie aussi petites, obtenir une telle précision peut être superflu. Cela peut être expliqué par le fait que l'erreur venant des limites inhérentes à la DFT est plus grande que  $10^{-6}$  Ha. Pour cette différence d'énergie, il faudrait à priori conclure que la DFT ne peut pas déterminer laquelle des phases est la plus stable, car leurs énergies sont très rapprochées. Un calcul de meilleure précision doit tout de même être fait à ce point pour confirmer que la différence d'énergie est effectivement de cet ordre.

Pour la plupart des calculs, il ne faut donc s'assurer que d'avoir une précision de l'ordre de 0,1 mHa. Une telle précision assure que ces résultats prédisent la phase LTT plus stable à un dopage nul, et que ce résultat n'est pas simplement dû à une convergence insuffisante des énergies. Par contre, pour ce qui est du dopage de  $x = 0,1$ , les phases LTT et LTO sont trop près énergétiquement pour que la DFT puisse déterminer laquelle est la plus stable. Il faut donc une précision de l'ordre de  $10^{-6}$  Ha à ce dopage.

#### 4.2.1 Énergie de coupure

Pour ce qui est de la convergence selon l'énergie de coupure, on peut s'attendre à ne pas avoir à converger l'énergie totale autant que la différence d'énergie calculée. La raison est que l'erreur due à une énergie de coupure basse est une erreur pratiquement systématique, qui surestime l'énergie de tous les systèmes. Ceci vient du fait qu'augmenter l'énergie de coupure complète de plus en plus la base décrivant les fonctions d'onde. De plus, la convergence des calculs devrait dépendre principalement des orbitales atomiques que l'on décrit et du nombre d'ondes planes nécessaires pour bien décrire ces orbitales. Ainsi, la façon dont l'énergie totale du système converge en augmentant la base d'ondes planes ne devrait pas dépendre significativement de la phase structurale. Elle devrait converger principalement en fonction de la convergence des atomes de cuivre, d'oxygène et de lanthane. Il en ressort que si on ne s'intéresse qu'aux différences d'énergie entre deux systèmes similaires, il devrait y avoir une annulation d'erreurs.

Des calculs de convergences indépendants pour chacun des atomes constituant le système sont donc présentés ci-dessous, afin de vérifier si la convergence de l'énergie totale du  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  dépend de la difficulté à décrire certaines orbitales atomiques à l'aide d'ondes planes. Pour le lanthane, les calculs sont effectués avec un cristal de lanthane en réseau hexagonal compact. Pour le cuivre, il s'agit d'un cristal en réseau cubique à faces centrées. Finalement, pour l'oxygène, il s'agit d'une molécule isolée de dioxygène. Les résultats obtenus sont présentés dans les figures 4.8, 4.9 et 4.10.

#### Convergence du Lanthane

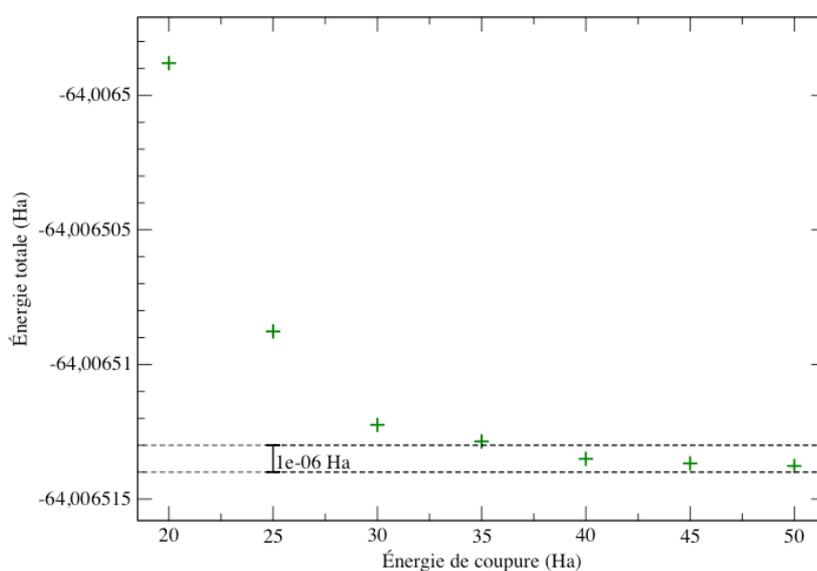


Figure 4.8: Énergie totale de la maille primitive d'un cristal de lanthane en réseau hexagonal compact en fonction de l'énergie de coupure utilisée dans le calcul DFT. La maille contient deux atomes.

#### Convergence du cuivre

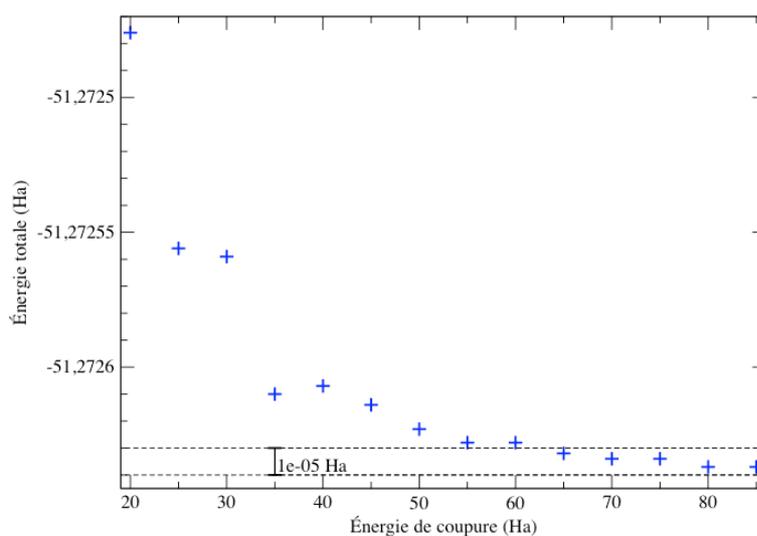


Figure 4.9: Énergie totale de la maille primitive d'un cristal de cuivre en réseau cubique face centrée en fonction de l'énergie de coupure utilisée dans le calcul DFT. La maille contient un seul atome.

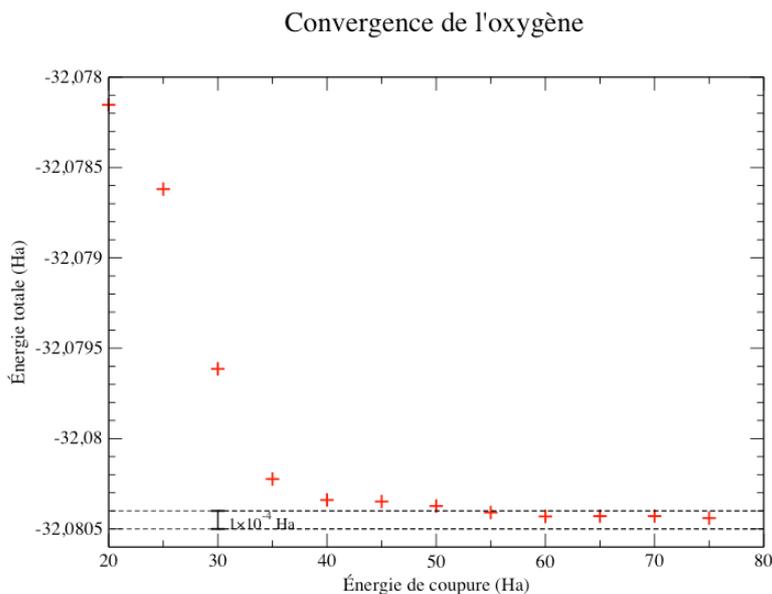


Figure 4.10: Énergie totale d'une molécule de dioxygène isolée en fonction de l'énergie de coupure utilisée dans le calcul DFT.

Dans le cas du lanthane, on constate que la convergence est la plus rapide. Cet atome a donc besoin de moins d'ondes planes pour bien décrire ses orbitales. À une énergie de coupure de 20 Ha, l'énergie totale est déjà convergée à  $10^{-5}$  Ha près. Le cuivre, pour cette même énergie de coupure, est convergé à  $10^{-4}$  Ha près, qui est la précision voulue pour la plupart des calculs. Par contre, l'oxygène pose plus problème, puisqu'il faut se rendre jusqu'à 45 Ha pour que la molécule de dioxygène soit convergée à  $10^{-4}$  Ha. Aussi, on peut remarquer que la convergence de l'oxygène est environ à un facteur dix de la convergence du cuivre et à un facteur cent de la convergence du lanthane. On s'attend donc à ce que la convergence du  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  en énergie de coupure soit essentiellement dictée par les oxygènes dans le système, leurs orbitales prenant beaucoup plus d'ondes planes à décrire que celles du cuivre et du lanthane.

Fait intéressant à regarder, les convergences ne sont pas purement monotones. Autrement dit, l'énergie totale ne diminue pas nécessairement lorsque l'énergie de coupure augmente. Pourtant, on pourrait s'attendre à ce qu'ajouter des ondes planes complète la base, ce qui diminue l'énergie de l'état fondamental. En fait, puisqu'il s'agit d'un calcul PAW, lorsque l'on augmente l'énergie de coupure, on augmente également l'énergie de coupure à l'intérieur des sphères PAW d'un même facteur. La base n'est donc pas purement une base d'ondes planes. Ainsi, en augmentant parallèlement ces

deux énergies de coupure, on ne fait pas qu'augmenter la base, on la modifie légèrement. Pour avoir une convergence monotone, il faudrait donc converger indépendamment les deux paramètres.

