

Université de Montréal

Analyse des propriétés électroniques de supraconducteurs à l'aide de la théorie de la fonctionnelle de la densité

par
Simon Blackburn

Département de physique
Faculté des arts et des sciences

Thèse présentée à la Faculté des études supérieures
en vue de l'obtention du grade de Philosophiæ Doctor (Ph.D.)
en Physique

Décembre, 2013

© Simon Blackburn, 2013.

Université de Montréal
Faculté des études supérieures

Cette thèse intitulée:

Analyse des propriétés électroniques de supraconducteurs à l'aide de la théorie de la fonctionnelle de la densité

présentée par:

Simon Blackburn

a été évaluée par un jury composé des personnes suivantes:

François Schiettekatte,	président-rapporteur
Michel Côté,	directeur de recherche
Yves Lépine,	membre du jury
Nicolas Doiron-Leyraud,	examineur externe
Pascal Vincent,	représentant du doyen de la FES

Thèse acceptée le: 17 décembre 2013

RÉSUMÉ

Cette thèse traite de la structure électronique de supraconducteurs telle que déterminée par la théorie de la fonctionnelle de la densité. Une brève explication de cette théorie est faite dans l'introduction. Le modèle de Hubbard est présenté pour pallier à des problèmes de cette théorie face à certains matériaux, dont les cuprates. L'union de deux théories donne la DFT+U, une méthode permettant de bien représenter certains systèmes ayant des électrons fortement corrélés. Par la suite, un article traitant du couplage électron-phonon dans le supraconducteur $\text{NbC}_{1-x}\text{N}_x$ est présenté. Les résultats illustrent bien le rôle de la surface de Fermi dans le mécanisme d'appariement électronique menant à la supraconductivité. Grâce à ces résultats, un modèle est développé qui permet d'expliquer comment la température de transition critique est influencée par le changement des fréquences de vibration du cristal. Ensuite, des résultats de calcul d'oscillations quantiques obtenus par une analyse approfondie de surfaces de Fermi, permettant une comparaison directe avec des données expérimentales, sont présentés dans deux articles. Le premier traite d'un matériau dans la famille des pnictures de fer, le LaFe_2P_2 . L'absence de supraconductivité dans ce matériau s'explique par la différence entre sa surface de Fermi obtenue et celle du supraconducteur BaFe_2As_2 . Le second article traite du matériau à fermions lourds, le YbCoIn_5 . Pour ce faire, une nouvelle méthode efficace de calcul des fréquences de Haas-van Alphen est développée. Finalement, un dernier article traitant du cuprate supraconducteur à haute température critique $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.5}$ est présenté. À l'aide de la DFT+U, le rôle de plusieurs ordres magnétiques sur la surface de Fermi est étudié. Ces résultats permettent de mieux comprendre les mesures d'oscillations quantiques mesurées dans ce matériau.

Mots clés: Corrélation électronique, DFT, DFT+U, pnictures, cuprates, supraconductivité, couplage électron-phonon, surface de Fermi.

ABSTRACT

In this thesis, the electronic structure of different kinds of superconductors is explored with the density functional theory. A brief explanation of this theory is done in the introduction. The Hubbard model is also presented as it can be used to solve shortcomings of the theory in some materials such as cuprates. The blend of the two theories is the DFT+U which is used to describe materials with strongly correlated electrons. Afterward, a paper describing the electron-phonon coupling in the superconductor $\text{NbC}_{1-x}\text{N}_x$ is presented. Results from this work show the role of the Fermi surface in the electron pairing mechanism leading to superconductivity. Based on these results, a model is developed explaining how the critical temperature is influenced by the change in frequency of the vibration modes. Then, quantum oscillation results based on a detailed analysis of Fermi surfaces, allowing a direct comparison with experimental data, are presented within two papers. The first one is about a material in the iron pnictide family, the LaFe_2P_2 . Our calculations show that the Fermi surface of this material is different from the superconducting doped BaFe_2As_2 which explains why this material shows no sign of superconductivity. The second paper is about the heavy fermion system YbCoIn_5 . To do this, a new efficient method to calculate de Haas-van Alphen frequencies is developed. Finally, a paper on superconducting $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.5}$ is presented. Using DFT+U, the role of various magnetic orders on the Fermi surface are studied. The results allow a better understanding of the measured quantum oscillations in this material.

Keywords: Electron correlation, DFT, DFT+U, pnictide, cuprate, superconductivity, electron-phonon coupling, Fermi surface.

TABLE DES MATIÈRES

RÉSUMÉ	iii
ABSTRACT	iv
TABLE DES MATIÈRES	v
Liste des Tableaux	viii
Liste des Figures	ix
Liste des Annexes	xi
Liste des Sigles	xii
DÉDICACE	xiii
REMERCIEMENTS	xiv
AVANT-PROPOS	xvi
CHAPITRE 1: INTRODUCTION	1
1.1 Théorie de la fonctionnelle de la densité	1
1.1.1 Surface de Fermi	5
1.2 Le modèle de Hubbard	7
1.2.1 DFT+U	10
CHAPITRE 2: SUPRACONDUCTIVITÉ DANS LES CARBURES ET NI- TRURES DE NIOBIUM	15
2.1 Mise en contexte	15
2.2 Présentation de l'article sur le $\text{NbC}_{1-x}\text{N}_x$	20
2.2.1 Objectifs	20
2.2.2 Contribution des auteurs	20

2.3	Article : Enhanced electron-phonon coupling near the lattice instability of superconducting $\text{NbC}_{1-x}\text{N}_x$ from density-functional calculations.	22
2.3.1	Introduction	23
2.3.2	Method	23
2.3.3	Results	24
2.3.4	Discussion	29
2.3.5	Conclusion	32
CHAPITRE 3: FERMIOLOGIE DANS LES PNICTURES DE FER		34
3.1	Mise en contexte	34
3.2	Méthode MLWF	40
3.2.1	Les fonctions de Wannier maximale-ment localisées	41
3.2.2	Application pour les oscillations quantiques	42
3.3	Présentation de l'article sur le LaFe_2P_2	44
3.3.1	Objectifs	44
3.3.2	Contribution des auteurs	45
3.4	Article : Fermi-surface topology of the iron pnictide LaFe_2P_2	46
3.4.1	Acknowledgement	53
3.5	Présentation de l'article sur le YbCoIn_5 et le CeCoIn_5	54
3.5.1	Objectifs	54
3.5.2	Contribution des auteurs	54
3.6	Article : Fermi-surface evolution in Yb-substituted CeCoIn_5	56
3.6.1	Introduction	57
3.6.2	Methods	58
3.6.3	Results and Discussion	59
3.6.4	Conclusion	66
CHAPITRE 4: CUPRATES : DIFFÉRENTS ORDRES MAGNÉTIQUES		69
4.1	Mise en contexte	69
4.1.1	Ordres magnétiques présents	74
4.2	Présentation de l'article sur le $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.5}$	80

4.2.1	Objectifs	80
4.2.2	Contribution des auteurs	81
4.3	Article: DFT Calculation of Fermi Surface in Stripe Ordered YBa ₂ Cu ₃ O _{6.5}	82
4.3.1	Introduction	83
4.3.2	Method	84
4.3.3	Results and Discussion	85
CHAPITRE 5: CONCLUSION		93
RÉFÉRENCES		95
I.1	Éléments de la théorie BCS	xvii
I.1.1	Symétrie du gap	xix
I.1.2	Calcul DFT du couplage électron-phonon	xxii
I.1.3	Potentiel répulsif comme mécanisme d'appariement : le modèle s_{\pm}	xxiii

LISTE DES TABLEAUX

2.I	Paramètres calculés de couplage électron-phonon dans le $\text{NbC}_{1-x}\text{N}_x$	28
2.II	Paramètres du modèle de couplage électron-phonon dans le $\text{NbC}_{1-x}\text{N}_x$	33
3.I	Masses effectives dans le LaFe_2P_2 déterminées expérimentalement et théoriquement	53

LISTE DES FIGURES

1.1	Structure de bandes du $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ avec et sans le terme de Hubbard U	9
1.2	Calcul du terme de Hubbard à partir de l'énergie en fonction de l'occupation	14
2.1	Surface de Fermi du NbC	26
2.2	Relation de dispersion de phonon du $\text{NbC}_{1-x}\text{N}_x$	26
2.3	Structures de bandes de phonon pour le NbC, NbN, $\text{NbC}_{0.6}\text{N}_{0.4}$ et NbN chargé	27
2.4	Paramètre λ en fonction de la densité d'état au niveau de Fermi .	31
2.5	Température critique en fonction de la densité d'état au niveau de Fermi	31
3.1	Résistivité électrique du LaOFeAs dopé	36
3.2	Diagramme de phase du $\text{BaFe}_{2-x}\text{Co}_x\text{As}_2$ et du $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{FeAs}$. .	36
3.3	Structure cristalline du BaFe_2As_2	37
3.4	Surface de Fermi du LaOFeAs	38
3.5	Nécessité de l'interpolation pour calculer l'effet dHvA	40
3.6	Oscillations quantiques dans le cuivre	44
3.7	Mesure expérimentale des oscillations quantiques dans le LaFe_2P_2	50
3.8	Dépendance angulaire des fréquences d'oscillations quantiques dans le LaFe_2P_2 expérimentale et théorique	50
3.9	Surface de Fermi du LaFe_2P_2 telle que déterminée par la DFT . .	51
3.10	Spectre de Fourier des oscillations quantiques dans le LaFe_2P_2 pour différents angles	52
3.11	Moment de force mesuré en fonction du champ magnétique appliquée sur des échantillons de $\text{Ce}_{1-x}\text{Yb}_x\text{CoIn}_5$	60
3.12	Spectre de Fourier mesuré pour différentes plages de champ magnétique pour plusieurs échantillons	62

3.13	Spectre de Fourier mesuré pour deux échantillons	62
3.14	Dépendance angulaire des fréquences dHvA plusieurs échantil- lons et surface de Fermi calculée par la DFT	67
3.15	Amplitude des fréquences dHvA en fonction de la température pour déterminer la masse effective	68
4.1	Diagramme de phases du $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$	71
4.2	Structure du La_2CuO_4	71
4.3	Effet du champ cristallin sur l'énergie des orbitales d du cuivre dans les cuprates	72
4.4	Surface de Fermi des cuprates dans une théorie de liaisons fortes .	74
4.5	Surface de Fermi des cuprates obtenue par ARPES	75
4.6	Cellule unitaire de la phase AFM des cuprates	76
4.7	Surface de Fermi repliée par l'AFM dans les cuprates	76
4.8	Cellule unitaire pour l'état de rayure dans le $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.5}$	78
4.9	Surface de Fermi repliée pour la rayure dans les cuprates	78
4.10	Structure du $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.5}$ dans la phase ortho-II	86
4.11	Représentation de divers ordres magnétiques possibles dans le $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.5}$	87
4.12	Énergie totale de différents ordres magnétiques selon le terme de Hubbard U dans le $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.5}$	88
4.13	Surface de Fermi dans le $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.5}$ avec un ordre magnétique de rayure	91
4.14	Fonction spectrale pour un système faiblement antiferromagnétique	91
4.15	Fonction spectrale pour la rayure centrée sur un atome	92
I.1	Gap supraconducteur dans le $\text{Ba}_{0.6}\text{K}_{0.4}\text{Fe}_2\text{As}_2$	xx
I.2	Formes possibles du gap pour un réseau carré	xxi
I.3	Mesures expérimentales du gap dans le $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$	xxi
I.4	Spectroscopie d'Andreev pour le Nb, MgB_2 et $\text{SmO}_{0.85}\text{F}_{0.15}\text{FeAs}$	xxiii
I.5	Emboîtement pour des surfaces de Fermi constituées de cylindre .	xxiv

LISTE DES ANNEXES

Annexe I:	Symétrie de la bande interdite supraconductrice xvii
------------------	---

LISTE DES SIGLES

AFM	Anti-ferromagnétisme
BCS	Bardeen Cooper Schrieffer
DFT	Théorie de la fonctionnelle de la densité
dHvA	de Haas-van Alphen
FS	Surface de Fermi
GGA	Approximation du gradient généralisé
LDA	Approximation de la densité locale
PAW	Projector augmented wave
PBE	Perdew Burke Ernzerhof

(dédicace) À Émile Blackburn.

REMERCIEMENTS

J'ai fait mon baccalauréat à l'Université de Montréal en physique et mathématiques de 2005 à 2008 avant de faire un passage direct au doctorat à la même université. J'ai eu la chance de rencontrer plusieurs personnes qui m'ont influencé et qui m'ont aidé à réussir mes études.

Tout d'abord, j'aimerais remercier mon directeur de thèse, Michel Côté, pour tout ce qu'il a fait pour moi. Sa passion pour la physique de la matière condensée m'a poussé à faire un stage d'été avec lui en 2007. Son encadrement, sa motivation et sa capacité à motiver les étudiants m'ont convaincu de faire mon doctorat avec lui.

Durant mes études de baccalauréat, j'ai tissé des liens d'amitié avec plusieurs personnes qui ont perduré au-delà de ces trois ans. Que ce soit par leur humour, leur joie de vivre, leurs passions, je tiens à les remercier pour tous les bons moments passés ensemble : Simon Archambault, Sébastien Riel, Julien Prégent, Marylin Latour, Jean-Christophe Bélisle-Pipon, Olivier Boudrault, Laurent Karim Béland et Jean-François Cossette.

Ensuite, j'ai rencontré des personnes tout aussi extraordinaires dans le bureau du groupe, le A-427. Le partage du bureau a permis des échanges intéressants et pertinents. Je souhaite remercier Simon Pesant qui a été mon mentor dans mes premières années d'études au doctorat. Son enthousiasme et sa passion sont inégalés. Je remercie également Jonathan Laflamme Janssen pour le soutien informatique qu'il m'a apporté de même que pour son amitié. Nous avons également partagé plusieurs intérêts communs. Les conversations que nous avons tenues étaient hautement intéressantes. Je remercie également Bénédicte Plante et Merlin Delaval-Lebel, avec qui j'ai collaboré pour leurs projets de maîtrise. Finalement, Gabriel Antonius, Nicolas Bérubé, Bruno Rousseau et Vincent Gosselin ont été des collègues fascinants qui savaient me remonter le moral.

Tout mon parcours universitaire s'est démarqué par mon implication dans l'association étudiante des étudiants en physique de l'Université de Montréal, la PHYSUM. Je tiens à remercier tous ceux qui se sont impliqués dans le mouvement étudiant depuis mon arrivée. Comme la liste des gens impliqués est longue, je souligne les présidents de l'association avec qui j'ai eu la chance de travailler : Aimée Lauzon, Françoise Provencher,

Delphine Bouilly, Philippe Cambron et Pascal Grégoire ainsi que leur équipe d'exécutants. Le mouvement étudiant est un grand défi dont plusieurs sous-estiment la difficulté. Je suis fier d'avoir participé à ces équipes qui ont amené plusieurs grandes avancées pour les étudiants du département de physique.

Ma fin de doctorat s'est faite en parallèle à mon mandat comme coordonnateur à la recherche universitaire à la FAÉCUM. J'aimerais remercier Olivier Paré-Labrosse et Laurent Karim Béland de m'avoir convaincu de m'y impliquer. Je souhaite remercier le bureau exécutif 2013-2014 de la FAÉCUM pour leur support, leur motivation, leur enthousiasme et la confiance qu'ils m'ont toujours accordée : Tiago Silva, Karine Laperrière, Sébastien Leclerc-Toupin, Joanie Martineau, Francis Bouchard, Vincent Fournier Gosselin, Yan Bertrand et Maud Laporte-Roy. Ce n'est pas facile de réconcilier l'horaire de la FAÉCUM et des travaux de doctorat. Leur compréhension et leur soutien moral ont été grandement appréciés.

Mes parents, Hélène Gervais et Jean Blackburn, ma soeur, Cathy Blackburn, et son fils, Émile Blackburn, ont été d'un grand soutien au travers l'ensemble de mon doctorat.

Finalement, je souhaite remercier mes bons amis Rémi Laliberté, Marie-Josée Thérien et leurs deux fils, Olivier et Félix Laliberté. Je n'aurais jamais passé au travers de mon doctorat sans leur soutien.

AVANT-PROPOS

Au cours de mon doctorat, j'ai travaillé sur plusieurs projets que j'ai classés en trois familles dans ce document. D'abord, j'ai travaillé sur le couplage électron-phonon dans le carbure et nitrure de niobium, un supraconducteur traditionnel. Ensuite, j'ai travaillé sur les pnictures de fer, des supraconducteurs à base de fer et arsenic. Finalement, j'ai travaillé sur les cuprates, des supraconducteurs à haute température critique. Dans ces travaux, j'ai analysé la structure électronique à l'aide de la théorie de la fonctionnelle de la densité. Ce cadre théorique est le premier chapitre de ce document. Les trois autres traitent respectivement de mes travaux sur le carbure de niobium, les pnictures de fer et les cuprates. Ces travaux m'ont permis d'acquérir des compétences en programmation et en modélisation numérique, en particulier avec ce qui est en lien avec la théorie de la fonctionnelle de la densité. De plus, j'ai développé une expertise quant à l'analyse et la compréhension des surfaces de Fermi de plusieurs matériaux.

CHAPITRE 1

INTRODUCTION

La supraconductivité à haute température est l'un des grands défis de la physique moderne. Malgré l'abondance de publications à ce sujet, l'explication du mécanisme menant à cet état dans les cuprates et les pnictures demeure débattue à ce jour. En fait, plusieurs questions demeurent quant à la structure électronique de ces matériaux. Les travaux présentés dans cette thèse analysent justement des propriétés électroniques de différentes sortes de supraconducteurs. En particulier, la relation de dispersion des électrons donne plusieurs indications sur le comportement d'un matériau, en particulier sur ses propriétés de supraconductivité. En effet, la théorie BCS explique le mécanisme de supraconductivité par l'appariement d'électrons. Cet appariement mène à une ouverture de bandes interdites dans la densité d'états électroniques. Ceci est expliqué dans l'annexe I. Pour ce faire, il faut un potentiel attractif entre les électrons. Dans les supraconducteurs dits standards, ce potentiel provient du couplage entre les électrons et les modes normaux de vibrations du réseau, les phonons. La structure de bandes des électrons est donc essentielle à la compréhension du mécanisme d'appariement.

1.1 Théorie de la fonctionnelle de la densité

Pour déterminer la relation de dispersion des états électroniques dans un cristal, il faut en principe solutionner l'équation de Schrödinger complète pour N corps en interaction. L'approximation de Born-Oppenheimer permet de séparer la fonction d'onde des noyaux atomiques de celles des électrons [96]. L'équation à résoudre pour les électrons est

$$\hat{H}\psi(\mathbf{r}) = \varepsilon\psi(\mathbf{r}), \quad (1.1)$$

en notation de Dirac, où ε est l'énergie propre et $\psi(\mathbf{r})$ est la fonction propre associée. L'Hamiltonien dans cette dernière équation est

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}_{ext} + \hat{V}_{ee} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 + \sum_{i=1}^N V_{ext}(\mathbf{r}_i) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}, \quad (1.2)$$

où \hat{T} est l'énergie cinétique, \hat{V}_{ext} est le potentiel externe, soit celui généré par les ions statiques et \hat{V}_{ee} est le potentiel d'interaction coulombienne entre les électrons en unité CGS. Si on considère les électrons comme étant indépendants (c'est-à-dire que la fonction d'onde $\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2 \dots \mathbf{r}_N)$ peut s'écrire comme un déterminant de Slater [96]), alors le théorème de Bloch démontre que le vecteur d'onde \mathbf{k} est un bon nombre quantique [11]. L'équation (1.1) s'écrit

$$\hat{H}\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \varepsilon_{n\mathbf{k}}\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}). \quad (1.3)$$

Le vecteur d'onde \mathbf{k} et l'indice de bandes n donnent la structure de bandes qui permet de déterminer plusieurs propriétés du système, dont la surface de Fermi. Le terme à deux corps dans (1.2), le terme d'interaction coulombienne, rend l'expression difficile à résoudre. En fait, il n'existe pas de méthode pour résoudre exactement cette équation. Une méthode en principe complètement exacte, la méthode CI (*Configuration Interaction*), est limitée à quelques électrons à cause de l'intensité du calcul à effectuer [148].

La théorie de la fonctionnelle de la densité est une approche à ce problème permettant de déterminer l'ensemble des propriétés de l'état fondamental. Cette théorie est basée sur les deux théorèmes de Hohenberg-Kohn [95, 96]. Le premier théorème démontre que pour un système de particules en interaction, la densité électronique de l'état fondamental permet de déterminer le potentiel externe à une constante près. Cette constante n'influence pas la physique du problème parce qu'elle revient à redéfinir le zéro du potentiel. La densité est définie par la relation

$$n_{\sigma}(\mathbf{r}) = N \sum_{\sigma_2 \dots \sigma_N} \left(\prod_{i=2}^N \int d\mathbf{r}_i \right) |\psi(\mathbf{r}\sigma, \mathbf{r}_2\sigma_2 \dots \mathbf{r}_N\sigma_N)|^2, \quad (1.4)$$

où $\sigma = \uparrow$ ou \downarrow , l'indice de spin. La densité totale est donnée par $n(\mathbf{r}) = n_{\uparrow}(\mathbf{r}) + n_{\downarrow}(\mathbf{r})$.

Comme le potentiel permet de déterminer complètement l'Hamiltonien, l'ensemble des propriétés du système est ainsi déterminé par la densité de l'état fondamental.

Le second théorème de Hohenberg-Kohn stipule que la fonctionnelle $F[n]$, définie comme la contribution de l'énergie cinétique et l'énergie d'interaction du système électronique, atteint son minimum pour la densité réelle de l'état fondamental associé à un certain potentiel externe. Comme la fonctionnelle est universelle, une formulation obtenue pour un système devrait donner les bonnes propriétés pour un autre système arbitraire. Il faut cependant être prudent. Certains systèmes, comme le gaz d'électrons homogène, ne permettent pas de sonder tous les degrés de liberté possibles dans la fonctionnelle $F[n]$. Cette fonctionnelle exacte est difficile à déterminer. En effet, l'énergie cinétique a la forme

$$T = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^N \int d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_i \dots d\mathbf{r}_N \psi^*(\mathbf{r}_1 \dots \mathbf{r}_N) \nabla_i^2 \psi(\mathbf{r}_1 \dots \mathbf{r}_i \dots \mathbf{r}_N). \quad (1.5)$$

Cette expression fait intervenir la fonction d'onde et non pas la densité. La difficulté de déterminer la fonctionnelle ne vient donc pas uniquement du terme d'interaction à deux corps.

Afin de contourner ce problème, Kohn et Sham ont développé une méthode basée sur un système auxiliaire sans interaction [78]. Puisque les propriétés de l'état fondamental sont entièrement déterminées par la densité électronique, il suffit de trouver un système pour lequel la densité obtenue est la même que pour le vrai système. L'équation à résoudre est

$$\hat{H}_{KS} \psi_i(\mathbf{r}) = \left(-\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2 + V_{ext} + V_{Ha}[n(\mathbf{r})] + V_{xc}[n(\mathbf{r})] \right) \psi(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\mathbf{r}), \quad (1.6)$$

où ε_i est un multiplicateur de Lagrange dont l'interprétation est discutée plus loin, V_{ext} est le potentiel externe (qui ne dépend pas de la densité du système), $V_{Ha} = -e^2 \int d\mathbf{r}' \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}$ le potentiel de Hartree et $V_{xc}[n]$ est le potentiel d'échange-corrélation. Ce dernier est défini comme étant la dérivée fonctionnelle de l'énergie d'échange-corrélation, c'est-à-dire $V_{xc}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{xc}}{\delta n(\mathbf{r})}$. L'énergie d'échange-corrélation est définie comme étant la différence

entre la vraie énergie du système et les autres contributions de l'équation (1.6),

$$E_{xc}[n] = T[n] - T_s[n] + E_{ee}[n] - E_{Ha}[n], \quad (1.7)$$

où $T[n]$ est la vraie énergie cinétique, $T_s[n]$ est l'énergie cinétique du système de Kohn-Sham (sans interaction), $E_{ee}[n]$ est l'énergie d'interaction électron-électron et $E_{Ha}[n] = \frac{1}{2} \int d\mathbf{r} V_{Ha}(\mathbf{r}) n(\mathbf{r})$ est l'énergie d'Hartree.

Dans le cadre de la théorie de Hartree-Fock, l'énergie due à l'antisymétrie de la fonction d'onde (le terme de Fock) est nommée le terme d'échange. Elle est incluse dans le terme d'échange-corrélation parce que certaines fonctionnelles, comme la PBE0 [1, 51], n'utilisent qu'une fraction de l'échange. En effet, il n'est pas souhaitable d'utiliser directement le terme d'échange pour des métaux puisque la surface de Fermi est instable dans la théorie de Hartree-Fock [11, 95]. Cette instabilité est corrigée par le terme de corrélation qui n'est pas complètement connu.

La fonctionnelle d'échange-corrélation n'est pas connue exactement. La formulation la plus simple est l'approximation de la densité locale (LDA). Cette fonctionnelle est basée sur le gaz d'électrons homogène. Elle donne de bons résultats pour les métaux simples, mais elle a tendance à délocaliser les électrons (voir [96], chapitre 8 pour des exemples basés sur des molécules). Ceci est problématique surtout pour des systèmes comme les cuprates où les états au niveau de Fermi sont constitués principalement des orbitales $3d$ des atomes de cuivre. En ajoutant des termes dépendant du gradient de la densité à l'énergie d'échange-corrélation, on obtient l'approximation du gradient généralisé (GGA). Plusieurs versions de GGA existent dont l'approximation de Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) qui montre une amélioration dans la description de plusieurs systèmes par rapport à la LDA [118]. La PBE est la fonctionnelle la plus utilisée dans mes travaux présentés dans cet ouvrage.

Il est mentionné précédemment que l'interprétation des résultats DFT demande de la vigilance. Cette théorie ne peut décrire que l'état fondamental d'un système. Les propriétés calculées ne peuvent donc pas faire intervenir un état excité. Par exemple, dans un isolant ou un semi-conducteur, la largeur de bande interdite n'est pas décrite adéquate-

ment. Un autre problème important est que les termes $\varepsilon_{n\mathbf{k}}$ dans l'équation (1.6) ne sont pas des énergies, mais bien des multiplicateurs de Lagrange. Il a été démontré qu'un traitement avec une approche N -corps comme la théorie GW [68] est nécessaire afin de modifier les valeurs propres obtenues avec la DFT en énergies de quasi-particules pouvant être comparées avec les structures de bandes mesurées expérimentalement. Néanmoins, les valeurs DFT sont souvent une bonne approximation à la structure de bandes malgré les lacunes mentionnées.

1.1.1 Surface de Fermi

La surface de Fermi obtenue par un calcul DFT n'est conséquemment pas tenue d'être en accord avec la vraie surface qui peut être caractérisée expérimentalement par une variété de méthodes (voir la discussion sur les oscillations quantiques à la section 3.1 et celle sur ARPES à la section 4.1.1). La surface de Fermi de Kohn-Sham est définie comme étant l'ensemble des vecteurs d'ondes \mathbf{k} tels que

$$\varepsilon_{n\mathbf{k}} = \varepsilon_F, \quad (1.8)$$

où ε_F est l'énergie de Fermi qui est définie par la relation

$$N = \int_{-\infty}^{\varepsilon_F} d\varepsilon \sum_n \sum_{\mathbf{k}} \delta(\varepsilon - \varepsilon_{n\mathbf{k}}) \quad (1.9)$$

où N est le nombre d'électrons dans le système. Les indices de spin sont omis pour la clarté. Maintenant, la vraie surface de Fermi sera définie par une équation similaire:

$$\tilde{\varepsilon}_{n\mathbf{k}} = \tilde{\varepsilon}_F, \quad (1.10)$$

où $\tilde{\varepsilon}$ est la vraie énergie propre du système qui tient pleinement compte de l'interaction coulombienne. L'équation définissant celle-ci est la suivante:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{ext}(\mathbf{r}) \right] \tilde{\psi}_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) + \int d\mathbf{r}' \Sigma(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \tilde{\varepsilon}_{\mathbf{k}}) \tilde{\psi}_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}') = \tilde{\varepsilon}_{n\mathbf{k}} \tilde{\psi}_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}), \quad (1.11)$$

où Σ est l'autoénergie (*self-energy*) telle que définie dans la référence [46]. Ce terme est nul s'il n'y a pas de terme à deux corps dans l'Hamiltonien qui est l'interaction coulombienne ici.