### Convergence du $\text{La}_2\text{CuO}_4$ en terme de l'énergie de coupure

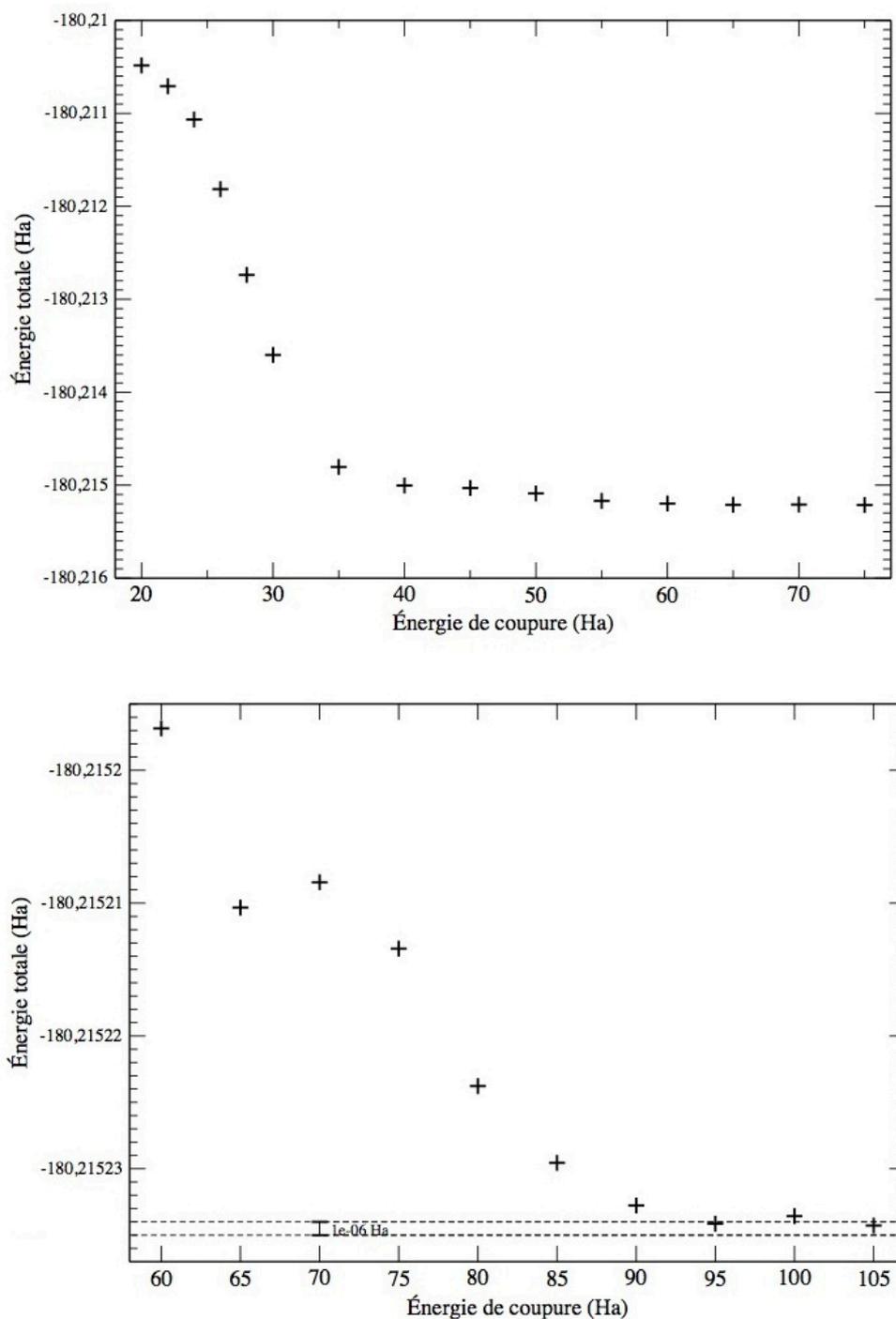


Figure 4.11 : Énergie totale du  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  en phase HTT en fonction de l'énergie de coupure utilisée dans le calcul DFT. En haut : pour des énergies de coupure de 20 à 75 Ha. En bas : pour des énergies de coupure allant de 60 à 105 Ha.

La même étude de convergence sur le  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  en phase HTT est ensuite réalisée (voir figure 4.11). Tel qu'attendu, on remarque que la convergence de l'énergie totale dans cette structure est principalement dictée par la convergence de l'oxygène. Comme il y a deux fois plus d'oxygène dans la cellule primitive du  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  que dans la molécule de  $\text{O}_2$ , la convergence du  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  est similaire à celle du dioxygène, mais deux fois plus lente. Par exemple, la différence d'énergie totale pour le  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  entre une énergie de coupure de 30 Ha et 50 Ha est de 1.490 mHa, ce qui correspond de près au double de la différence d'énergie totale de la molécule de  $\text{O}_2$  entre les mêmes énergies de coupures, soit 0,759 mHa. On s'attend alors à une erreur du même ordre de grandeur pour les structures LTT et LTO que celle de la structure HTT. Donc, afin d'être convergé à  $10^{-6}$  Ha, il faut aller chercher une énergie de coupure de 100 Ha.

Par contre, puisque la convergence semble dépendre des orbitales atomiques plutôt que de la structure, il devrait y avoir une certaine annulation d'erreurs lorsque l'on fait la différence d'énergie entre deux systèmes. Donc, afin que cette différence d'énergie soit convergée à la même précision, on a besoin d'une énergie de coupure moins élevée.

Un moyen simple d'estimer l'importance de l'annulation d'erreurs est de regarder la convergence de l'énergie de formation du  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  en DFT. Cette énergie est l'énergie nécessaire pour assembler les atomes dans la structure HTT en les arrachant à leurs systèmes monoatomiques respectifs : en réseau hexagonal compact (HCC) pour le lanthane, en réseau cubique face centrée (CFC) pour le cuivre et en molécule de dioxygène isolée pour l'oxygène. Pour obtenir cette énergie de formation ( $E_f$ ), on n'a qu'à soustraire les énergies des systèmes monoatomiques (respectivement :  $E_{\text{La}}$ ,  $E_{\text{Cu}}$  et  $E_{\text{O}_2}$ ) à l'énergie totale du  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  ( $E_{\text{HTT}}$ ). Cela doit être fait en tenant compte que la cellule primitive HTT contient un atome de cuivre, deux de lanthane et quatre d'oxygène. Aussi, la cellule primitive du lanthane hexagonal compact contient deux atomes, la cellule primitive du cuivre cubique face centrée contient un seul et la molécule de dioxygène en contient deux. On obtient donc comme énergie de formation:

$$E_f = E_{\text{HTT}} - E_{\text{La}} - E_{\text{Cu}} - 2E_{\text{O}_2} . \quad (4.1)$$

On s'attend à ce que cette énergie converge plus rapidement que l'énergie du cristal puisque l'erreur venant de la base incomplète est principalement due à la mauvaise

description des orbitales atomiques. Ces dernières sont sensiblement les mêmes dans les systèmes avant et après leur formation puisque les mêmes atomes sont décrits. En examinant la convergence de cette énergie (voir figure 4.12), on remarque effectivement qu'elle est bien plus rapide que celle du  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ . À une énergie de coupure de 20 Ha,  $E_f$  est convergée à environ  $10^{-4}$  Ha tandis que  $E_{HTT}$  n'est convergée qu'à  $10^{-3}$  Ha. Ces résultats indiquent la précision restante après annulation d'erreurs.

Dans le cas de la différence d'énergie entre la structure LTT et la structure LTO, l'annulation d'erreurs est plus grande ou égale à celle de l'énergie de formation. Ceci vient du fait que les deux structures sont très similaires l'une de l'autre. Les orbitales à décrire sont donc encore plus semblables entre ces deux structures qu'entre la structure HTT et les systèmes monoatomiques. La précision avec laquelle on obtient l'énergie de formation est donc une borne inférieure à la précision avec laquelle on obtient la différence d'énergie entre les deux structures du  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ . Pour une énergie de coupure de 20 Ha, cette différence d'énergie est donc déjà convergée à au moins  $10^{-4}$  Ha. Cela est suffisant pour affirmer que le fait que l'on retrouve la phase LTT plus stable à dopage  $x = 0$  n'est pas dû à une mauvaise convergence en énergie de coupure, les calculs étant faits à une énergie de coupure de 22 Ha.

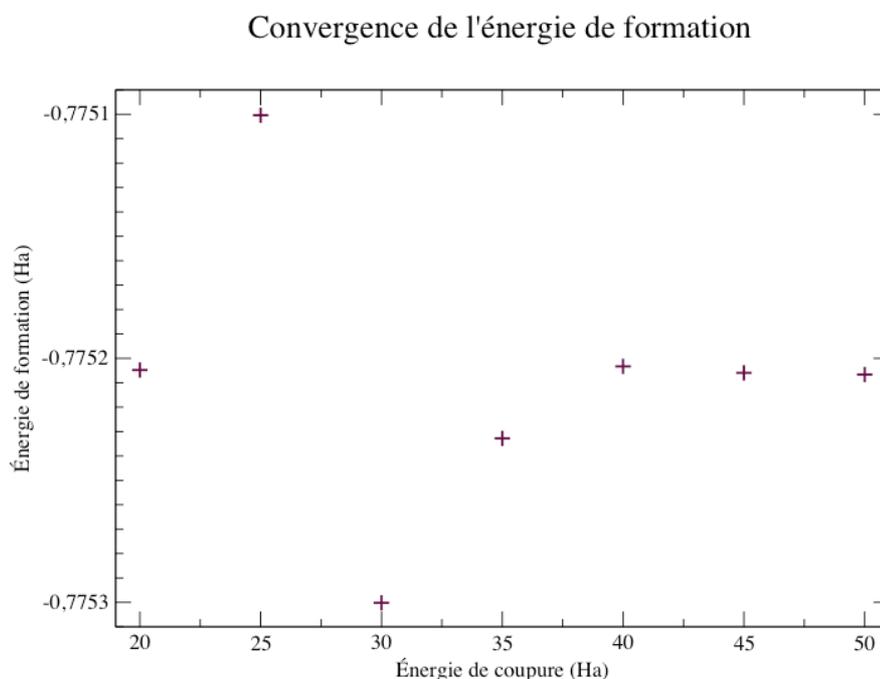


Figure 4.12 : Énergie de formation du  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  en phase HTT à partir de cuivre cristallin, de lanthane cristallin et de dioxygène moléculaire, en fonction de l'énergie de coupure utilisée dans le calcul DFT.