Les relations (1.8) et (1.10) sont équivalentes dans deux cas : pour un système sans interaction ($\Sigma = 0$ de sorte que l'équation (1.11) est la même que (1.6)) et pour un gaz d'électrons homogène. Dans ce dernier cas, la symétrie du problème impose que la surface de Fermi soit une sphère. Le théorème de Luttinger dicte que le volume de la surface de Fermi est déterminé par la densité électronique, de sorte que la taille de la vraie surface de Fermi doit être la même que pour le gaz d'électrons homogène sans interaction [93].

Une différence entre les deux surfaces apparaît lorsqu'on a affaire à un gaz inhomogène d'électrons en interaction. Lorsqu'on considère l'interaction coulombienne comme une perturbation et qu'on ajoute une perturbation externe de la forme

$$V(\mathbf{r}) = \gamma \cos(\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}), \quad (1.12)$$

on trouve que la différence entre $\varepsilon(\mathbf{k})$ et $\tilde{\varepsilon}(\mathbf{k})$ est à l'ordre $e^2 \gamma^2$ [102]. Je présente ici une version écourtée de la démonstration.

Comme on traite le potentiel externe et le potentiel électron-électron comme des perturbations, on peut écrire le vecteur d'onde de Fermi k_F comme un développement en série autour des paramètres γ et e^2 :

$$k_F = k_F^{(0)} \left(1 + \gamma k_F^{(1,0)} + \gamma e^2 k_F^{(1,1)} + e^2 k_F^{(0,1)} + \gamma^2 k_F^{(2,0)} + \gamma^2 e^2 k_F^{(2,1)} + \dots \right) \quad (1.13)$$

où $k_F^{(0)}$ est le vecteur d'onde de Fermi pour un système homogène sans interaction et les termes $k_F^{(n,m)}$ sont des fonctions qui peuvent dépendre de la direction. Ces fonctions ont des unités qui dépendent de leurs indices puisqu'elles sont utilisées pour un développement en perturbations autour de e^2 et γ . Ce développement peut se faire pour le système de Kohn-Sham et pour le vrai système. Pour ce dernier, les fonctions apparaissant dans le développement sont notées $\tilde{k}_F^{(n,m)}$.

Premièrement, on remarque que la surface de Fermi ne peut pas dépendre du choix de l'origine. Ce choix est équivalent à appliquer une translation au potentiel appliqué. Celle-ci revient à changer la phase dans l'équation (1.12). Dans le cas particulier où la translation \mathbf{R} est telle que $\mathbf{q} \cdot \mathbf{R} = \pi$, on obtient que $V(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = -V(\mathbf{r})$. Le changement au vecteur d'onde de Fermi doit donc être le même pour γ que pour $-\gamma$. Ainsi, on trouve que les fonctions $k_F^{(1,0)}$ et $k_F^{(1,1)}$ doivent être nulles. En fait, tout les termes de la forme $k_F^{(2n+1,m)}$ sont nuls. Deuxièmement, si on impose que $\gamma = 0$, la surface de Fermi est la même avec et sans interaction. En effet, si $\gamma = 0$, on retrouve un gaz d'électrons uniforme pour lequel la surface de Fermi est identique à celle d'un gaz d'électrons sans interaction comme mentionné plus tôt. Ainsi, la fonction $k_F^{(0,1)}$ est nulle aussi. De plus, si $e^2 = 0$, le vrai système et le système de Kohn-Sham deviennent identique. Ainsi, les fonctions $k_F^{(n,0)}$ et $\tilde{k}_F^{(n,0)}$ sont les mêmes.

Ainsi, on a que

$$\frac{\tilde{k}_F - k_F}{k_F^{(0)}} = \gamma^2 e^2 \left(\tilde{k}_F^{(2,1)} - k_F^{(2,1)} \right) + O(\gamma^4 e^2, \gamma^2 e^4), \quad (1.14)$$

ce qui démontre bien que la différence dans la surface de Fermi intervient à l'ordre $\gamma^2 e^2$. Il est intéressant de noter que la différence dans les vecteurs d'onde de Fermi dépend de l'interaction coulombienne. Dans les systèmes où la DFT décrit correctement l'interaction coulombienne, on peut s'attendre à ce que la surface de Fermi calculée soit une bonne approximation.

1.2 Le modèle de Hubbard

Les approximations faites dans l'approche DFT ne posent pas de problèmes pour les systèmes où la structure électronique ressemble à celle d'un gaz d'électrons homogène. Il y a des cas où la DFT ne décrit pas correctement l'état fondamental notamment dans le La_2CuO_4 [124] et le $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ [119, 150]. Ce matériau est présenté à la section 4.1. À basse température, ce matériau est un isolant antiferromagnétique. Il est métallique à plus haute température ou lorsqu'il est suffisamment dopé par l'ajout d'oxygène. La

DFT appliquée directement trouve ce matériau métallique. La structure de bandes est illustrée à la figure 1.1.

Ces matériaux sont des isolants de Mott, c'est-à-dire que le caractère isolant est dû à l'interaction entre les électrons. Une raison expliquant cet échec de la DFT est la difficulté que les fonctionnelles d'échange-corrélation ont à décrire des électrons localisés comme les orbitales d du cuivre [124]. Certaines techniques comme la GW [64, 65, 114] permettent d'améliorer la description de plusieurs matériaux en calculant explicitement une partie de l'autoénergie mentionnée à l'équation (1.11). Cette méthode est cependant limitée à quelques électrons [60, 123] à cause de la taille de la matrice diélectrique à inverser (cette matrice dépend du nombre d'ondes planes dans le système qui lui-même dépend du nombre d'électrons). Un système comme le $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ est trop grand pour être traité ainsi surtout lorsqu'une supercellule doit être utilisée pour décrire un état antiferromagnétique par exemple. Ces supercellules sont expliquées à la section 4.1.1.

La méthode privilégiée dans mes travaux est la DFT+U, une méthode basée sur le modèle de Hubbard. Dans le cas des cuprates particulièrement, le modèle de Hubbard est souvent utilisé pour décrire le comportement des électrons au niveau de Fermi [38]. Ceux-ci sont arrangés de sorte qu'un seul état (l'état $d_{x^2-y^2}$) soit présent au niveau de Fermi tel qu'expliqué à la section 4.1. Comme cet état est localisé sur un site de cuivre, on peut modéliser le système comme un réseau carré avec un électron par site. L'Hamiltonien du modèle de Hubbard est

$$\hat{H}_{Hubbard} = \sum_{i \neq j} \sum_{\sigma} t_{ij} c_{i\sigma}^{\dagger} c_{j\sigma} + U \sum_i n_{i\uparrow} n_{i\downarrow}, \quad (1.15)$$

où le premier terme décrit l'énergie cinétique et le second l'énergie coulombienne. Le terme t_{ij} est le paramètre de saut du site j au site i , $c_{i\sigma}^{\dagger}$ ($c_{i\sigma}$) est l'opération de création (annihilation) d'un électron au site i de spin σ . Plusieurs approximations sont faites dans cet Hamiltonien notamment que les orbitales de Wannier localisées sur un site du cuivre forment une base complète des états. Ceci n'est pas strictement correct puisque les orbitales d du cuivre s'hybrident avec les orbitales p des oxygènes à proximité. Ce modèle constitue malgré tout un cadre théorique capable de reproduire une partie importante du

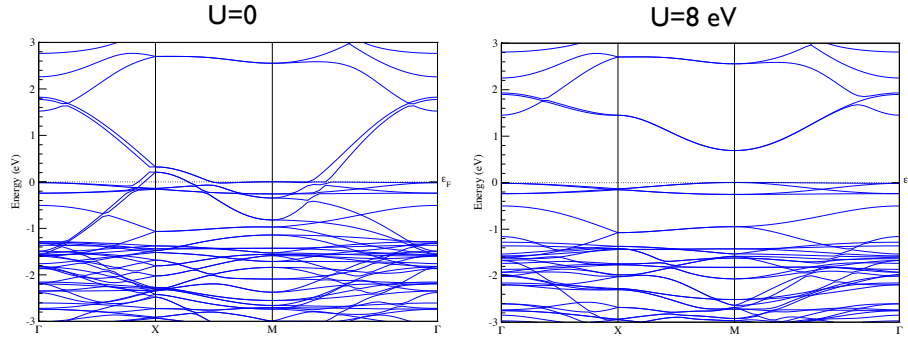


Figure 1.1: À gauche : structure de bandes du $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ dans la phase antiferromagnétique sans l'ajout du terme de Hubbard. À droite, même chose avec un terme de Hubbard $U = 8$ eV. Dans le premier cas, l'aimantation nette par atome de cuivre est nulle parce que la phase AFM n'est pas stable. Dans le second cas, on a un isolant de Mott avec un moment magnétique de $\mu = 0.72\mu_B$ où μ_B est le magnéton de Bohr ce qui est légèrement au-dessus de la valeur expérimentale de $0.66 \mu_B$ [156]. Les bandes plates près du niveau de Fermi sont des états situés sur le baryum et le plan basal qui sont considérés comme un réservoir de charges dopant les plans de CuO_2 .

diagramme de phases des cuprates [38]. Placer deux électrons sur le même site requiert une énergie U . Si $U \gg t$, l'état fondamental est constitué d'un électron par site. Cet état est 2^N (où N est le nombre de site) fois dégénéré à cause de la liberté du spin à chaque site. En considérant le terme cinétique au premier voisin seulement, il est possible de lever la dégénérescence. Pour deux sites voisins, si on néglige le terme cinétique, l'état fondamental est 4 fois dégénéré. On note $|\sigma \sigma'\rangle$ l'état où le site i est occupé par un électron de spin σ et le site j par un spin σ' . Le premier état excité se note $|\uparrow\downarrow 0\rangle$ ou $|0 \uparrow\downarrow\rangle$. L'énergie de ces deux états est U puisque deux électrons sont sur le même site. Lorsqu'on applique la perturbation sur un de ces 4 états, on trouve (i et j sont deux sites voisins pour lesquels $t_{ij} = -t$)

$$-tc_{i\sigma}^\dagger c_{j\sigma} |\sigma' \sigma''\rangle = -tc_{i\sigma}^\dagger \delta_{\sigma, \sigma''} |\sigma' 0\rangle = -t \delta_{\sigma, -\sigma'} \delta_{\sigma, \sigma''} |\uparrow\downarrow 0\rangle \quad (1.16)$$

où $\delta_{\sigma\sigma'}$ vaut 1 si $\sigma = \sigma'$, 0 sinon. La perturbation ne couple pas les quatre états initiaux entre eux et n'affecte que les deux états $|\uparrow\downarrow\rangle$ et $|\downarrow\uparrow\rangle$. Il faut donc utiliser la théorie des perturbations du deuxième ordre pour déterminer le changement à l'énergie. Ainsi, ces

deux états auront une différence d'énergie de

$$\Delta E_{AFM} = -4 \frac{t^2}{U}, \quad (1.17)$$

ce qui fait en sorte que l'état antiferromagnétique est favorisé par rapport à l'état où les spins sont alignés. Le facteur 4 provient du fait qu'un site possède 4 voisins immédiats dans un réseau carré.

On voit donc comment le modèle de Hubbard permet de créer un état fondamental antiferromagnétique. Comme l'état excité se trouve maintenant avec une énergie U au-dessus de l'état fondamental (avant l'aimantation), une bande interdite apparaît donc. Ce phénomène est à l'origine sur caractère isolant des cuprates à faible dopage et basse température.

1.2.1 DFT+U

Il est possible d'ajouter cette idée à la DFT. En utilisant une base comme la PAW (ondes augmentées par des projecteurs *Projector Augmented-Wave*), les états sont composés explicitement d'orbitales atomiques [22, 82, 154]. Il est donc possible d'ajouter un terme de Hubbard pour améliorer la description de la répulsion coulombienne [10]. Le terme que l'on souhaite ajouter à l'Hamiltonien est le second terme de l'équation (1.15)

$$\hat{H}_U[n] = U \sum_i n_{i\uparrow} n_{i\downarrow}, \quad (1.18)$$

où la somme est une orbitale spécifique. En général, on utilise la DFT+U pour corriger les états électroniques localisés comme les orbitales d ou f . Cette formulation dépend de la base choisie. Ceci n'est pas souhaitable, car les résultats DFT doivent être indépendants de la base choisie pourvu qu'elle soit complète. En repartant de l'Hamiltonien

général, on peut montrer que l'Hamiltonien de Hubbard peut s'écrire [87]

$$\hat{H}_{Hubbard} = \frac{1}{2} \sum_{\sigma} \sum_{mm'm''m'''} \left[\langle mm'' | V(\mathbf{r} - \mathbf{r}') | m' m''' \rangle \rho_{mm'}^{\sigma} \rho_{m'' m'''}^{-\sigma} + \left(\langle mm'' | V(\mathbf{r} - \mathbf{r}') | m' m''' \rangle - \langle mm'' | V(\mathbf{r} - \mathbf{r}') | m'' m' \rangle \right) \rho_{mm'}^{\sigma} \rho_{m'' m'''}^{\sigma} \right], \quad (1.19)$$

où $V(\mathbf{r})$ est le potentiel de Coulomb, $|mm'\rangle$ est l'état à 2 corps constitué de l'état de moment angulaire m et m' $\rho_{mm'}^{\sigma}$ est l'élément mm' de la matrice densité défini à partir des opérateurs d'échelle comme étant $\rho_{mm'}^{\sigma} = c_{m\sigma}^{\dagger} c_{m'\sigma}$. À cause de la somme sur les composantes m , cette formulation est indépendante du choix de la base. Puisque ce terme dépend de la matrice densité et non seulement de la densité, on sort du cadre théorique de la DFT bien que ça ne pose aucun problème. La dérivée fonctionnelle de ce terme par rapport à la densité donne le terme à ajouter au potentiel de Kohn-Sham qui sera

$$V_{Hubbard}^{\sigma}[\rho_{mm'}] = \sum_{m''m'''} \left[\langle mm'' | V(\mathbf{r} - \mathbf{r}') | m' m''' \rangle \rho_{m'' m'''}^{-\sigma} + \left(\langle mm'' | V(\mathbf{r} - \mathbf{r}') | m' m''' \rangle - \langle mm'' | V(\mathbf{r} - \mathbf{r}') | m'' m' \rangle \right) \rho_{m'' m'''}^{\sigma} \right]. \quad (1.20)$$

Cette formulation ne peut cependant pas être ajoutée directement. Une fraction de l'énergie de Hubbard est calculée par la fonctionnelle d'échange-corrélation de la DFT de sorte qu'elle est comptée deux fois dans l'énergie totale. L'énergie totale prend donc la forme

$$E_{DFT+U}[n] = E_{DFT}[n] + E_{Hubbard}[\rho] - E_{dc}[\rho] \quad (1.21)$$

où ρ est la matrice densité, E_{DFT} est l'énergie pour la DFT normale, peu importe la fonctionnelle d'échange-corrélation utilisée, et E_{dc} est le terme de double comptage. Il existe deux façons de calculer ce terme.

La première méthode est l'approximation de la limite complètement localisée (*Fully Localized Limit*), aussi nommée la limite atomique. Le double comptage est [87]

$$E_{dc}^{FLL}[n] = \frac{1}{2} U n(n-1) - \frac{1}{2} J \left[n^{\uparrow}(n^{\uparrow}-1) + n^{\downarrow}(n^{\downarrow}-1) \right] \quad (1.22)$$

où $N_\sigma = \sum_m n_{m\sigma}$ et $N = N_\uparrow + N_\downarrow$. Le paramètre U est le terme d'interaction coulombien effectif c'est-à-dire qu'il représente le coût énergétique pour faire la réaction

$$2\{d^n\} \rightarrow \{d^{n+1}\} + \{d^{n-1}\}. \quad (1.23)$$

Autrement dit, U représente le coût énergétique pour déplacer un électron d'un atome à l'autre [8]. On peut écrire ce terme comme [34]

$$U = \frac{1}{(2\ell + 1)^2} \sum_{m,m'} \langle mm' | V_{ee} | mm' \rangle, \quad (1.24)$$

où les m sont les états dans l'orbitale ℓ et V_{ee} est le potentiel coulombien. Le paramètre J représente le terme d'échange des règles de Hund qui s'écrit

$$J = \frac{1}{2\ell(2\ell + 1)} \sum_{m \neq m', m''} \langle mm' | V_{ee} | m''m \rangle. \quad (1.25)$$

Le potentiel à ajouter à celui de Hubbard dans l'équation de Kohn-Sham (1.6) est

$$V_{dc}^{FLL}[n^\sigma] = \frac{\delta E_{dc}^{FLL}}{\delta n^\sigma} = U \left(n^\sigma + n^{-\sigma} - \frac{1}{2} \right) - J \left(n^\sigma - \frac{1}{2} \right). \quad (1.26)$$

Cette approximation est valide si les occupations de toutes les orbitales sont 0 ou 1 [122].

La seconde méthode est l'approximation des champs moyens (*Around Mean Field*) AMF. Dans cette théorie, le terme de double comptage est exprimé ainsi [37]

$$E_{dc}^{AMF}[n] = U n^\uparrow n^\downarrow + \frac{1}{2} \left((n^\uparrow)^2 + (n^\downarrow)^2 \right) \frac{2\ell}{2\ell + 1} (U - J), \quad (1.27)$$

où ℓ est le nombre quantique associé au moment angulaire total (2 pour une orbitale d).

Le potentiel pour l'équation de Kohn-Sham est

$$V_{dc}^{(AMF)}[n^\sigma] = U n^{-\sigma} + n^\sigma \frac{2\ell}{2\ell + 1} (U - J). \quad (1.28)$$

Cette approximation est valide si les occupations de toutes les orbitales sont les mêmes [122].

1.2.1.1 Détermination du U

La valeur du terme de Hubbard peut sembler arbitraire *a priori*. En fait, il est possible de déterminer le paramètre U à partir de la DFT. Pour ce faire, il faut considérer l'énergie totale d'un système en fonction du nombre d'électrons. Cette fonction est continue, mais n'est pas lisse (c'est-à-dire qu'il y a des discontinuités dans la dérivée) telle qu'illustrée à la figure 1.2. Pour définir l'énergie d'un système avec un nombre d'électrons non-entier, soit $N + \delta$ où N est un entier et $0 \leq \delta \leq 1$, on utilise la définition suivante:

$$E(N + \delta) = E(N) + (E(N + 1) - E(N)) \delta, \quad (1.29)$$

ce qui correspond à une droite. La DFT, avec la fonctionnelle LDA et certaines GGA, trouve par contre une fonction lisse. La discontinuité dans la dérivée dE/dN est la différence entre l'affinité électronique (A) et l'énergie d'ionisation (I). Le problème de trouver la bonne bande interdite en DFT est donc relié à ce problème de discontinuité de la dérivée.

Comme mentionnée précédemment, la DFT calcule déjà une partie de l'énergie de Hubbard, soit le terme de double comptage. Dans la limite FLL, si on néglige J , on a

$$E_{DC}^{FLL} = \frac{1}{2} U n(n-1) \quad (1.30)$$

ce qui donne une correction parabolique à la fonction $E(N)$. Ainsi, en calculant la dérivée seconde de l'énergie en fonction du nombre de particules, on retrouve le terme de Hubbard $U = -\frac{\partial^2 E}{\partial n^2}$ [35].

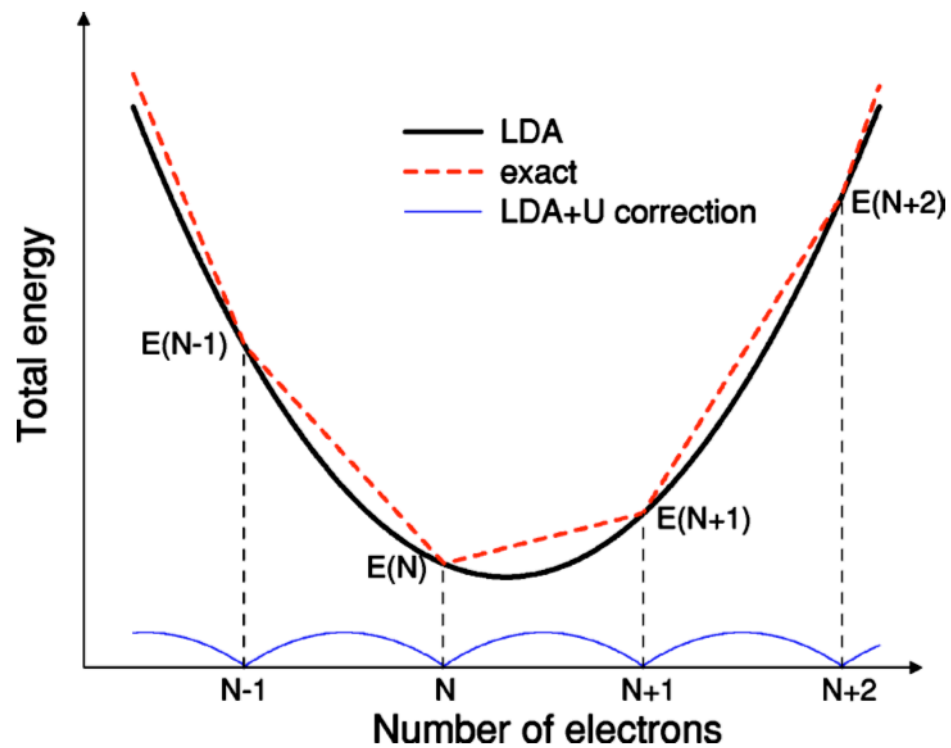


Figure 1.2: Énergie totale d'un système en fonction du nombre d'électrons (figure tirée de [35]). La DFT (courbe noire) donne une fonction lisse tandis que la vraie énergie (courbe rouge) possède des discontinuités dans la dérivée aux valeurs entières d'occupation. La différence entre les deux courbes peut être utilisée pour calculer le terme de Hubbard U .

CHAPITRE 2

SUPRACONDUCTIVITÉ DANS LES CARBURES ET NITRURES DE NIOBIUM

Mes travaux sur le $\text{NbC}_{1-x}\text{N}_x$ sont publiés dans la revue *Physical Review B* [21]. L'article traite du couplage électron-phonon, en particulier de l'impact de l'anomalie de Kohn sur celui-ci. Un modèle théorique est établi permettant une compréhension intuitive de l'accroissement de la supraconductivité dans le matériau au fur et à mesure que la densité électronique au niveau de Fermi augmente par la substitution partielle de l'atome de C par du N jusqu'à la déstabilisation structurale du cristal. J'ai présenté ces résultats à la rencontre annuelle *March Meeting* de l'*American Physical Society* à Pittsburgh en 2009 ainsi qu'à l'ABINIT Workshop à Grenoble en 2009.

2.1 Mise en contexte

Bien que la théorie BCS de la supraconductivité décrit bien la physique de plusieurs supraconducteurs à l'exception notamment des cuprates [25] et des pnictures de fer [24], le couplage électron-phonon dans les supraconducteurs attire toujours l'attention des chercheurs. La découverte de la supraconductivité dans le diamant dopé au bore (B) illustre bien comment la supraconductivité peut émerger même dans un matériau qui ne présente aucune conductivité normalement [49]. Le Cs_3C_{60} est un supraconducteur organique basé sur le couplage électron-phonon habituel [56]. Le MgB_2 , un matériau ayant une structure similaire au graphite, possède une température critique supraconductrice de presque 40 K [110] grâce à plusieurs bandes croisant le niveau de Fermi. Ainsi, une plus grande densité d'électrons peut former des paires de Cooper. Une étude montre qu'une anomalie de Kohn est présente dans ce matériau menant à une hausse de la T_c [13].

On voit qu'il existe donc des façons d'amplifier le couplage électron-phonon dans les matériaux afin d'atteindre une haute T_c . Dans le cas du carbure de tantale (TaC),

la supraconductivité est amplifiée par une anomalie de Kohn [111]. La T_c du TaC est de 10.3 K [155]. Cette anomalie provient du fait que la surface de Fermi est cylindrique, permettant un emboîtement important de celle-ci. Ce n'est pas le cas du carbure de hafnium (HfC) (qui possède un électron de moins par cellule unitaire que le TaC) qui ne montre pas de supraconductivité pour au moins une température aussi basse que 0.015 K [3]. Inspirés par ces idées, nous avons regardé les propriétés électron-phonon du carbure de niobium (NbC) dopé. En effet, le tantale et le niobium sont situés dans la même colonne du tableau périodique, indiquant que leurs propriétés électroniques sont similaires. Comme la masse du Nb est plus faible que celle du Ta, le mouvement d'un phonon sera plus grand (la grandeur mouvement caractéristique d'un oscillateur harmonique est proportionnel à la racine carrée de la masse $x \propto m^{-1/2}$) et son énergie plus grande ($\omega = \sqrt{k/m}$ où k est la constante de rappel qui dépend uniquement de la structure électronique).

Lorsqu'on substitue le carbone par de l'azote (NbN), la phase cubique face centrée devient instable. Le diagramme de phases du NbN est difficile à déterminer expérimentalement. Le cristal possède plusieurs phases structurales dont une phase hexagonale [155]. Les expériences rapportent une T_c de 17 K pour ce matériau [155, 165]. L'instabilité structurelle s'explique par l'anomalie de Kohn qui devient trop importante. Une anomalie de Kohn se manifeste par une diminution d'énergie d'un phonon ayant un vecteur d'ondes précis. Le mécanisme sous-jacent est expliqué dans le texte qui suit. Si on imagine l'ajout d'électrons à partir du NbC, l'énergie totale en fonction du déplacement propre pour ce phonon formerait une fonction parabolique de plus en plus plate au fur et à mesure que les électrons sont introduits. Éventuellement, la courbure devient nulle, c'est-à-dire que le phonon possède une énergie nulle. Si on continue le processus, la parabole change de sens. Autrement dit, le point central (zéro déplacement) n'est plus le minimum d'énergie mais bien un maximum local. Ceci déplace l'état fondamental ce qui mène au changement de structure.

Le concept d'anomalie de Kohn est intimement lié à la géométrie de la surface de Fermi. Pour le NbC, la surface de Fermi est constituée d'un cylindre (par symétrie de la phase cubique face centrée, on en voit trois) telle qu'illustrée à la figure 2.1(a). Ainsi,

plusieurs états (vecteur d'ondes \mathbf{k}) au niveau de Fermi sont dégénérés avec l'état à $\mathbf{k} + \mathbf{q}$ où \mathbf{q} est un vecteur d'onde de la taille du diamètre du cylindre. Cela mène à une fonction de réponse importante pour \mathbf{q} . Dans un gaz d'électrons libres, le même phénomène se produit pour $q = 2k_F$ où k_F est le vecteur d'onde de Fermi, c'est-à-dire qu'une anomalie de Kohn apparaît pour le vecteur d'onde connectant une extrémité de la sphère de Fermi à l'autre. La fonction de réponse dans la théorie de Lindhard est [11]:

$$\chi(\mathbf{q}) = -e^2 \int \frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^3} \frac{f_{\mathbf{k}} - f_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}}{\varepsilon_{\mathbf{k}} - \varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}}, \quad (2.1)$$

où $f_{\mathbf{k}}$ est l'occupation de l'état \mathbf{k} (les indices de bandes sont omises pour la description qualitative faite ici). Pour un vecteur d'onde non nul \mathbf{q} , s'il existe plusieurs états dégénérés de sorte que $\varepsilon_{\mathbf{k}} = \varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} = \varepsilon_F$ (ε_F est l'énergie de Fermi), alors le dénominateur de l'expression devient nul tandis que la différence d'occupation entre les deux états ne l'est pas. La réponse du système à une telle perturbation est importante, ce qui se traduit parfois par l'émergence d'un ordre magnétique ou structural, par exemple dans le LaOFeAs [99].