### 4.2.2 Grille de point-k

Pour ce qui est de la grille de point-k, on n'a pas l'avantage de l'annulation d'erreurs. En fait, l'énergie totale obtenue dépend de la position des points de l'espace réciproque où l'on échantillonne l'énergie des bandes. De ce fait, en augmentant la densité de la grille de point-k, on peut augmenter l'échantillonnage des bandes à des endroits où l'énergie est plus élevée autant qu'à des endroits où elle l'est moins. On n'a donc pas de monotonie de la convergence en point-k, ni de phénomène d'annulation d'erreurs. De plus, il n'est pas possible de prendre exactement la même grille pour des structures différentes, car l'espace réciproque n'est pas le même pour chaque structure. Il faut donc s'assurer qu'indépendamment, chaque structure possède une énergie totale bien convergée en point-k.

Dans le cas d'un métal, il est important de bien définir la surface de Fermi. Il faut donc avoir suffisamment de point-k dans la grille pour bien délimiter l'énergie de Fermi. Ceci permet de bien décrire l'occupation des bandes à chacun des point-k, particulièrement aux points de l'espace réciproque où la valeur propre d'énergie est très près du niveau de Fermi. Dans le cas où l'on a ouverture d'un gap dans la structure de bandes, il n'y a pas de surface de Fermi à décrire. Les occupations sont donc beaucoup plus faciles à définir. On a donc besoin d'une grille de point-k moins fine pour obtenir la structure électronique des isolants que pour obtenir celle des métaux. C'est pourquoi les calculs de convergence sont effectués avec les systèmes en phase métallique.

Le but étant de comparer l'énergie totale des différentes structures, il faut que les grilles de point-k échantillonnent l'espace réciproque de la même façon pour chacune de ces structures. Pour ce faire, trois grilles similaires, une pour chaque phase structurale, sont définies dans l'espace réel, puis ABINIT prend leurs grilles réciproques dans la première zone de Brillouin comme grilles de point-k. On s'arrange ici que les vecteurs définissant les grilles dans l'espace réel soient dans les directions  $x'$ ,  $y'$  et  $z$ ; et ce, pour les trois structures. Le choix de prendre comme direction  $x'$  et  $y'$  plutôt que  $x$  et  $y$  est dicté par la phase LTO. Dans cette phase, la déformation orthorhombique suit les directions  $x'$  et  $y'$ , ce qui fait que les directions  $x$  et  $y$  ne sont pas orthogonales si on tente de les décrire de la même façon que dans les phases HTT et LTT. Cela donne donc une grille de type  $[(a \ 0 \ 0), (0 \ a \ 0), (0 \ -b \ 2b)]$  pour le réseau en phase HTT,  $[(-2a \ 0 \ a), (0 \ a \ 0), (0 \ 0 \ b)]$  pour le réseau en phase LTO, ainsi que  $[(a \ 0 \ 0), (0 \ a \ 0), (0 \ 0 \ b)]$  pour le réseau en

phase LTT (voir Ch. 3.3), où  $a$  et  $b$  sont des paramètres entiers servant à définir le super-réseau. Il faut noter que ces vecteurs sont donnés dans la base des vecteurs primitifs du réseau et non en base cartésienne. Augmenter le paramètre  $a$  correspond à augmenter l'échantillonnage dans la direction du plan de cuivre-oxide, tandis qu'augmenter le paramètre  $b$  correspond à augmenter l'échantillonnage sur l'axe  $C$  (en direction  $z$ ). En base cartésienne, cela donne les vecteurs  $[(a(A\hat{x} - A\hat{y}))], [a(A\hat{x} + A\hat{y})], [bC\hat{z}]$  pour HTT,  $[(aA'\hat{x}'), (aB'\hat{y}'), (bC\hat{z})]$  pour LTO et  $[(a(A\hat{x} - A\hat{y})), (a(A\hat{x} + A\hat{y})), (bC\hat{z})]$  pour LTT. Comme  $A'\hat{x}'$  et  $B'\hat{y}'$  sont équivalents à  $A\hat{x} - A\hat{y}$  et  $A\hat{x} + A\hat{y}$  respectivement, les trois grilles de point-k ainsi générées sont équivalentes pour les mêmes valeurs des paramètres  $a$  et  $b$ .

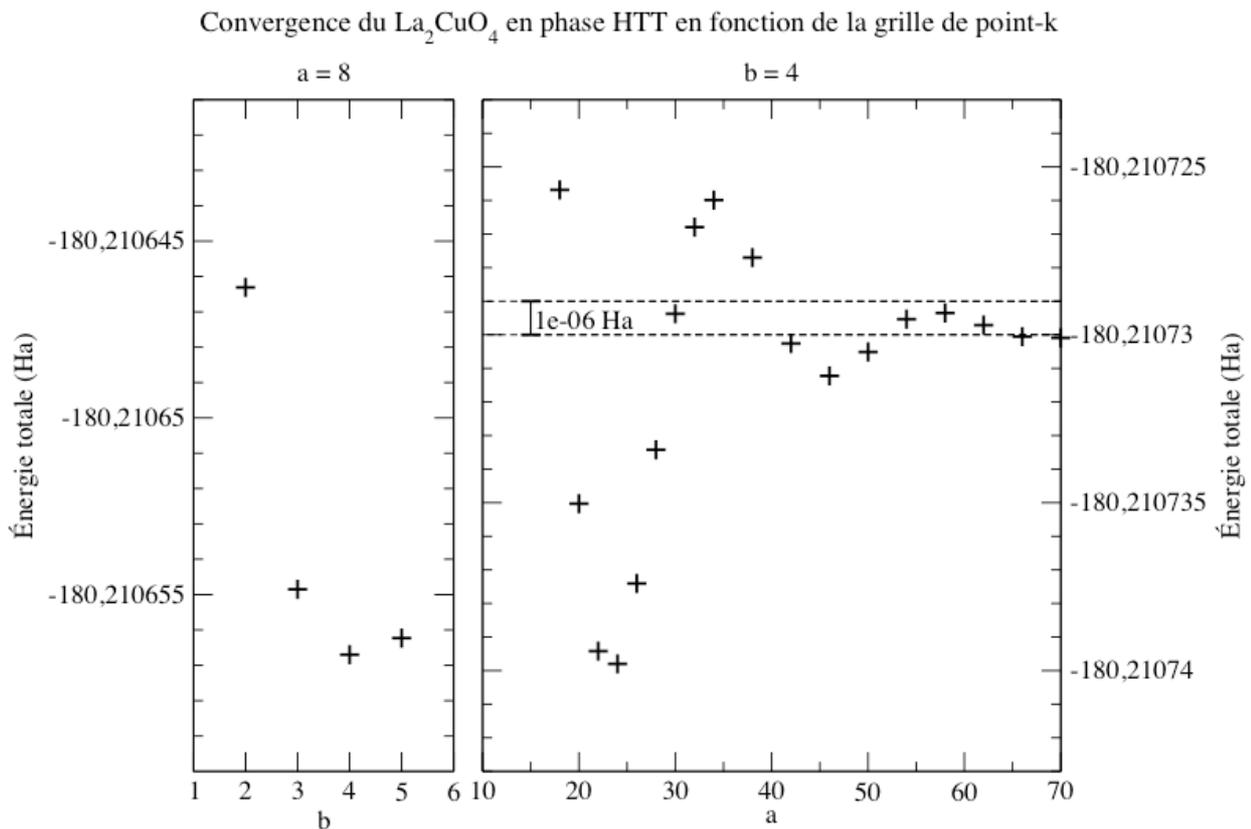


Figure 4.13 : Énergie totale du  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  en phase HTT en fonction des paramètres  $a$  et  $b$  définissant la grille de point-k. À gauche,  $a$  est fixé et  $b$  varie. À droite,  $b$  est fixé et  $a$  varie. Les grilles de point-k sont de type  $[(a\ 0\ 0), (0\ a\ 0), (0\ -b\ 2b)]$ .

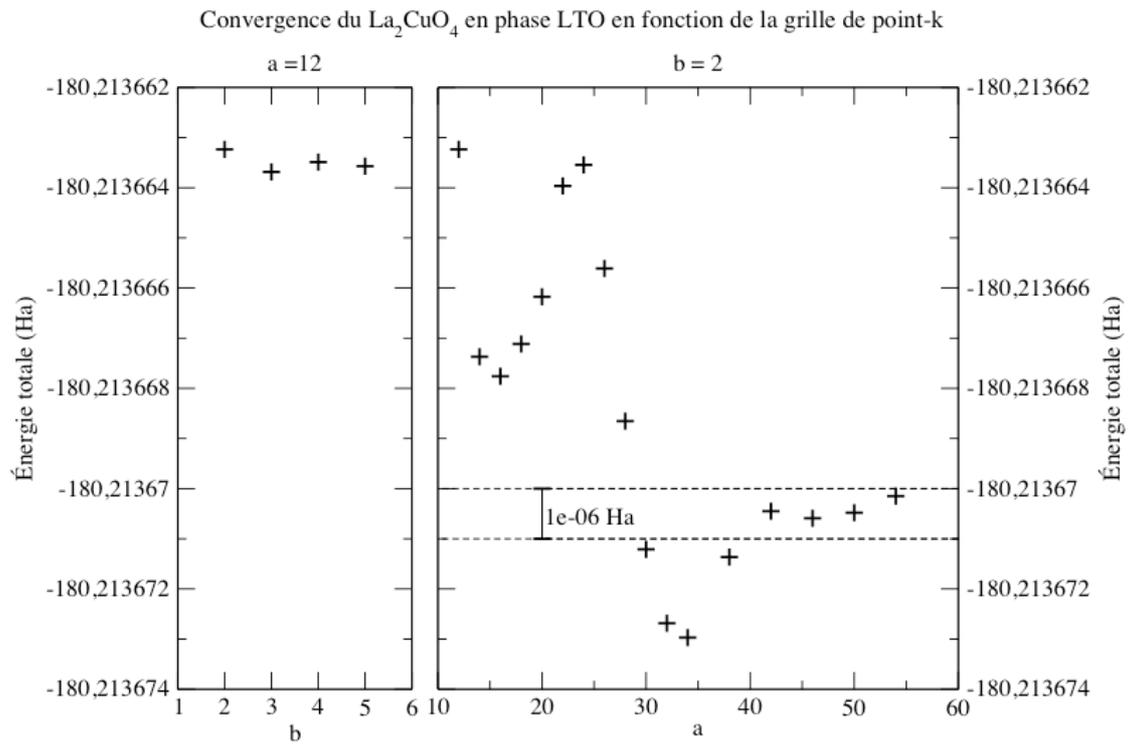


Figure 4.14 : Énergie totale du  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  en phase LTO en fonction des paramètres  $a$  et  $b$  servant à définir la grille de point-k. À gauche,  $a$  est fixé et  $b$  varie. À droite,  $b$  est fixé et  $a$  varie. Les grilles de point-k sont de type  $[(-2a \ 0 \ a), (0 \ a \ 0), (0 \ 0 \ b)]$ .