Cette propriété de la surface de Fermi est l'emboîtement (*nesting*) qui représente une mesure du nombre d'états de même énergie différant par un vecteur d'onde \mathbf{q} fixe. On peut le quantifier par la quantité

$$N(\mathbf{q}) = \sum_{\mathbf{k}} \sum_{m,n} \delta(\varepsilon_{m\mathbf{k}+\mathbf{q}} - \varepsilon_F) \delta(\varepsilon_{n\mathbf{k}} - \varepsilon_F), \quad (2.2)$$

où $\varepsilon_{n,\mathbf{k}}$ est l'énergie de l'état de vecteur d'ondes \mathbf{k} de la bande n et ε_F est l'énergie de Fermi. La somme est sur l'ensemble des bandes, mais seulement celles qui coupent le niveau de Fermi auront une contribution.

Un emboîtement important pour un vecteur d'onde donné se traduit par un amoindrissement de la fréquence du phonon correspondant comme démontré par Walter Kohn en 1959 [77]. Intuitivement, on peut imaginer que le phonon mélange deux états de même énergie, de sorte qu'il n'y a pas de transfert d'énergie. La correction à l'énergie du phonon lorsqu'on tient en compte l'interaction électron-phonon au premier ordre aura

la forme

$$\Delta\hbar\omega_{\mathbf{q}} = \sum_{\mathbf{k}} |g_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}|^2 \frac{2n_{\mathbf{k}}(\varepsilon_{\mathbf{k}} - \varepsilon_{\mathbf{k}'})}{(\varepsilon_{\mathbf{k}} - \varepsilon_{\mathbf{k}'})^2 - (\hbar\omega_{\mathbf{q}})^2}, \quad (2.3)$$

où $\mathbf{k}' = \mathbf{k} - \mathbf{q}$, $g_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}$ est l'élément de matrice de couplage électron-phonon tel que défini à l'équation (2.7) et $n_{\mathbf{k}}$ est l'occupation électronique [151]. Si l'emboîtement est important pour \mathbf{q} , alors $\varepsilon_{\mathbf{k}} - \varepsilon_{\mathbf{k}'}$ est petit, de sorte que la correction devient grande et négative. C'est ce qui explique l'amollissement du phonon par l'anomalie de Kohn. Cette correction dépend directement de la densité d'états au niveau de Fermi (pour les états $\mathbf{k} = \mathbf{k}_F$). Cette idée est centrale à l'élaboration du modèle théorique présenté dans mon article.

Des mesures de dispersion de phonons dans le TaC confirment cet amollissement important dû à l'anomalie de Kohn [145]. Cette diminution de l'énergie de phonon a un effet important sur le couplage électron-phonon et donc sur la température critique T_c de supraconductivité. Intuitivement, on pourrait croire qu'une diminution de la fréquence d'un état phononique est nuisible à la supraconductivité. Dans la théorie BCS, pour un couplage électron-phonon faible pour un potentiel d'appariement électronique simplifié, on a que

$$T_c \propto \hbar\omega_c e^{-1/\lambda}, \quad (2.4)$$

où ω_c est une fréquence limite (qui dépend de l'énergie typique des phonons) et λ est le couplage électron-phonon (qui dépend du potentiel d'appariement et de la densité d'état au niveau de Fermi) [11, 152]. Si ω_c diminue, T_c devrait diminuer également. Par contre, le paramètre λ augmentera aussi. Pour mieux comprendre ce qui se passe, il faut se tourner vers une théorie plus sophistiquée. En fait, en utilisant la théorie des fonctions de Green telle qu'expliquée dans les références [2, 5], on montre que les paramètres pertinents pour le calcul de la température critique sont déterminés par la fonction $\alpha^2F(\omega)$ qui représente le couplage électron-phonon. Cette fonction est définie par l'équation suivante [5]:

$$\alpha^2F(\omega) = \frac{1}{N_F^2} \sum_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} \alpha^2F(\mathbf{k}, \mathbf{k}', \omega) \delta(\varepsilon_{\mathbf{k}} - \varepsilon_F) \delta(\varepsilon_{\mathbf{k}'} - \varepsilon_F), \quad (2.5)$$

$$\alpha^2 F(\mathbf{k}, \mathbf{k}', \omega) = \sum_j N_F |g_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'}^j|^2 \delta(\omega - \omega_{\mathbf{k}-\mathbf{k}', j}), \quad (2.6)$$

$$g_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'}^j = \left(\frac{\hbar}{2M\omega_{\mathbf{k}-\mathbf{k}'}} \right)^{1/2} \langle \mathbf{k} | \hat{\mathbf{e}}_{\mathbf{k}-\mathbf{k}', j} \cdot \nabla V | \mathbf{k}' \rangle, \quad (2.7)$$

où j est l'indice de branche du phonon (ce qui équivaut à la polarisation pour $\mathbf{q} = 0$), g est l'élément de matrice de couplage électron-phonon, $|\mathbf{k}\rangle$ est l'état électronique de vecteur d'onde \mathbf{k} , V est le potentiel électrostatique pour les atomes du cristal et $\hat{\mathbf{e}}$ est le déplacement propre normalisé du phonon. On voit immédiatement qu'une diminution de la fréquence d'un phonon mène à une augmentation de l'élément de matrice de couplage électron-phonon g , qui mène lui-même à une augmentation de la fonction $\alpha^2 F$. Comme le paramètre de couplage électron-phonon dépend de cette fonction de la façon suivante:

$$\lambda = 2 \int_0^\infty d\omega \frac{\alpha^2 F(\omega)}{\omega}, \quad (2.8)$$

on voit que diminuer ω mène à une augmentation de λ . Comme la T_c dépend de façon exponentielle de ce paramètre, un amollissement de phonon par une anomalie de Kohn mène à une augmentation de la température critique. L'article qui suit explore cette idée plus en profondeur dans le $\text{NbC}_{1-x}\text{N}_x$.

Mes travaux ont montré qu'il y a une anomalie de Kohn dans le NbC, ce qui était déjà confirmé par de précédents calculs [69]. En substituant le pseudopotentiel de carbone partiellement à celui de l'azote (soit par un mélange des potentiels, ce qui revient à une théorie de champ moyen, soit par l'ajout d'une charge électronique uniforme de fond), j'ai montré que l'amollissement de phonon devient de plus en plus prononcé au fur et à mesure que la quantité d'électrons augmente. Cet amollissement se traduit par une augmentation des paramètres de couplage électron-phonon jusqu'à la déstabilisation structurale qui apparaît. J'ai développé un modèle théorique simplifié qui illustre comment les paramètres de couplage électron-phonon changent avec la densité d'états au niveau de Fermi (qui correspond au dopage électronique). Ce modèle suppose que le phonon d'un seul vecteur d'onde est influencé par l'anomalie de Kohn.

2.2 Présentation de l'article sur le $\text{NbC}_{1-x}\text{N}_x$

2.2.1 Objectifs

Le but de cet article est de montrer que la proximité de la transition de phase augmente le couplage électron-phonon. En effet, en substituant du carbone par de l'azote dans le carbure NbC (devenant ainsi du $\text{NbC}_{1-x}\text{N}_x$), la phase cubique face-centrée du système devient instable et le système tend à se cristalliser différemment. Cela se traduit par un ramollissement des fréquences des phonons. En calculant le couplage électron-phonon grâce à la théorie des perturbations en DFT (DFPT), j'ai montré que les propriétés de supraconductivité (T_c et λ) telles que prédites par la théorie BCS augmentent lorsque le système approche de l'instabilité.

Les résultats obtenus peuvent être expliqués par un modèle simplifié. En considérant l'ajout ou le retrait d'électron comme un changement à la densité d'états au niveau de Fermi, j'ai montré qu'il est possible de prédire le paramètre de couplage électron-phonon λ à l'aide d'une fonction spectrale $\alpha^2F(\omega)$ ayant deux parties. L'une de ces parties est une constante qui est directement proportionnelle à la densité d'état comme on s'attend pour un supraconducteur standard. L'autre partie plus intéressante tient compte du phonon ramolli par l'anomalie de Kohn. En supposant que la fréquence du phonon devient nulle à la transition de phase (densité d'états critique), le couplage électron-phonon devient de plus en plus important. En fait, le paramètre λ devient infini à la transition de phase de sorte que la théorie BCS habituelle ne peut plus s'appliquer puisqu'elle est basée sur une expansion limitée autour du couplage électron-phonon [134, 151].

2.2.2 Contribution des auteurs

Marvin Cohen, Steven Louie et Michel Côté ont eu l'idée d'étudier ce système. Ils ont contribué à démarrer le projet et ont contribué à l'analyse. Michel Côté a contribué à l'analyse du projet et à l'écriture de l'article. J'ai fait les calculs, l'analyse des données et écrit la majorité de l'article. J'ai fait la plus grande partie de la revue de littérature, Michel ayant fait le reste. Les calculs ont débuté dans le contexte d'un stage d'été en 2007 et ont terminé en 2009 pendant mon doctorat. J'ai également développé le modèle

théorique simplifié qui permet d'expliquer simplement les résultats des calculs DFT à l'aide de nombreuses discussions et réflexions avec Michel Côté.

2.3 Article : Enhanced electron-phonon coupling near the lattice instability of superconducting $\text{NbC}_{1-x}\text{N}_x$ from density-functional calculations.

Simon Blackburn¹, Michel Côté¹, Steven G. Louie², and Marvin L. Cohen²

¹ *Département de physique , Université de Montréal, C. P. 6128 Succursale Centre-ville, Montréal (Québec) H3C 3J7, Canada*

² *Department of Physics, University of California at Berkeley and Materials Sciences Division, Lawrence Berkeley National Laboratory, Berkeley, CA 94720*

Using density-functional theory within the local-density approximation, we study the electron-phonon coupling in $\text{NbC}_{1-x}\text{N}_x$ and NbN crystals in the rocksalt structure. The Fermi surface of these systems exhibits important nesting. The associated Kohn anomaly greatly increases the electron-phonon coupling and induces a structural instability when the electronic density of states reaches a critical value. Our results reproduce the observed rise in T_c from 11.2 to 17.3 K as the nitrogen doping is increased in $\text{NbC}_{1-x}\text{N}_x$. To further understand the contribution of the structural instability to the rise of the superconducting temperature, we develop a model for the Eliashberg spectral function in which the effect of the unstable phonons is set apart. We show that this model together with the McMillan formula can reproduce the increase of T_c near the structural phase transition.

2.3.1 Introduction

The discovery of superconductivity in boron-doped diamond renewed interest in phonon-mediated-type superconductors [49]. Some of these materials like Cs_3C_{60} (Ref. [56]) and MgB_2 (Ref. [110]) are reported with transition temperature T_c up to almost 40 K. In the case of MgB_2 , it has been suggested that the Kohn anomaly is responsible for the enhanced electron-phonon coupling leading to a larger critical temperature T_c [13]. This phenomenon has been argued to raise electron-phonon coupling in copper oxide superconductors [57]. In the case of transition metal carbides, the relatively high T_c is also explained by a Kohn anomaly [111]. The nitride NbN in the rocksalt structure is commonly reported as having the highest T_c among the carbides and nitrides at 17.3 K [155, 165]. From a technological point of view, this material is interesting because of its possible application to induce superconductivity in carbon nanotube junctions [72]. Recent phonon calculations [69] showed that the rocksalt phase of NbN is unstable. It is known from experiment, however, that the rocksalt phase can be stabilized in the alloy $\text{NbC}_{1-x}\text{N}_x$ and in the nitrogen deficient NbN crystal [32]. In the present paper, we present *ab initio* calculations of electron-phonon coupling in $\text{NbC}_{1-x}\text{N}_x$ and in the nitrogen-deficient NbN to establish a parallel between the Kohn anomaly and T_c . We elaborate a model based on the Eliashberg spectral function $\alpha^2F(\omega)$ that explains the enhancement of electron-phonon coupling due to the Kohn anomaly near the structure phase transition.

2.3.2 Method

The calculations reported in the present study were carried out using density functional theory (DFT) within the local density approximation as implemented in the ABINIT code [60]. Norm-conserving Trouiller-Martins pseudopotentials were used to represent the interaction of the valence electrons with the atomic cores. The sampling of the Brillouin zone was done using a $24 \times 24 \times 24$ k grid with a gaussian broadening of the Fermi-Dirac distribution of 5 mhartrees. Wave functions of the electrons are expanded with a plane-wave basis up to an energy of 35 hartrees.

The $\text{NbC}_{1-x}\text{N}_x$ crystal was calculated within the virtual-crystal approximation by simple mixing of the ionic pseudopotentials of carbon and nitrogen atoms [130, 131]. The nitrogen-deficient NbN crystal was simulated by removing x electrons per unit cell from a complete NbN crystal which; we will denote it by NbN^x . A uniform background charge maintains charge neutrality. Phonon spectra and electron-phonon coupling were evaluated within a linear response theory [59, 61] on a $12 \times 12 \times 12$ q -points sublattice.

2.3.3 Results

The calculated density of states (DOS) is reported in Table 2.I. In another study, Isaev et al. published results of *ab initio* calculations for NbC [69]. The main difference between their study and the present one is their use of ultrasoft pseudopotentials with the generalized gradient approximation Perdew-Burke-Ernzerhof functional for the exchange correlation. We also used a denser grid of k -points for integration in the Brillouin zone ($24 \times 24 \times 24$ compared to $18 \times 18 \times 18$) and a denser q -points grid for the phonon calculations ($12 \times 12 \times 12$ compared to $8 \times 8 \times 8$). Our results agree with theirs to the expected precision of this type of approach, given the different parameters used.

The experimental data reported in [155] are in agreement with our results given in Table 2.I. In particular, the reported value of the DOS at the Fermi level, N_F , for NbC is about 0.2 eV^{-1} per atom which correspond to 0.4 eV^{-1} per unit cell, which is within 10% of our calculated value of 0.361 eV^{-1} per unit cell. This agreement is satisfactory considering that the experimental value is obtained through specific heat measurements using the Sommerfeld free-electron model. Furthermore, the λ deduced from experimental data quoted by Toth employs the version of the McMillan formula using the Debye temperature which is extracted again form the specific heat. Hence, a direct quantitative comparison with our results is not possible, but we note that Toth quotes a value of 0.6 for λ whereas we obtain 0.682. Considering the differences mentioned above, this correspondence is acceptable and validates our approach.

Upon inspection of the NbC Fermi surface, we see that it is made of arms lying along the ΓX axis as depicted in Fig. 2.1(a). This topology, which allows important nesting for \mathbf{q} vectors connecting opposite faces of the arms, results in Kohn anomalies. This is

similar to the case of TaC reported by Noffsinger et al. [111]. For $\text{NbC}_{1-x}\text{N}_x$, adding electrons by partially substituting C by N atoms increases the radius of the arms of the Fermi surface which leads to enhanced nesting due to a larger phase space. This change of the Fermi surface shifts the wavevector of the resulting softened phonon towards larger \mathbf{q} . This phenomenon is readily observed in the phonon spectrum along ΓX directions as shown in Fig. 2.2(a) for the longitudinal acoustic branch.

The softening observed in the NbC spectrum, Fig. 2.3(a), is consistent with our analysis of the Fermi surface mentioned above. For $\text{NbC}_{0.5}\text{N}_{0.5}$ and $\text{NbN}^{0.4}$, the softening becomes an instability with imaginary phonon frequencies as illustrated in Fig. 2.3(c) and 2.3(d) respectively. We see from Fig. 2.3(b) that NbN in the rocksalt structure is indeed unstable. We will refer to the density of states at the Fermi level of the structure at which the softening becomes an instability as N_c . The calculated values for this quantity are expected to be lower than the experimental values [32] because we do not take into account anharmonic effects which are known to diminish the softening [163]. The quantity N_c will prove to be fundamental in the elaboration of our theoretical model for the electron-phonon coupling.

Table 2.I reports the values, calculated within linear response theory, for the electron-phonon coupling constant λ , the weighted average of phonon frequencies ω_{\log} [47] and the density of states at the Fermi level N_F . We have used the McMillan formula to estimate T_c , [101]

$$T_c = \frac{\omega_{\log}}{1.20} \exp\left(\frac{-1.04(1 + \lambda)}{\lambda - \mu^*(1 + 0.62\lambda)}\right) \quad (2.9)$$

with $\mu^* = 0.1$ to obtain an agreement between our calculations and the reported T_c of 11.2 K for NbC [162]. It is important to note that this equation is valid for $\lambda \leq 1$. In this context, the reported T_c for $\text{NbN}^{0.5}$ is inaccurate as λ is too large for the McMillan approximation. Note that the McMillan formula can be used with different definition of the prefactor $\langle\omega\rangle$. We used the definition of $\omega_{\log} = \exp\langle\ln\omega\rangle$ because it gives a better agreement between calculations and experiments [4] but it has little effect on the model elaborated below. For $\text{NbC}_{1-x}\text{N}_x$, the rise of T_c with the increase of the nitrogen concentration obtained in our calculations reproduce the experimental data [155]. The

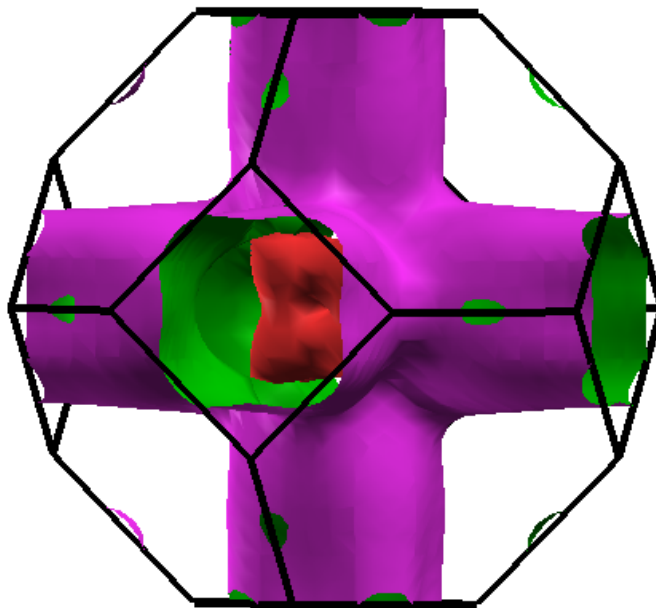


Figure 2.1: (color online). Fermi surface for NbC rendered by XCrysDen [79]. The cylinders exhibit important nesting for \mathbf{k} in the ΓX direction. Substituting carbon by nitrogen increases the radius of the cylinders.

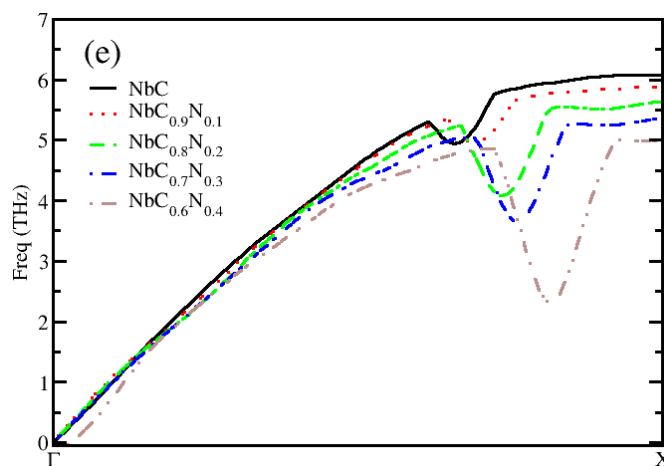


Figure 2.2: (color online). Phonon dispersion along the ΓX direction for various concentrations of nitrogen. The evolution of the Kohn anomaly is clearly seen. The softening becomes more important with increasing number of electrons and is also shifted toward X.

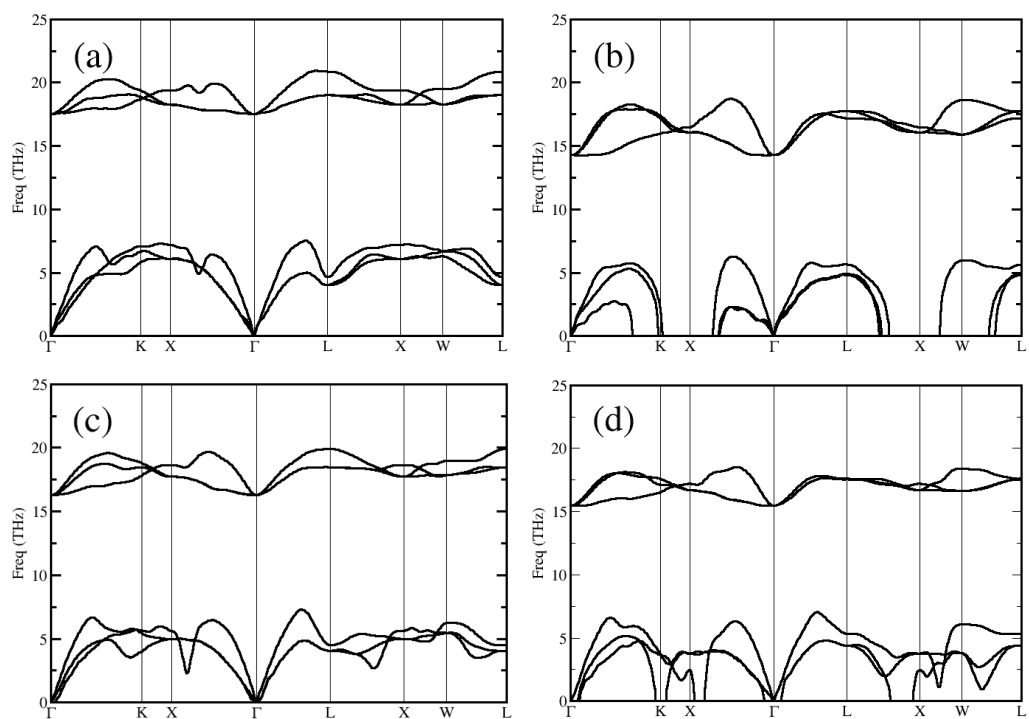


Figure 2.3: (color online). Phonon band structure for (a) NbC, (b) NbN, (c) NbC_{0.6}N_{0.4}, (d) unstable NbN^{0.4}.

Tableau 2.I: Density of states at the Fermi level, N_F , and results of linear response theory calculations for the electron-phonon coupling in $\text{NbC}_{1-x}\text{N}_x$ and in nitrogen-deficient NbN. The total electron-phonon coupling constant λ and the contribution of the acoustic branches, λ_{ac} , are reported separately. The weighted average of the phonon frequency, ω_{log} , is needed to compute the transition temperature T_c using the McMillan formula (2.9). The parameter μ^* is set to 0.1 in order to fit the NbC T_c to its experimental value of 11.2 K (Ref. [162]). The experimental values of T_c reported are taken from [155].

x	N_F (states $\text{eV}^{-1} \text{ cell}^{-1}$)	λ	λ_{ac}	ω_{log} (K)	T_c (K)	Experimental T_c (K)
$\text{NbC}_{1-x}\text{N}_x$						
0	0.361	0.682	0.533	345	11.2	11.2
0.1	0.373	0.763	0.607	327	14.3	12.5
0.2	0.378	0.864	0.706	301	17.4	13.8
0.3	0.388	0.967	0.805	281	20.1	15.0
0.4	0.405	1.108	0.943	260	23.1	16.2
NbN^x						
1.0	0.360	0.516	0.367	373	7.1	11.2
0.9	0.375	0.624	0.462	348	8.9	12.5
0.8	0.383	0.666	0.521	321	9.8	13.8
0.7	0.398	0.818	0.661	297	14.6	15.0
0.6	0.414	0.984	0.832	255	17.3	16.2
0.5	0.420	1.943	1.782	145	20.4	17.5

increase in the theoretical values is larger than the experimental one but the agreement is satisfactory considering the approximations involved in the McMillan equation. For NbN, the only experimental T_c reported is 17.3 K. [155, 165] According to our study, NbN in the rocksalt phase is only stable when the system is charged. We suspect that the experimental system is nonstoichiometric with deficient nitrogen. Therefore, it is appropriate to compare the experimental value with our NbN calculations near the structural instability. We see from Table 2.I that we obtained a value of 20.4 K for a charge of 0.5 electrons per unit cell, which compares well with the experimental value.

2.3.4 Discussion

The coupling constant λ can be separated into two contributions, one for the optical modes and the other for the acoustic modes denoted λ_{ac} . The values of λ_{ac} are reported in Table 2.I together with λ . We can see that the variation of λ as the density of states increases comes mainly from the change of λ_{ac} while the optical part contributes only a constant independent of N_F . This is consistent with the hypothesis that the enhancement of the Kohn anomaly dominates the evolution in the electron-phonon coupling. Following this idea, we propose a simple model to express λ and T_c as functions of N_F .

The values of λ and ω_{log} can be extracted from the Eliashberg spectral function $\alpha^2F(\omega)$ [2]. This function is defined as [5]

$$\begin{aligned}\alpha^2F(\omega) &= \frac{1}{N_F^2} \sum_{kk'} \alpha^2F(k, k', \omega) \delta(\varepsilon_k - \varepsilon_F) \delta(\varepsilon'_k - \varepsilon_F) \quad (2.10) \\ \alpha^2F(k, k', \omega) &= \sum_j N_F |g_{kk'}^j|^2 \delta(\omega - \omega_{\mathbf{k}-\mathbf{k}',j}) \\ g_{kk'}^j &= (\hbar/2M\omega_{\mathbf{k}-\mathbf{k}',j})^{1/2} \langle k | \hat{\varepsilon}_{\mathbf{k}-\mathbf{k}',j} \cdot \nabla V | k' \rangle\end{aligned}$$

where $\hat{\varepsilon}_{\mathbf{q},j}$ is the normalized atomic displacement for a phonon. The sum over j is over the different phonon branches. Since g is inversely proportional to $\sqrt{\omega}$, the amplitude of the movement of the atoms is enhanced near the structural phase transition where ω becomes small for a soft mode, resulting in a stronger coupling. With all this in mind, we can represent the $\alpha^2F(\omega)$ function by setting apart the contribution of the softened mode at frequency ω' :

$$\alpha^2F(\omega) = N_F f_0(\omega) + \frac{|M|^2 N_F}{\omega'} \delta(\omega - \omega'), \quad (2.11)$$

where $|M|^2$ represents an effective coupling matrix element of the relevant soft modes. From Green's function theory of electron-phonon coupling [134], the renormalized phonon frequencies can be expressed in terms of the electron polarization, $\Pi(\omega, q)$ as

$$\omega'^2 = \omega_0^2 (1 + \Pi(\omega, q)g^2) \quad (2.12)$$

where g is the coupling and ω_0 is the bare phonon frequency. Since the electron polarization is proportional to $-N_F$, the renormalized phonon frequency of the form $\omega' = \omega_0 \sqrt{1 - N_F/N_c}$ is used to describe the evolution of the softened phonon, where N_c is the critical density of states at which the structure becomes unstable.

The function $f_0(\omega)$ is independent of N_F and represents the contribution from all the phonons that are not affected by the Kohn anomaly. Using (2.11), we obtain an expression for λ :

$$\lambda = 2 \int d\omega \frac{\alpha^2 F(\omega)}{\omega} = V_0 N_F + \frac{2|M|^2 N_F}{\omega'^2} \quad (2.13)$$

where $V_0 = 2 \int d\omega f_0(\omega) \omega^{-1}$ is a material dependent parameter. This also gives a form for ω_{log}

$$\omega_{\text{log}} = \exp \left[\frac{2}{\lambda} \left(C N_F + \frac{|M|^2 N_F}{\omega'^2} \ln \omega' \right) \right] \quad (2.14)$$

where $C = \int d\omega f_0(\omega) \ln(\omega) \omega^{-1}$ is a another parameter. Although this is a simple model for the Eliashberg spectral function, it allows a qualitative description of the effect of the soft phonon on the T_c . A possible improvement of the model would be to use a localized function in the second term of (2.11) to represent the phonon softening. For example, we could use a Gaussian function to represent the softening which will allow a better description of the phonons affected. In order to simplify the model, a δ function is used.