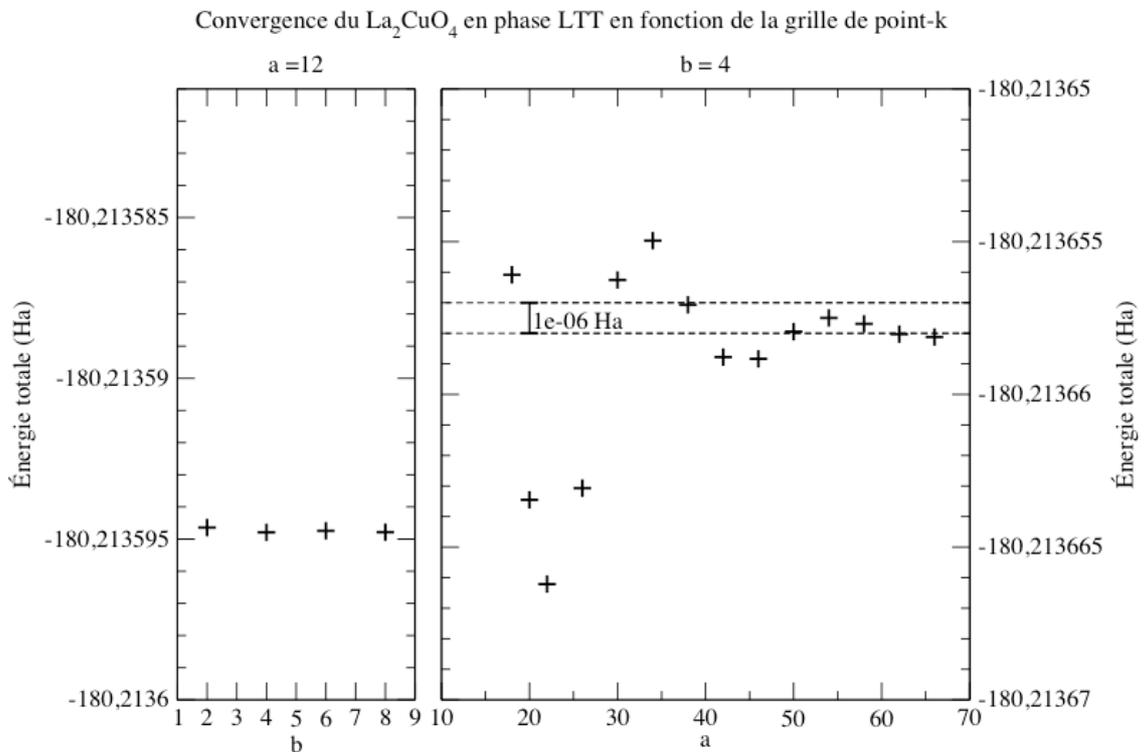


Figure 4.15 : Énergie totale du  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  en phase LTT en fonction des paramètres  $a$  et  $b$  servant à définir la grille de point-k. À gauche,  $a$  est fixé et  $b$  varie. À droite,  $b$  est fixé et  $a$  varie. Les grilles de point-k sont de type  $[(a \ 0 \ 0), (0 \ a \ 0), (0 \ 0 \ b)]$ .

Les figures 4.13, 4.14 et 4.15 montrent les résultats des convergences en point-k sur ces grilles. Tout d'abord, il est clair que l'échantillonnage dans la direction de l'axe  $C$  n'a pas besoin d'être très fin. Ceci est dû au fait que la dispersion des bandes se fait presque uniquement dans les directions du plan de cuivre-oxide. Des valeurs de  $b = 2$  pour la structure LTO et de  $b = 4$  pour les structures LTT et HTT sont amplement suffisantes pour aller chercher une précision de  $10^{-6}$  Ha. Pour ce qui est du deuxième paramètre, on a plutôt besoin d'une valeur de  $a = 50$  pour que toutes les structures donnent l'énergie totale avec la même précision. Avec ces nouvelles grilles convergées, il est maintenant possible de vérifier si les différences d'énergie trouvées précédemment entre les phases LTO et LTT vont rester telles quelles, ou bien si le manque de précision des calculs précédents amène à une erreur.

### 4.3 Vérification pour les petites différences énergétiques

Comme les calculs utilisant de grandes grilles de point-k et de grandes valeurs d'énergie de coupure sont très coûteux en ressources informatiques, les calculs d'une meilleure convergence sont effectués uniquement pour une valeur de  $U$  de 2 eV, à des dopages de  $x = 0$  et  $x = 0,1$ . La raison de ce choix est qu'à ces dopages, les différences d'énergie trouvées sont sensiblement les mêmes, peu importe la valeur du paramètre  $U$ . Le fait de tester à une seule valeur de  $U$  est donc suffisant pour confirmer les résultats. Aussi, pour des dopages plus élevés, il est clair que l'on tombe dans la phase HTT. Il n'est donc pas nécessaire de bien converger les différences d'énergie entre les phases LTO et LTT pour ces dopages. De plus, c'est au dopage de  $x = 0$  que les phases les plus stables calculées sont inversées des phases trouvées expérimentalement et c'est au dopage de  $x = 0,1$  que les énergies des structures LTT et LTO sont sensiblement les mêmes. On peut donc vérifier si ces phénomènes sont dus à un manque de précision. Notons également qu'il n'est pas nécessaire de faire ces calculs pour la phase HTT, puisque les transitions vers cette phase sont déjà clairement obtenues avec des paramètres de convergence moins stricts.

Ces deux calculs ont donc d'abord été effectués avec une énergie de coupure de 100 Ha. Ils ont ensuite été réalisés avec des grilles de point-k prenant des valeurs de  $a = 2$  et  $b = 50$  en phase LTO, ainsi que  $a = 4$  et  $b = 50$  en phase LTT. Les

énergies totales obtenues sont présentées dans le tableau 4.I. En regardant les valeurs obtenues avec une énergie de coupure élevée (100 Ha), on observe encore une fois le phénomène de l'annulation d'erreurs. En effet, même si l'énergie totale des systèmes bouge d'environ 3 mHa (de -180.193 et à -180, 196 Ha) pour un dopage nul et de 4 mHa (de -180,216 à -180,220) à un dopage  $x = 0,1$ , en passant d'une énergie de coupure de 22 Ha à 100 Ha, la différence d'énergie entre les phases LTO et LTT reste sensiblement la même pour  $x = 0$  (de -0,65  $\mu$ Ha à -49,52  $\mu$ Ha) augmente de plusieurs ordres de grandeur pour  $x = 0.1$  (de 5 $\mu$ Ha à -659,9  $\mu$ Ha). On trouve donc toujours LTT plus stable pour un système non dopé et LTO plus stable pour un dopage de  $x = 0,1$ . Ce n'est donc pas dû à un manque de convergence en énergie de coupure si les résultats ne reproduisent pas l'expérience.

Énergie totale (Ha) du  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  en phase LTT et LTO, selon différents paramètres de convergence.

Dopage	Phase	-Énergie de coupure: 22 (Ha) -Petite grille	-Énergie de coupure: 22 (Ha) -Grande grille	-Énergie de coupure: 100 (Ha) -Petite grille
x=0	LTO	-180.193464	-180.19347550	-180.19665081
	LTT	-180.193529	-180.19355432	-180.19670033
	Différence( $E_{\text{LTT}}-E_{\text{LTO}}$ ):	<b>-65<math>\mu</math>Ha</b>	<b>-78.82<math>\mu</math>Ha</b>	<b>-49.52<math>\mu</math>Ha</b>
x=0.1	LTO	-180.216152	-180.21624965	-180.22074582
	LTT	-180.216147	-180.21564558	-180.22008912
	Différence( $E_{\text{LTT}}-E_{\text{LTO}}$ ):	<b>5<math>\mu</math>Ha</b>	<b>604,07<math>\mu</math>Ha</b>	<b>656,90<math>\mu</math>Ha</b>

Tableau 4.I : Tableau comparatif selon le degré de convergence des différences énergétiques des phases LTO et LTT du  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ . « Petite grille » représente la grille de point-k utilisée dans les calculs des figures 4.1 à 4.7. « Grande grille » représente une grille de point-k avec les paramètres  $a = 50$  et  $b = 2$  pour LTO, et  $a = 50$  et  $b = 4$  pour LTT.

Les résultats utilisant une grande grille de point-k amènent à une conclusion similaire. Pour ce qui est du système non dopé, on remarque que rien n'a changé significativement puisque c'est toujours la phase LTT qui est la plus stable. En regardant maintenant les résultats à un dopage de  $x = 0,1$ , où la différence d'énergie entre les deux systèmes était très petite, on voit que la nouvelle différence d'énergie est cette fois-ci

plus grande de plusieurs ordres de grandeur après avoir raffiné la grille de point-k ((de  $5\mu\text{Ha}$  à  $-604\mu\text{Ha}$ ).

Tout ceci confirme que la DFT+U semble ne pas prédire la stabilité des phases LTO et LTT l'une par rapport à l'autre. On peut même affirmer que la différence d'énergie à  $x = 0,1$  est maintenant significative.

#### 4.4 Étude sur l'inclinaison des octaèdres d'oxygène

Pour ce qui est de la transition entre les phases LTO et HTT, on peut regarder plus en détail les causes et les effets de l'inclinaison des octaèdres. En plus de la déformation orthorhombique, la disparition de cette inclinaison est une caractéristique principale de la transition. C'est pourquoi on s'intéresse ici à l'effet de cette inclinaison sur la structure électronique. Pour ce faire, on part d'une structure relaxée en phase LTO, et on la déforme ensuite en diminuant graduellement l'inclinaison des octaèdres, et ce, sans refaire de relaxation ni changer aucun autre paramètre tel que les autres positions atomiques et les paramètres de maille. On passe ainsi d'une structure en phase LTO à une structure que l'on nomme *pseudo-HTT*, où les inclinaisons sont absentes, mais les paramètres de maille sont ceux de la structure en phase LTO.

La figure 4.16 montre l'évolution de la densité d'états électroniques selon l'évolution de l'inclinaison des octaèdres d'oxygène. Si on regarde les états électroniques près du gap, on remarque une diminution de leurs énergies. Cependant, cette diminution d'énergie ne semble pas correspondre à l'ouverture du gap puisque les états au-dessus du gap ont également une énergie moins élevée. La figure 4.17 montre que le gap semble légèrement plus élevé autour d'une inclinaison associée à la phase LTO (entre 0.75 et 1). L'énergie des bandes diminue donc en augmentant l'inclinaison, mais cela n'est pas causé par une réorganisation des charges, qui aurait comme signature une ouverture du gap, c'est-à-dire que les états électroniques situés au-dessus du niveau de Fermi devraient augmenter en énergie pour compenser la baisse d'énergie des états sous le gap. On peut donc penser que l'inclinaison des octaèdres stabilise tout simplement la structure électronique. Il est possible qu'une hybridation  $sp_3$  des orbitales d'oxygène soit plus favorable, ce qui favorise l'apparition d'un angle entre les liens reliant les atomes de cuivre et d'oxygène, et amène donc à une inclinaison des octaèdres.

## Densité d'états électroniques

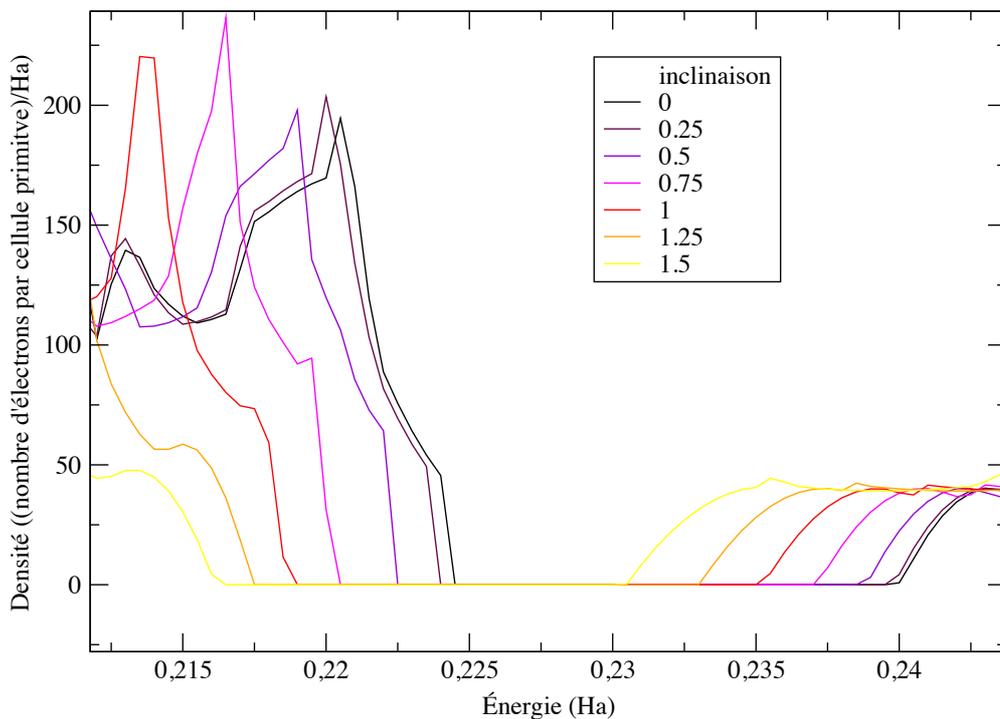
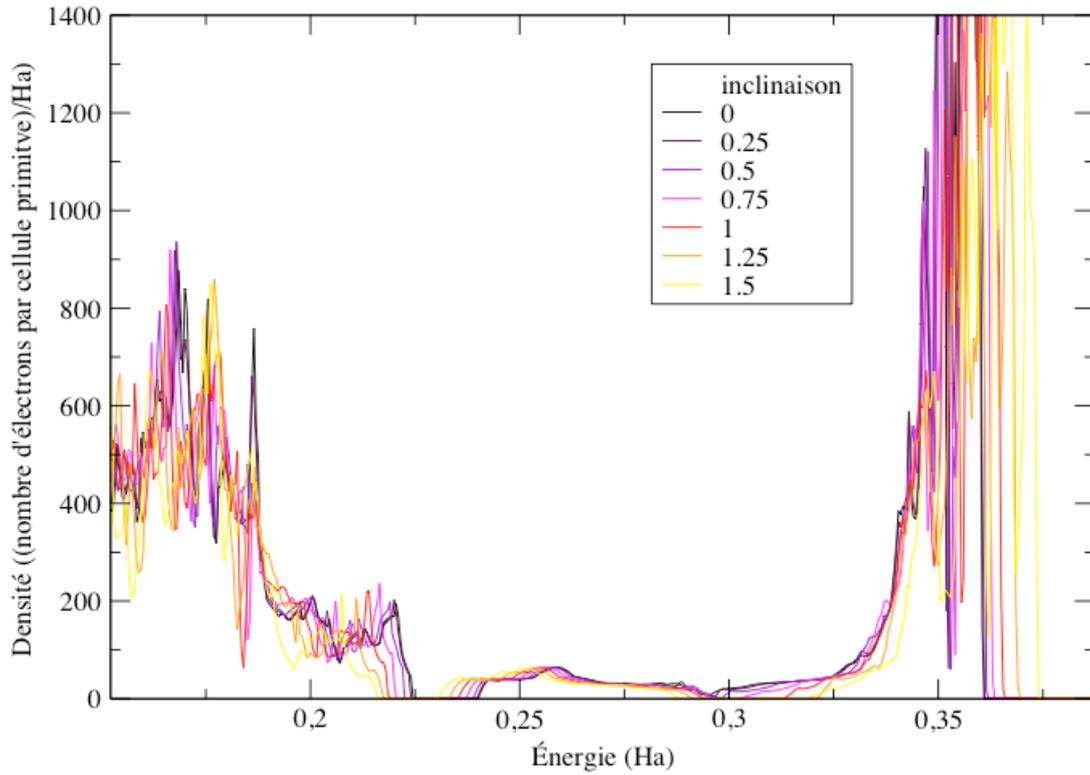


Figure 4.16 : Densité d'états électroniques du  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  selon l'inclinaison des octaèdres. L'inclinaison est normalisée de façon à ce qu'une inclinaison de 1 représente l'inclinaison de la phase LTO non dopée. Une inclinaison de 0 représente les octaèdres non inclinés comme c'est le cas pour la phase HTT. Les paramètres de maille utilisés sont ceux de la phase LTO non dopée. En bas est présenté un zoom sur la région du gap.

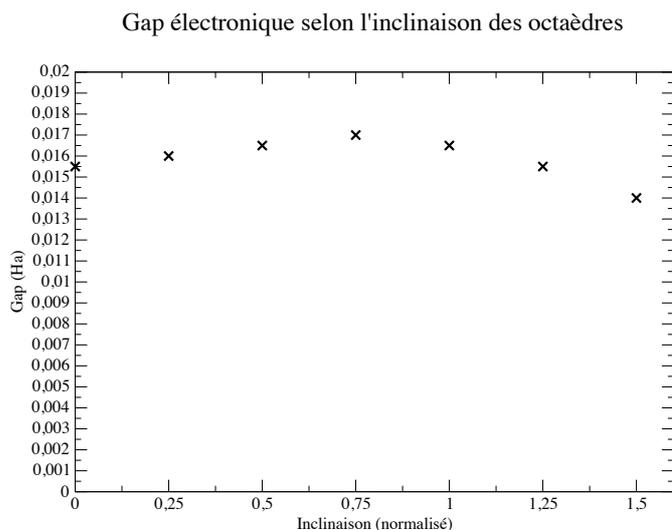


Figure 4.17 : Gap électronique du  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  selon l'inclinaison des octaèdres. L'inclinaison est normalisée de façon à ce qu'une inclinaison de 1 représente l'inclinaison de la phase LTO non dopée. Une inclinaison de 0 représente les octaèdres non inclinés comme c'est le cas pour la phase HTT. Les paramètres de maille utilisés sont ceux de la phase LTO non dopée.

En regardant l'effet total sur l'énergie des bandes (voir figures 4.18), on constate que l'énergie électronique baisse lorsque l'on augmente l'inclinaison, et ce, même si on dépasse le point d'inclinaison le plus stable énergétiquement. Cela veut dire que le facteur limitant l'inclinaison des octaèdres est l'énergie coulombienne de répulsion entre les ions. En effet, en faisant ces déplacements atomiques, on brise des symétries du cristal, ce qui augmente l'énergie potentielle entre les noyaux.

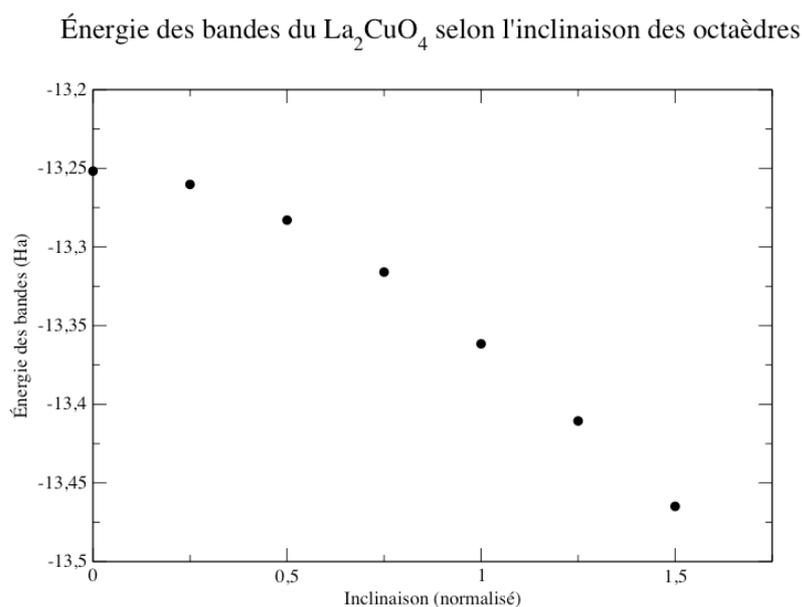


Figure 4.18 : Énergie des bandes du  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  selon l'inclinaison des octaèdres. L'inclinaison est normalisée de façon à ce qu'une inclinaison de 1 représente l'inclinaison de la phase LTO non dopée. Une inclinaison de 0 représente les octaèdres non inclinés, comme c'est le cas pour la phase HTT. Les paramètres de maille utilisés sont ceux de la phase LTO non dopée.