We can express $\lambda(N_F)$ by using only three parameters, $|M|^2 \omega_0^{-2}$, N_c and V_0 . Our calculations of the phonon spectra yield an approximate value of N_c . We used a fit for the other parameters which are reported in Table 2.II. Results for these parameters for the case of $\text{NbC}_{1-x}\text{N}_x$ and the charged NbN are similar.

The model for $\lambda(N_F)$ and the computed values are shown in Fig. 2.4. To compute T_c using the McMillan formula (2.9), the bare phonon frequency is needed in order to determine ω_{log} . Based on Fig. 2.2(a), the renormalized frequency for the soft phonon is estimated at 20 meV for NbC. Hence, the bare frequency is estimated by $\omega_0 = \omega' (1 - N_F/N_c)^{-1/2} \approx 60$ meV. This gives an expression for $T_c(N_F)$ which is plotted along with the calculated values in Fig. 2.5. Our model predicts an increase in T_c as N_F increases and a sharp fall when $N_F \approx N_c$. However, this feature appears in the region where λ is very large. It is known that the McMillan equation is not adequate if $\lambda \geq 2$.

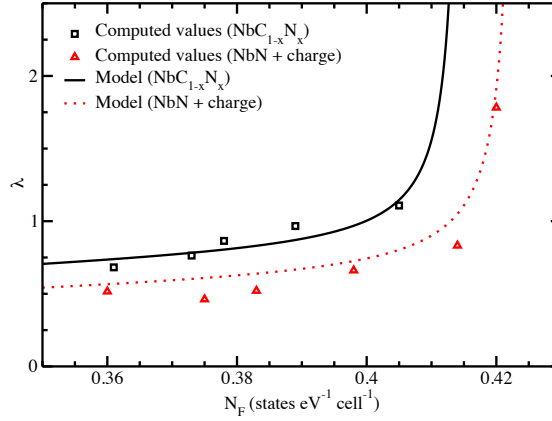


Figure 2.4: (color online). Fit solutions for $\lambda(N_F)$ based on (2.13) for mixed pseudopotential method (black curve) and for a uniform background charge (red dotted curve). Parameters are fitted to the computed values and are reported in Table 2.II.

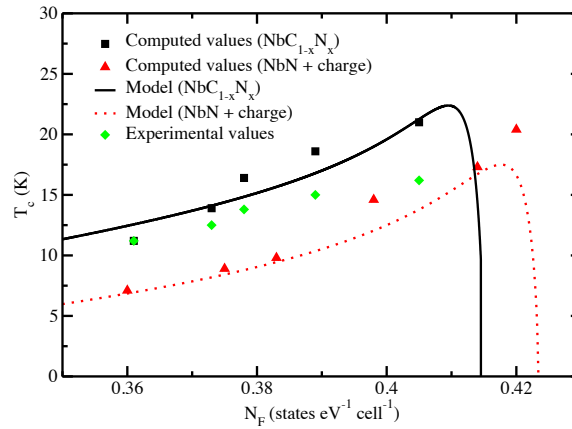


Figure 2.5: (color online). Best fit solutions for $T_c(N_F)$ based on the McMillan equation (2.9). The ω_{\log} term was computed using (2.14). μ^* was fixed at 0.1 in order to get agreement between our results and the experimental T_c for NbC [162]. T_c falls rapidly to zero near the critical DOS which is the onset of the structural phase transition. This is due to the inadequacy of the McMillan formula when $\lambda \geq 2$. The experimental values of T_c reported on this figure are taken from Ref. [155] assuming that the relation between nitrogen concentration and the calculated DOS with alchemical pseudopotential is adequate.

In a recent work [107], lower and upper bounds for T_c have been derived:

$$f(\lambda \langle \omega^2 \rangle / \omega_{\max}^2, \mu^*) \omega_{\max} \leq T_c \leq f(\lambda, \mu^*) \sqrt{\langle \omega^2 \rangle} \quad (2.15)$$

where

$$f(\lambda, \mu^*) = 0.69 \exp\left(-\frac{1+\lambda}{\lambda-\mu^*}\right) \sqrt{\frac{1+0.52\lambda}{1+5.6\mu^*}} \quad (2.16)$$

is an empirically smooth function that interpolates between the weak-coupling limit for $T_c \propto \exp(-1/\lambda)$ and the strong-coupling one $T_c \propto \sqrt{\lambda}$.

When used in our model, these bounds do not fall to zero at $N_F \approx N_c$ where $\lambda \rightarrow \infty$. Using the correct limit of T_c for large λ [4]:

$$T_c \sim \sqrt{\lambda} \omega_{ph} \quad (2.17)$$

where ω_{ph} is the average of phonon frequencies which can be taken to be ω_{\log} . Near the phase transition, only the contribution of the soft frequency is important. Hence, if $N_F \approx N_c$, according to (2.13) and (2.14), we find that $\lambda \sim \omega'^{-2}$ and $\omega_{\log} \sim \omega'$ so that (2.17) gives $T_c \sim \sqrt{2|M|^2 N_c}$ which is indeed not zero.

2.3.5 Conclusion

In conclusion, we have presented *ab initio* pseudopotential DFT results on $\text{NbC}_{1-x}\text{N}_x$ based on the virtual crystal approximation. We showed that the Kohn anomaly leads to an enhanced electron-phonon coupling. These results can be modeled by singling out the softening contribution to the Eliashberg spectral function.

This work was supported by grants from NSERC and FQRNT and by the NSF under Grant No. DMR07-05941 and the U.S. DOE under Contract No. DE-AC02-05CH11231. The computational resources were provided by the Réseau québécois de calcul haute performance (RQCHP). We are grateful to Yann Pouillon for helpful and valuable technical support with the build system of ABINIT.

Tableau 2.II: Fit solution for the parameters in (2.13) and (2.14). Contribution of the normal phonons to the electron-phonon coupling are represented by V_0 . The softened frequency is taken into account by $|M|^2$, which is the coupling matrix element and by ω_0 , the bare frequency for these phonons. The critical density of states N_c indicates the occurrence of the structural phase transition. The parameter C is obtained by inverting (2.14) and by using the values reported in Table 2.I.

	NbC _{1-x} N _x	NbN ^x
$2 M ^2\omega_0^{-2}$ (eV cell)	0.023	0.025
N_c (states eV ⁻¹ cell ⁻¹)	0.414	0.424
V_0 (eV cell)	1.87	1.41
C (eV cell log(eV))	-3.38	-2.43

CHAPITRE 3

FERMIOLOGIE DANS LES PNICTURES DE FER

Mes travaux sur le YbCoIn_5 et le CeCoIn_5 sont publiés dans la revue *Physical Review B* [127]. Un article sur mes travaux sur le LaFe_2P_2 est en préparation. Les deux articles sont des collaborations avec le groupe d'Andrea Bianchi qui a effectué des mesures d'oscillations quantiques sous des champs magnétiques intenses pour le LaFe_2P_2 et plusieurs échantillons de $\text{Yb}_{1-x}\text{Ce}_x\text{CoIn}_5$. Mes calculs expliquent les résultats expérimentaux tout en justifiant pourquoi la supraconductivité n'apparaît pas dans le LaFe_2P_2 . J'ai présenté les résultats pour le LaFe_2P_2 à la rencontre annuelle *March Meeting* de l'*American Physical Society* à Portland en 2010 ainsi qu'à l'ABINIT Workshop à Han-sur-Lesse (Belgique) en 2011. Ceux du YbCoIn_5 ont été présentés à la rencontre annuelle *March Meeting* de l'*American Physical Society* à Dallas en 2011 ainsi qu'à l'ABINIT Workshop à Han-sur-Lesse en 2011.

3.1 Mise en contexte

Dans le chapitre précédent, j'ai expliqué comment l'emboîtement de la surface de Fermi permet d'accentuer la supraconductivité dans le carbure de niobium. Dans les pnictures de fer, l'emboîtement des cylindres constituant la surface de Fermi se manifeste différemment dans certains matériaux, notamment par l'apparition d'un ordre magnétique à longue portée [67, 112].

La supraconductivité dans les pnictures de fer a été découverte dans le $\text{LaO}_{1-x}\text{F}_x\text{FeAs}$ en 2008 [71]. La résistivité électrique en fonction de la température est illustrée à la figure 3.1. D'autres matériaux semblables ont montré de la supraconductivité lorsqu'ils sont dopés : le BaFe_2As_2 [133], le LiFeAs [160] et le FeSe [66]. Les diagrammes de phase du $\text{BaFe}_{2-x}\text{Co}_x\text{As}_2$ et du $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$ sont illustrés à la figure 3.2. La phase supraconductivité existe près (en terme de dopage) d'une phase magnétique qui peut s'expliquer par l'emboîtement important de la surface de Fermi. Le diagramme de

phase pour l'ensemble des pnictures de fer est similaire.

Ces matériaux possèdent une structure cristalline tétragonale. Le BaFe_2As_2 possède une structure tétragonale à corps centré à cause de l'atome de baryum. Sa structure est montrée à la figure 3.3. Mes travaux ont porté sur le LaFe_2P_2 qui possède la même structure. Le baryum est remplacé par du lanthane, un atome possédant un électron de plus. Le changement dans la structure électronique est explorée dans l'article. Le phosphore est dans la même famille atomique que l'arsenic de sorte que cette substitution ne modifie pas significativement la structure électronique du système.

La structure cristalline dans les pnictures de fer est de sorte que les atomes d'arsenic (ou de phosphore dans ce cas) forment un environnement tétraédrique autour du fer (groupe de symétries T_d). En supposant que le fer est dans une configuration électronique Fe^{2+} (ce qui assure un bilan de charge correct), on trouve que 2 électrons sont au niveau de Fermi et sont distribués parmi trois orbitales d du fer (les 3 états de la représentation irréductible T_2 du groupe T_d soient les orbitales d_{xy} , d_{xz} et d_{yz} si on prend l'axe z dans la direction du grand axe cristallin c et les axes x et y comme étant dans la direction des liens Fe-Fe). Le cristal est donc dans un état métallique avec plusieurs bandes croisant le niveau de Fermi.

Les calculs DFT sur le LaOFeAs [144], une structure tétragonale, prédisent que la surface de Fermi pour ce matériau est constituée de deux cylindres le long de l'axe z : un au centre de la zone de Brillouin et l'autre au coin. Le résultat est similaire pour le BaFe_2As_2 est différente bien que la zone de Brillouin soit différente puisque la structure est tétragonale corps centré. Cette surface est illustrée à la figure 3.4(b). Des expériences ARPES (ce type d'expérience est expliqué sommairement à la section 4.1) confirment ce résultat [92]. Ces résultats sont illustrés à la figure 3.4(a)

Comme les deux cylindres sont reliés par un vecteur d'onde $\mathbf{q} = (1/2, 1/2, 0)$ (en unité de $2\pi/a$), on s'attend à voir l'effet de l'emboîtement devenir important s'ils ont une taille commensurable. Un mécanisme d'appariement électronique basé sur cet argument est avancé par plusieurs auteurs : le modèle s_{\pm} [98, 99]. En bref, ce modèle montre qu'il est possible d'obtenir un état supraconducteur grâce à un potentiel répulsif à la condition d'avoir deux bandes croisant le niveau de Fermi reliées par un vecteur d'onde fini. Ce

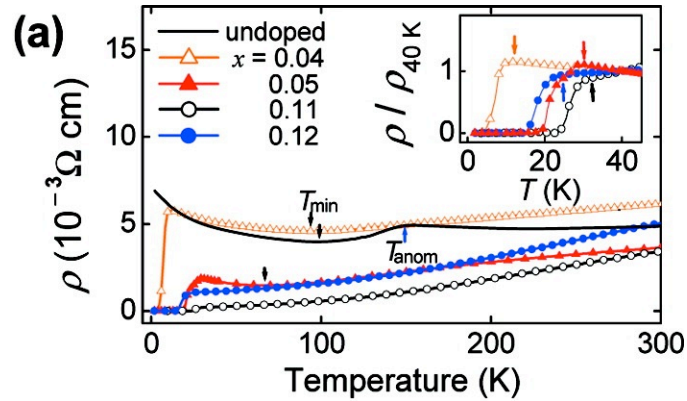


Figure 3.1: Résistivité électrique en fonction de la température du $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ pour différentes valeurs de dopage x (figure tirée de [71]). La transition de phase vers l'état supraconducteur est mise en évidence dans la figure en encart. Le point T_{anom} dénote la température critique pour une transition structurale de l'état tétragonal $P4/nmm$ à haute température à l'état orthorhombique $Cmma$ à basse température.

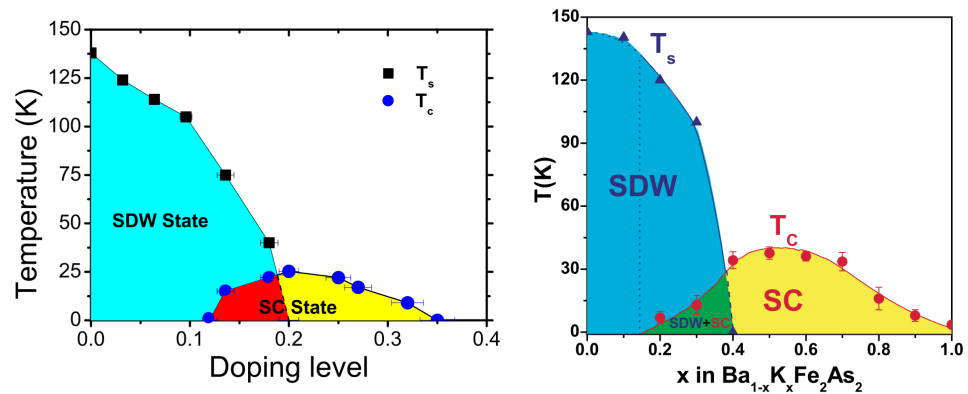


Figure 3.2: Diagramme de phase du $\text{BaFe}_{2-x}\text{Co}_x\text{As}_2$ à gauche et du $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$ à droite (figures tirées de [30, 161] respectivement). Les diagrammes de phase sont très similaires même si le dopage est direct dans le premier cas contrairement au second. À basse température et faible dopage, l'état supraconducteur (SC) et l'ordre magnétique (SDW) coexistent, ce qui n'est pas le cas dans un supraconducteur standard comme le mercure ou même dans les cuprates. Les points nommés T_c représentent la température critique de transition vers l'état supraconducteur et T_s est la température où l'ordre magnétique s'établit.