Expérimentalement, la transition de phase LTO-HTT a été identifiée comme une transition continue [52]. Ceci est confirmé par les calculs présentés plus tôt (voir chapitre 4.1.2, figure 4.3) alors que les inclinaisons diminuent de façon graduelle lorsque l'on augmente le dopage. Afin de corroborer ce résultat, un calcul de l'énergie totale du système en fonction de l'inclinaison des octaèdres a également été effectué, et ce, pour différents dopages. La figure 4.19 présente les résultats de ces calculs. On y constate un maximum local d'énergie à une inclinaison nulle, ainsi que des minimums d'énergie symétriques partant à une inclinaison de 1 à dopage nul. En augmentant le dopage, les minimums se retrouvent à des inclinaisons de moins en moins prononcées, et l'énergie de ces minimums se rapproche de l'énergie à dopage nul. La différence d'énergie passe de 5 mHa pour un système non dopé à 3 mHa pour un dopage de  $x = 0.4$ . À dopage nul, où la phase LTO est la plus stable, on obtient le comportement attendu, soit un maximum local d'énergie à une inclinaison associée à la phase *pseudo-HTT* qui est similaire à la phase HTT, ainsi qu'un minimum d'énergie que l'on retrouve pour l'inclinaison associée à la phase LTO. Un maximum local d'énergie pour la phase HTT correspond bien à la description d'une transition continue.

Par contre, pour une transition de ce type, on s'attend à ce qu'en augmentant le dopage, les minimums d'énergie se rapprochent de plus en plus du point d'inclinaison nulle, pour le rejoindre à la transition de phase. Ce point devient alors le nouveau minimum. Pourtant, les calculs montrent que lorsque le dopage augmente, les minimums ne se déplacent pas autant que prévu. La phase HTT étant plus stable à partir d'un dopage autour de  $x = 0,3$ , on se serait attendu à ce que les minimums se soient déplacés à une inclinaison de zéro autour de ce dopage. Le fait que l'état en phase HTT devient tout de même le plus stable n'est donc pas dû uniquement à l'inclinaison des octaèdres d'oxygène. On peut ainsi se poser la question à savoir ce qui stabilise la phase HTT à dopage élevé.

Pour répondre à cette question, on doit se demander ce qui différencie la structure en phase HTT à la structure *pseudo-HTT*. En fait, les seules différences entre ces deux phases sont les paramètres de maille puisque cette dernière structure garde ceux de la structure LTO. Ces différences peuvent se traduire par une déformation orthorhombique différente, ainsi que par un volume différent de la cellule primitive. Puisqu'il est déjà montré que le dopage influence l'inclinaison des octaèdres et la

déformation orthorhombique (Ch. 4.1.2), il ne reste qu'à vérifier si le volume a lui aussi une influence.

Énergie totale du  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  en fonction de l'inclinaison des octaèdres

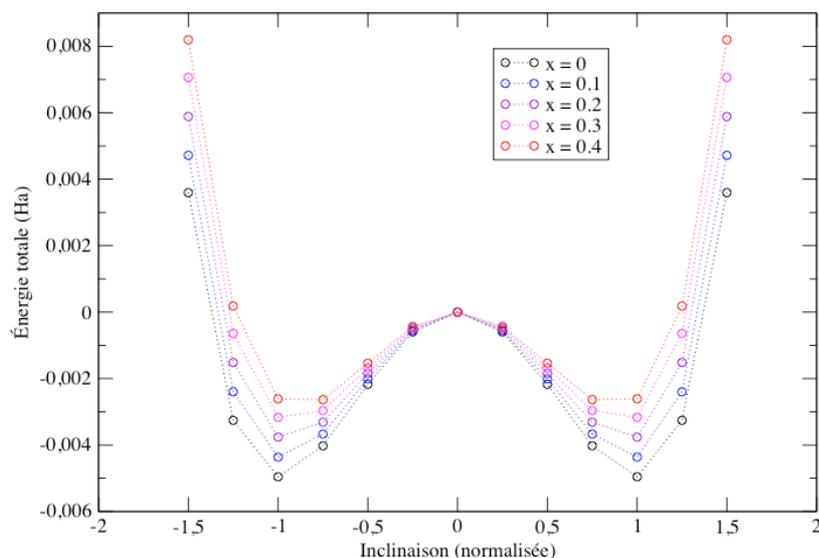


Figure 4.19 : Énergie totale du  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  pour différents dopages ( $x$ ) selon l'inclinaison des octaèdres. L'inclinaison est normalisée de façon à ce qu'une inclinaison de 1 représente l'inclinaison de la phase LTO non dopée. Une inclinaison de 0 représente les octaèdres non inclinés, comme c'est le cas pour la phase HTT. Les paramètres de maille utilisés sont ceux de la phase LTO non dopée. Pour chaque dopage, l'énergie totale du système non incliné est placée à zéro.

Volume de la maille élémentaire du  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  après relaxation.

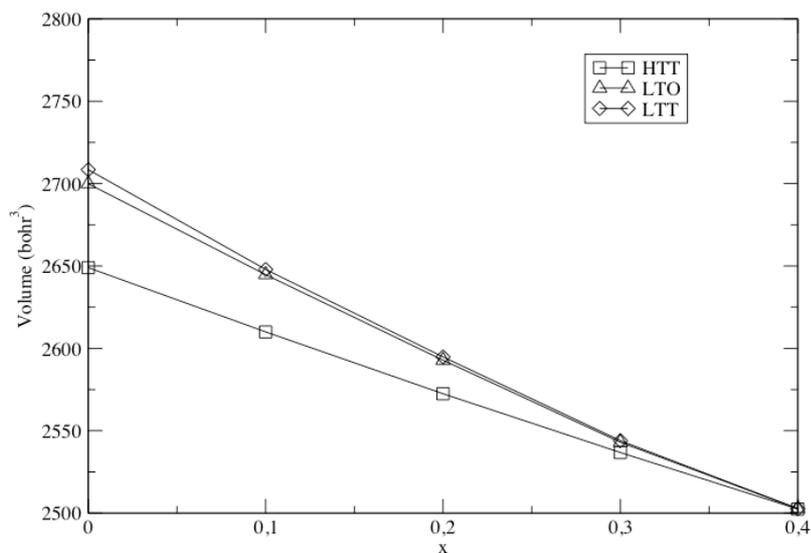


Figure 4.20 : Volume de la maille élémentaire selon la phase à partir de laquelle le  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  est relaxé. Les résultats sont obtenus en fonction du dopage ( $x$ ).

En fait, les calculs montrent également un effet du dopage sur le volume. La figure 4.20 montre que pour toutes les phases, le volume diminue avec le dopage, pour passer

d'un volume d'environ 2650-2700  $\text{borh}^3$  lorsque non dopé à un volume d'environ 2500  $\text{borh}^3$  une fois le système dopé. Plus on augmente le dopage, plus on enlève d'électrons et plus le volume de la cellule primitive diminue. De plus, pour un même dopage, les structures avec des inclinaisons d'octaèdres (LTT et LTO) ont des volumes légèrement plus élevés que la structure en phase HTT sans inclinaisons. Ceci porte à penser que la diminution du volume de la maille primitive défavorise l'apparition d'une inclinaison des octaèdres d'oxygène.

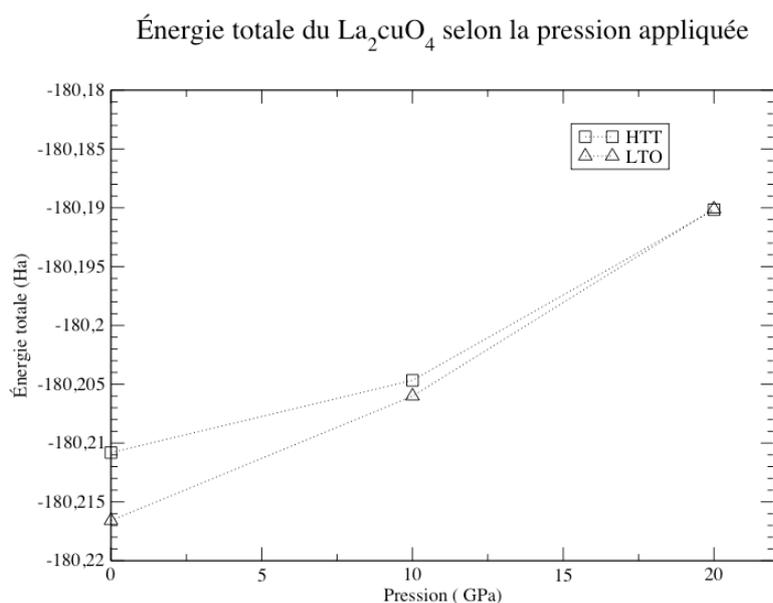


Figure 4.21 : Énergie totale calculée du  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  relaxé sous pression. À 20 GPa, la phase LTO relaxe en phase HTT.

Dans ce cas, l'augmentation de la pression stabiliserait la phase HTT par rapport aux autres phases structurales. Ceci a déjà été observé expérimentalement [69]. Afin de vérifier si la DFT reproduit bien ce phénomène, des calculs où est simulée une pression sur le cristal sont effectués. Pour ce faire, on procède à une relaxation de la structure avec une contrainte additionnelle. Cette contrainte est de fixer le tenseur de stress sur la molécule, qui est normalement nul pour l'état le plus stable. Pour simuler une pression isotrope, on prend un tenseur de stress correspondant à la matrice identité multipliée par la pression désirée. Les résultats obtenus montrent qu'effectivement, augmenter la pression stabilise la phase HTT sans avoir à doper le système. La figure 4.21 démontre ceci par le fait que l'énergie de la phase HTT rejoint celle de la phase LTO à une pression de 20 GPa. La figure 4.22 montre les inclinaisons des octaèdres obtenues selon le volume de la maille primitive. L'inclinaison disparaît lorsque le volume diminue sous 2400  $\text{borh}^3$ . Un volume plus petit favorise donc effectivement la diminution de ces

inclinaisons. On obtient donc le même type de transition de phase LTO-HTT en pression et en dopage.

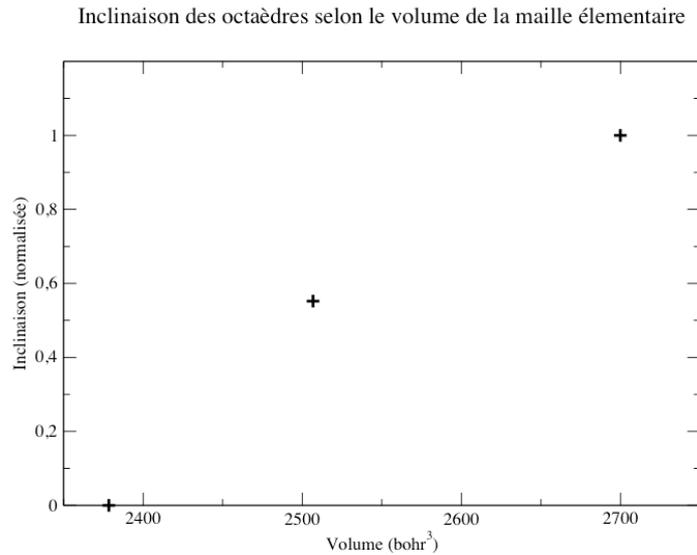


Figure 4.22 : Inclinaison des octaèdres selon le volume relaxé de la maille élémentaire du  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ . L'inclinaison est normalisée de façon à ce qu'une inclinaison de 1 représente l'inclinaison de la phase LTO non dopée. Les systèmes sont relaxés à partir de la phase LTO sous une pression de 20 GPa, 10 GPa et 0 GPa, de gauche à droite.

On peut donc en conclure que le dopage affecte indirectement l'inclinaison des octaèdres en diminuant le volume de la cellule primitive. Cependant, cela ne semble pas être le seul mécanisme en cause puisqu'il faut diminuer plus fortement le volume avec la pression (jusqu'à environ 2400 bohr<sup>3</sup>) qu'avec le dopage (jusqu'à environ 2500 bohr<sup>3</sup>) pour obtenir la transition de phase. Il n'est donc pas exclu que la charge et la déformation orthorhombique puissent avoir d'autres effets pouvant favoriser la stabilité d'une phase par rapport à l'autre.

Maintenant, on peut se demander par quel mécanisme la diminution du volume réduit l'inclinaison des octaèdres. Une hypothèse est que ce phénomène serait lié aux orbitales des oxygènes basaux faisant un lien électronique avec le cuivre. Chacun de ces oxygènes basaux possède deux liens, un avec chacun des atomes de cuivre voisins. Lorsque les octaèdres d'oxygène n'ont pas d'inclinaison, les deux orbitales liantes sont donc planes l'une par rapport à l'autre, ce qui suggère une hybridation  $sp$ . L'idée est que plus les octaèdres sont inclinés, plus les atomes d'oxygène du plan ont des orbitales ressemblant à une hybridation  $sp_3$ . Ceci minimisant la répulsion électronique, les oxygènes basaux tendent donc naturellement vers ce type d'hybridation de leurs

orbitales. Cela expliquerait que peu importe le dopage, une plus grande inclinaison des octaèdres implique une énergie totale moins élevée, lorsque l'on fixe tout autres paramètres définissant la structure. À volume non contraint, la phase LTO est donc favorisée par rapport à HTT.

Lorsque l'on diminue le volume du système, on rapproche les atomes de cuivre des oxygènes basaux. Ceci a pour effet de diminuer la longueur des liens cuivre-oxygène. Hors, puisque l'orbitale  $s$  contribue moins à une orbitale  $sp_3$  qu'à une orbitale  $sp$ , et puisque l'orbitale  $s$  est bien plus près du noyau atomique que les orbitales  $p$ , les orbitales  $sp_3$  sont plus éloignées du noyau que les orbitales  $sp$ . Les liens formés par des orbitales  $sp$  sont donc également plus courts. Il s'en suit que la diminution de la distance entre le cuivre et l'oxygène favorise des orbitales formant des liens plus courts, ressemblant plus à une hybridation  $sp$  que  $sp_3$ . De ce fait, la diminution du volume réduit l'inclinaison des octaèdres jusqu'à la faire disparaître.

## CHAPITRE 5

### CONCLUSION

Essentiellement, on se rend compte que la DFT décrit assez bien la transition entre les phases HTT et LTO en reproduisant les tendances observées expérimentalement. La déformation orthorhombique et l'inclinaison des octaèdres lorsque l'on passe de la phase HTT à LTO sont reproduites correctement par les calculs. Aussi, ces calculs démontrent la disparition graduelle de la phase antiferromagnétique lorsque l'on enlève des électrons au système. Toutefois, les calculs ne peuvent pas reproduire les phases magnétiques plus complexes, comme l'antiferromagnétisme à courte portée ou bien la phase de strie, puisqu'il faudrait des cellules primitives plus grandes. Tout de même, on peut tenter d'associer ces phases plus complexes au fait que l'on retrouve encore la phase antiferromagnétique dans la DFT pour des dopages plus élevés, mais légèrement moins stable qu'à dopage nul.

Cependant, pour ce qui est de la transition entre les phases LTO et LTT, la DFT ne semble pas à priori pouvoir prédire correctement le phénomène. Notamment, à un dopage autour de  $x = 1/8$ , les calculs trouvent la phase LTO légèrement plus stable que la phase LTT, alors que c'est à cet endroit que la phase LTT est présente. Cela pourrait s'expliquer par le fait que ces calculs ne permettent pas de tenir en compte la phase de strie qui pourrait être nécessaire à la stabilisation de la phase LTT. Pourtant, expérimentalement, l'état de strie semble sous-jacent à la phase LTT et non le contraire [15]. Une autre explication plus plausible viendrait de la manière dont la charge est ajoutée dans la DFT. Expérimentalement, on dope le système en remplaçant ou en ajoutant certains atomes. Dans les calculs présentés ici, les systèmes sont dopés en leur retirant des électrons, tout en enlevant de la charge positive de façon répartie afin de garder un système électriquement neutre. Cette méthode perd donc plusieurs effets attribués au remplacement d'atomes par d'autres. On peut donc penser que pour obtenir la phase LTT, il ne suffit pas d'avoir la bonne charge, mais également les bons substituants atomiques qui forcent cette géométrie. Par exemple, un atome plus gros laisserait moins de place ailleurs et amènerait à la reconfiguration du reste des atomes. Aussi, lorsque l'on dope au baryum [36], on arrive bien plus facilement à obtenir une

phase LTT que lorsque l'on dope au strontium où il faut ajouter de l'euprasiolite [15] ou du néodyme [14, 48] pour mieux stabiliser cette phase.

Pour ce qui est du système à dopage nul, cette dernière explication ne tient plus puisqu'aucune charge n'est enlevée et qu'aucun atome n'est modifié. La structure calculée théoriquement est donc la véritable structure, au sens que se sont les bons constituants qui sont inclus dans les calculs. De plus, à ce dopage, la phase antiferromagnétique longue portée, qui est celle obtenue expérimentalement, peut être décrite par la DFT à partir des cellules utilisées. Pourtant, les présents calculs trouvent la phase LTT plus stable que celle LTO à ce dopage, alors que le système devrait être en phase LTO. La différence d'énergie calculée entre les deux structures étant relativement faible (0,1 mHa), on peut supposer que l'énergie du mouvement de point zéro des phonons des deux structures serait la cause de cette erreur. Certains phonons étant différents dans les deux structures, particulièrement les phonons associés aux inclinaisons des octaèdres d'oxygène, leurs énergies pourraient être suffisamment différentes pour être plus grande en LTT qu'en LTO de plus de 0,1 mHa. Cette hypothèse est plausible puisque les phonons de ce cristal ont des énergies pouvant aller jusqu'à 3 mHa [22]. Comme la DFT ne prend pas en compte cette énergie dans l'énergie totale, il est possible que ce soit la raison pour laquelle les calculs DFT ne donnent pas la bonne phase comme étant la plus stable.

Si on veut mieux décrire la géométrie de ce système, il faudrait raffiner la méthode de calcul. Par exemple, en faisant des calculs DFT avec de plus grandes cellules primitives, on permet de reproduire la strie et vérifier si cela stabilise la phase LTT autour de  $x = 1/8$ . Avec de telles grandeurs de cellules primitives, on pourrait également simuler le dopage en remplaçant les atomes par d'autres afin de mieux reproduire ce qui est fait expérimentalement. De plus, pour avoir une meilleure estimation de l'énergie totale, il faudrait calculer la contribution du spectre de phonons en utilisant par exemple la théorie de la réponse linéaire [70]. Tout ceci permettrait probablement une meilleure description de l'énergie des différentes phases du système pour mieux reproduire les diagrammes de phases expérimentales.

## BIBLIOGRAPHIE

- [1] H. Kamerlingh Onnes. *Commun. Phys. Lab. Univ. Leiden. Suppl.*, 1911.
- [2] M. Tinkham. *Introduction to Superconductivity*. McGraw-Hill, 1975
- [3] N. Jun. N. Norimasa. M. Takahiro. Z., Yuji. *Nature*, 410 (6824): 63–4, Jun 2001
- [4] W. Meissner and R. Ochsenfeld. *Naturwiss*, 21 : 787–788, 1933.
- [5] J. J. Bardeen, L. N. Cooper, and J. R. Schrieffer. *Phys. Rev.* 108 : 1175, 1957.
- [6] E. Maxwell. *Phys. Rev.* 78 : 477, 1950.
- [7] P.L. Taylor , O. Heinonen. *A Quantum Approach to Condensed Matter Physics*, March 2002.
- [8] I. Giaver, K. Megerle. *Phys. Rev.* 122 : 1101, 1961.
- [9] J. G. Bednorz, K. A. Mueller. *Zeitschrift für Physik B* 64 (2): 189–193, 1986.
- [10] L. Taillefer, *Annu. Rev. Condens. Matter Phys.*, 1:51–70, 2010.
- [11] M. K. Wu, J. R. Ashburn, C. J. Torng, P. H. Hor, R. L. Meng, L. Gao, Z. J. Huang, Y. Q. Wang, and C. W. Chu. *Physical Review Letters*, 58 (9): 908–910, 1987.
- [12] A. Schilling, M. Cantoni, J. D. Guo, and H. R. Ott. *Nature* 363 : 56 – 58, 1993.
- [13] M.-H. Julien. *Physica B: Condensed Matter*, 329–333, Part 2 : 693–696, 2003.
- [14] J. M. Tranquada, B. J. Sterlieb, J. D. Axe, Y. Nakamura, and S. Uchida. *Nature* 375 : 561, 1995.
- [15] H.-H. Klauss, W. Wagener, M. Hillberg, W. Kopmann, H. Walf, F. J. Litterst, M. Hücker, and B. Büchner. *Phys. Rev. Lett.* 85 (21): 4590-4593, 2000.
- [16] Chen L.; Dong C.; Huang Y.Z.; Zhou F.; Che G.C.; Zhao Z.X. *Solid State Communications*, 114 (2): 107-111(5), 2000.
- [17] Savrasov, S. Y., and Savrasov, D. Y. *Phys. Rev. B*, 54 : 16487,1996.
- [18] S. Y. Savrasov and O. K. Andersen, *Phys. Rev. Lett.*, 77 : 4430, 1996.

- [19] K.-P. Bohnen, R. Heid, and M. Krauss, *Europhysics Letters*, 64 : 104, 2003.
- [20] J. Y. T. Wei, N.-C. Yeh, D. F. Garrigus, and M. Strasik. *Phys. Rev. Lett.*, 81 : 2542, 1998.
- [21] A. Lanzara, P. V. Bogdanov, X. J. Zhou, S. A. Kellar, D. L. Feng, E. D. Lu, T. Yoshida, H. Eisaki, A. Fujimori, K. Kishio, J.-I. Shimoyama, T. Noda, S. Uchida, Z. Hussain, and Z.-X. Shen. *Nature* 412 : 510–514, 2001.
- [22] F. Giustino, M. L. Cohen, and S. G. Louie, *Nature* 452 : 975-978, April 2008.
- [23] P. B. Allen, W. E. Pickett, and H. Krakauer. *Physical Review B*, 37 (13) : 482–7490, 1988.
- [24] J. H. Cho, F. Borsa, D. C. Johnston, and D. R. Torgeson. *Phys. Rev. B*, 46 : 3179, 1992.
- [25] R. J. Cava, R. B. van Dover, B. Batlogg, and E. A. Rietman. *Phys. Rev. Lett.*, 58 : 408, 1987.
- [26] M. R. Norman, H. Ding, M. Randeria, J. C. Campuzano, T. Yokoya, T. Takeuchi, T. Takahashi, T. Mochiku, K. Kadowaki, P. Guptasarma, and D. G. Hinks. *Nature* 392 : 157-160, 1998.
- [27] M. K. Crawford, R. L. Harlow, E. M. McCarron, and W. E. Farneth. *Phys. Rev. B*. 44 : 7749, 1991.
- [28] A. Aharony, R. B. Birgeneau, A. Coniglio, M. A. Kastner, and H. E. Stanley. *Phys. Rev. Lett.*, 60 : 1330, 1988.
- [29] V. I. Anisimov, M. A. Korotin, A. S. Mylnikova, A. V. Kozhevnikov, D. M. Korotin, and J. Lorenzana. *Phys. Rev. B*, 70 : 172501, 2004.
- [30] R. S Markiewicz. *Physica C*, 210 (1-2) : 235-263, 1993.
- [31] S. Flach, N.M. Plakida, and V.L. Aksenov. *Int. J. Mod. Phys. B*, 4 : 1955, 1990.
- [32] Cheng Z. Wang, Rici Yu, Henry Krakauer, *Physical Review B*, 59, 14. (9), :9278-9284, Apr 199.
- [33] Pesant, S. and Côté, M.. *Phys. Rev. B*, 84 : 085104, 2011.

- [34] J.D. Axe, A.H. Moudden, D. Hohlwein, D.E. Cox, K.M. Mohanty, A.R. Moodenbaugh, and Y. Xu. *Phys. Rev. Lett.*, 62 : 2751, 1989.
- [35] W.E. Pickett, R.E. Cohen et H. Krakauer. *Phys. Rev. Lett.*, 67 : 228, 1991.
- [36] J .D. Axe M.K. Crawford. *J Low Temp. Phys.*, 95 : 271, 1994.
- [37] F. Borsa, M. Corti, T. Rega et A. Rigamonti. *Nuovo Cimento D*, 11 : 1785, 1989.
- [38] B. Batlogg, A. P. Ramirez, R. J. Cava, R. B. van Dover, and E. A. Rietman. *Phys. Rev. B*, 35 : 5340, 1987.
- [39] R. M. Fleming, B. Batlogg, R. J. Cava et E. A. Rietman. *Phys. Rev. B*, 35 : 7191, 1987.
- [40] A. Weidinger, Ch. Niedermayer, A. Golnik, R. Simon et E. Recknagel. *Phys. Rev. Lett*, 62 : 102, 1989.
- [41] R.S Gonnelli et al., *J Phys. Chem. Sol.*, 63 : 2369, 2002.
- [42] N.F. Mott. *Proc. Phys. Soc. London A*, 277, 1949; P.W. Anderson. *Phys. Rev.* 115 : 2, 1959; J. Hubbard. *Proc. R. Soc. London A*, 277 : 237, 1964; A 281 : 401, 1964.]
- [43] G. Deutscher. *Nature*, 397 : 410, 1999.
- [44] T. Nakano et al. *J. Phys. Soc. Jpn*, 67 : 2622, 1998.
- [45] M. Oda, T. Matsuzaki, N. Momono, M. Ido. *Physica C*, 341–348 : 847, 2000.
- [46] A. R. Moondenbaugh et al., *Phys. Rev. B*, 38 : 4596, 1988.
- [47] E. Berg, E. Fradkin, E.-A. Kim, S. A. Kivelson, V. Oganesyan, J. M. Tranquada, and S. C. Zhang. *Phys. Rev. Lett.*, 99 : 127003, 2007.
- [48] M.V. Zimmermann et al. *Europhys. Lett.*, 41 : 629, 1998.
- [49] M. Decroux, A. Junod, A. Bezinge, D. Cattani, J. Cors, L. Jorda, A. Stettler, M. Francois , K. Yvon, O. Fischer et J. Muller. *Europhys. Lett.*, 3 : 1035-1040, 1987.
- [50] M. Reehuis et al. *Phys. Rev. B*, 73 : 144513, 2006.
- [51] J. D. Axe et al. *IBM J. Res. Develop*, 33 : 382, 1989.

- [52] J. D. Axe, A. H. Moudden, D. Hohlwein, D. E. Cox, K. M. Mohanty, A. R. Moodenbaugh et Youwen Xu *Phys. Rev. Lett.*, 62, 23, 1989.
- [53] N. E. Hussey et al. *Phi. Trans. R. Soc. A*, 369 : 1626, 2011.
- [54] P. Hohenberg et W. Kohn. *Phys. Rev.*, 136(3B): B864–B871, 1964.
- [55] W. Kohn et L. J. Sham. *Phys. Rev.*, 140(4A):A1133–A1138, Nov 1965.
- [56] D. M. Ceperley et B. J. Alder. *Phys. Rev. Lett.* 45 (7): 566–569, 1980.
- [57] J. P. Perdew, K. Burke et M. Ernzerhof. *Phys. Rev. Lett.*, 77 :3865–3868, 1996.
- [58] J. Hubbard. *Proc. Roy. Soc. London A*, 276 : 238, 1963.
- [59] P. E. Blöchl. *Phys. Rev. B*, 50 :17953–17979, 1994.
- [60] A. I Liechtenstein, V. I. Anisimov et J. Zaanen. *Phys. Rev. B*, 52 R5467-R5470, 1995.
- [61] X. Gonze, B. Amadon, P.-M. Anglade, J.-M. Beuken, F. Bottin, P. Boulanger, F. Bruneval, D. Caliste, R. Caracas, M. Cote, T. Deutsch, L. Genovese, Ph. Ghosez, M. Giantomassi, S. Goedecker, D.R. Hamann, P. Hermet, F. Jollet, G. Jomard, S. Leroux, M. Mancini, S. Mazevet, M.J.T. Oliveira, G. Onida, Y. Pouillon, T. Rangel, G.-M. Rignanese, D. Sangalli, R. Shaltaf, M. Torrent, M.J. Verstraete, G. Zerah et J.W. Zwanziger. *Computer Phys. Commun.* 180 : 2582-2615, 2009.
- [62] X. Gonze, G.-M. Rignanese, M. Verstraete, J.-M. Beuken, Y. Pouillon, R. Caracas, F. Jollet, M. Torrent, G. Zerah, M. Mikami, Ph. Ghosez, M. Veithen, J.-Y. Raty, V. Olevano, F. Bruneval, L. Reining, R. Godby, G. Onida, D.R. Hamann et D.C. Allan. *Zeit. Kristallogr.*, 220 : 558-562, 2005.
- [63] M. Torrent, F. Jollet, F. Bottin, G. Zerah et X. Gonze.. *Comput. Mat. Science*, 42 : 337, 2008.
- [64] B. Amadon, F. Jollet et M. Torrent. *Phys. Rev. B*, 77 : 155104, 2008.
- [65] D. Vaknin et al.. *Phys. Rev. Lett.* 58: 2802-2805, 1987
- [66] D. C. Johnston. *Phys. Rev. Lett.*, 62 : 957, 1989.
- [67] S-W. Cheong. *J. Appl. Phys.*, 70 : 6196, 1991.

- [68] K. Yamada, M. Matsuda, Y. Endoh, B. Keimer, R. J. Birgenau, S. Onodera, J. Mizukawa, T. Matsuura et G. Shirane. *Phys. Rev. B*, 39 : 2336, 1989.
- [69] R. Moret, J.P. Pouget, C. Noguera et G. Collin, *Physica C: Superconductivity*, 153–155, Part 2 : 968–969, 1988.
- [70] Xavier Gonze. *Phys. Rev. B*, 55 : 10337–10354, 1997.