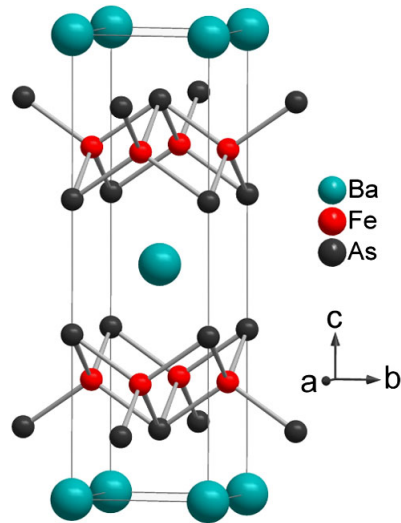


Figure 3.3: Structure cristalline du BaFe_2As_2 (figure tirée de [133]). La structure est tétragonale corps centré à cause des atomes de baryum. Les atomes d'arsenic créent un environnement tétraédrique T_d autour des atomes de fer. Le LaFe_2P_2 possède la même structure (le La remplace le Ba et le P remplace l'As).

modèle est expliqué en annexe I.1.3. Autrement dit, les deux cylindres commensurables sont une explication possible à l'état supraconducteur dans les pnictures de fer. Ceci permet également d'expliquer l'effet du dopage sur la phase supraconductrice. En effet, le dopage modifie différemment la taille de deux cylindres de sorte qu'il existe un dopage optimal où les deux cylindres ont exactement la même taille. Lorsqu'on s'éloigne de cette valeur, les tailles diffèrent et la phase supraconductrice est déstabilisée.

Dans mon article sur le LaFe_2P_2 , je montre que l'ajout d'un électron dans la structure de bandes (par la substitution du Ba par du La) détruit le cylindre centré à Γ . Cela explique l'élimination de la phase supraconductrice. Pour valider ce résultat, je compare la surface de Fermi obtenue par la DFT avec les données expérimentales de l'effet de Haas-van Alphen (dHvA). Cet effet est la présence d'oscillations dans l'aimantation d'un système en fonction du champ magnétique appliqué [140].

Cet effet s'explique par la théorie semi-classique. En présence d'un champ magnétique, les électrons vont se déplacer sur la surface de Fermi dans un plan perpendiculaire

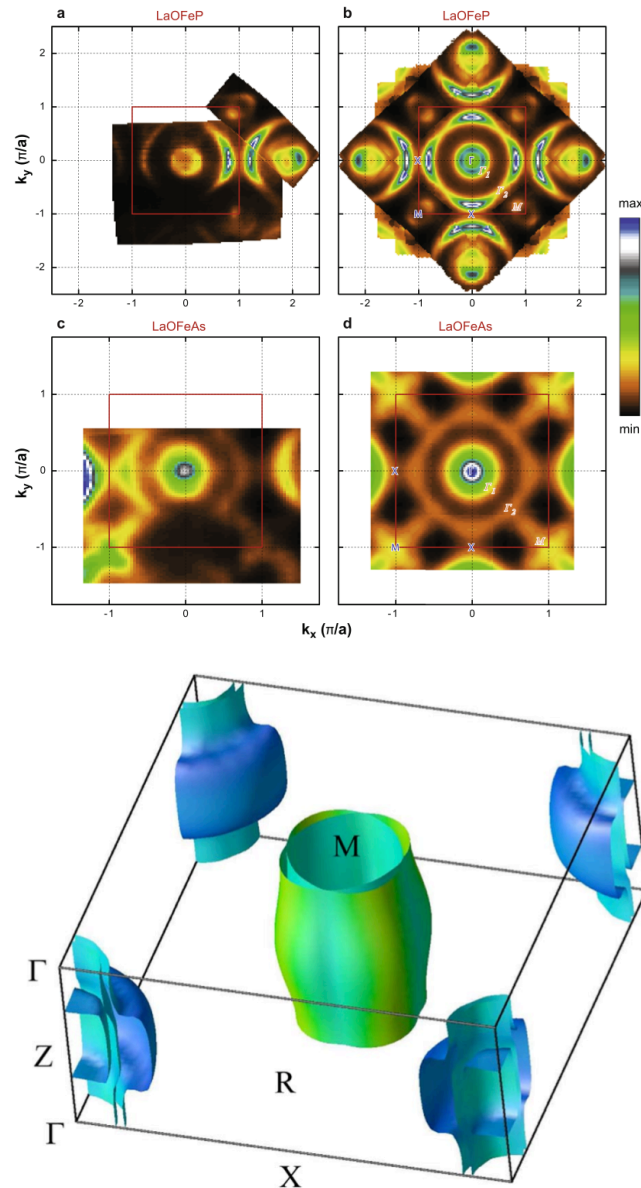


Figure 3.4: En haut : résultats de mesures ARPES sur le LaOFeAs (c et d) et sur le matériau similaire LaFePO (a et b) (figure tirée de [92]). Les graphiques du haut sont des résultats bruts tandis que ceux à droite sont une combinaison de ceux de gauche respectant les symétries du cristal. Le code de couleur représente l'intensité du signal intégrée sur une plage de 15 meV autour du niveau de Fermi E_F . Un signal intense indique la surface de Fermi. En bas : surface de Fermi déterminée par des calculs DFT dans le LaOFeAs. Cette figure illustre la surface de Fermi du LaOFeAs obtenue par calcul DFT avec la fonctionnelle LDA (figure tirée de [144]). Le point $\Gamma = (0, 0, 0)$ est situé au coin de la zone. Les couleurs de cette dernière surface indiquent la vitesse des électrons $|\frac{1}{\hbar}\nabla_{\mathbf{k}}\epsilon_{\mathbf{k}}|$.

au champ magnétique appliqué B . La quantification de Bohr-Sommerfeld donne

$$2\pi(j + \nu) = \oint d\mathbf{Q} \cdot \mathbf{P}, \quad (3.1)$$

où j est un entier, ν est l'indice de Maslov ($1/2$ en général), \mathbf{Q} est le vecteur position \mathbf{r} et \mathbf{P} est le moment conjugué [95]. À cause du champ magnétique, ce terme est $\mathbf{P} = \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{\mathbf{r}}} = \mathbf{p} + \frac{e\mathbf{A}}{c}$ où \mathcal{L} est le Lagrangien et \mathbf{A} est le potentiel vecteur du champ magnétique appliqué. En substituant les valeurs de \mathbf{Q} et \mathbf{P} dans cette équation pour une orbite fermée (c'est-à-dire que l'électron revient à sa position initiale après un certain temps), on obtient que

$$2\pi j = \Gamma + A \frac{\hbar c}{eB}, \quad (3.2)$$

où Γ est une constante et A est l'aire de l'orbite parcourue. Ainsi, pour deux orbites successives avec des champs appliqués de $B(j+1)$ et $B(j)$, on trouve

$$2\pi = A \frac{\hbar c}{e} \left(\frac{1}{B(j+1)} - \frac{1}{B(j)} \right) = A \frac{\hbar c}{e} \Delta \frac{1}{B}, \quad (3.3)$$

$$F \equiv \frac{1}{\Delta \frac{1}{B}} = \frac{\hbar c}{2\pi e} A, \quad (3.4)$$

où F est la fréquence d'oscillations quantiques qui se mesurent dans l'aimantation entre autre. Comme cette valeur est directement proportionnelle à l'aire de l'orbite parcourue, elle donne une mesure de la taille de la surface de Fermi dans un plan perpendiculaire au champ magnétique. En déplaçant l'origine de celui-ci, différentes valeurs de fréquences possibles sont calculées. Seules les valeurs extrémales pourront être mesurées. En effet, la densité d'états est plus grande pour une aire extrémale que pour le reste. Le signal est donc plus intense et peut être mesuré expérimentalement. En tournant le cristal, on peut obtenir cette information pour plusieurs directions facilement.

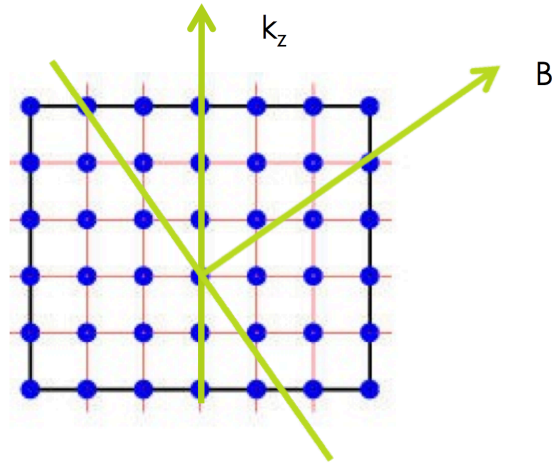


Figure 3.5: Le calcul DFT habituel donne les énergies sur une grille de point \mathbf{k} dans l'espace réciproque. Pour déterminer les fréquences des oscillations quantiques, il faut prendre une coupe de la surface de Fermi dans une direction normale au champ magnétique appliqué B . Cette coupe ne tombe pas nécessairement sur la grille calculée. Afin d'éviter de refaire un calcul complet, une méthode d'interpolation est nécessaire.

3.2 Méthode MLWF

La surface de Fermi calculée de façon *ab initio* contient, en principe, toute l'information nécessaire pour comparer avec les fréquences dHvA obtenues par l'expérience. Cependant, la DFT donne les énergies propres $\varepsilon_{n\mathbf{k}}$ sur une grille de points \mathbf{k} dans la zone de Brillouin. Comme il faut prendre une coupe de la surface de Fermi (normale à la direction du champ magnétique appliquée), ces points ne sont pas nécessairement adaptés à ce calcul. Cette idée est illustrée à la figure 3.5. Pour obtenir les énergies propres sur ce plan, il faut une méthode d'interpolation des données. Refaire le calcul n'est pas pratique, car un calcul DFT exige beaucoup de ressources numériques. De plus, pour bien calculer l'aire d'une orbite, il faut une grille de points beaucoup plus dense que nécessaire pour obtenir un état fondamental adéquatement convergé en DFT. Les fonctions de Wannier maximale­ment localisées (MLWF) est une méthode d'interpolation de données efficaces et qui demande peu de ressources numériques [97, 147].

3.2.1 Les fonctions de Wannier maximales localisées

Les états propres d'un Hamiltonien périodique peuvent toujours s'écrire

$$\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}), \quad (3.5)$$

où $u_{n\mathbf{k}}$ est une fonction périodique dans l'espace de sorte que $u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ pour \mathbf{R} un vecteur du réseau. Cette fonction $u_{n\mathbf{k}}$ est la partie périodique d'une fonction de Bloch. Une fonction de Wannier w_i est une transformée de Fourier d'une fonction de Bloch c'est-à-dire

$$w_n(\mathbf{r} - \mathbf{R}) = \frac{V_{cell}}{(2\pi)^3} \int_{BZ} d\mathbf{k} e^{i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{r}-\mathbf{R})} u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (3.6)$$

où V_{cell} est le volume de la cellule unitaire, BZ signifie que l'intégrale se fait dans la première zone de Brillouin. Il est cependant possible de généraliser cette définition en permettant aux fonctions de Bloch de différentes bandes de se mélanger

$$|u_{n\mathbf{k}}^{(W)}\rangle = \sum_m U_{mn}^{(\mathbf{k})} |u_{m\mathbf{k}}\rangle, \quad (3.7)$$

où $u_{n\mathbf{k}}^{(W)}$ est utilisée dans (3.6) pour obtenir une fonction de Wannier généralisée et $U^{(\mathbf{k})}$ est une matrice unitaire. On obtient les fonctions de Wannier maximales localisées lorsque les matrices U sont choisies de sorte que l'étendue spatiale des fonctions, Ω , est minimale, soit

$$\Omega = \sum_n \sum_{\mathbf{k}} \langle u_{n\mathbf{k}} | r^2 | u_{n\mathbf{k}} \rangle - |\langle u_{n\mathbf{k}} | \mathbf{r} | u_{n\mathbf{k}} \rangle|^2. \quad (3.8)$$

En utilisant ces matrices, on fait un changement de base pour l'Hamiltonien:

$$H^{(W)}(\mathbf{k}) = \left(U^{(\mathbf{k})} \right)^\dagger H(\mathbf{k}) U^{(\mathbf{k})}, \quad (3.9)$$

où $H(\mathbf{k})_{mn} = \varepsilon_{n\mathbf{k}} \delta_{mn}$ est l'Hamiltonien diagonal (dans la base des fonctions originales). Grâce à une transformée de Fourier, on obtient l'Hamiltonien dans l'espace réel $H^{(W)}(\mathbf{R})$. Il est possible d'obtenir l'Hamiltonien sur un point arbitraire de la zone de Brillouin, noté \mathbf{q} , qui n'est pas nécessairement sur la grille de points \mathbf{k} initiale en inversant la transfor-

mée de Fourier, soit

$$H(\mathbf{q}) = \sum_{\mathbf{R}} e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{R}} H^{(W)}(\mathbf{R}). \quad (3.10)$$

Les énergies propres au vecteur d'onde \mathbf{q} sont les valeurs propres de $H(\mathbf{q})$. Comme les fonctions de Wannier sont localisées dans l'espace, la somme dans cette dernière expression converge rapidement. L'erreur en interpolant est donc minime. Il est donc possible, en utilisant l'information sur une grille de points \mathbf{k} peu dense d'obtenir l'information précise sur l'énergie des états à un point \mathbf{q} qui n'est pas sur la grille initiale. Cette méthode permet donc de calculer efficacement les énergies propres. Le programme Wannier90 [106] est utilisé après un calcul d'ABINIT pour calculer ces fonctions et l'Hamiltonien dans l'espace réel $H(\mathbf{R})$.

3.2.2 Application pour les oscillations quantiques

Déterminer quelles fréquences de Haas-van Alphen peuvent être mesurées sur une surface de Fermi donnée revient à trouver toutes les orbites fermées possibles sur celle-ci. Dans le cas qui nous intéresse, le champ magnétique part de la direction [001] (donc aligné sur l'axe c) et va jusqu'à la direction [100], l'axe x dans la structure tétragonale. Expérimentalement, le cristal était tourné graduellement pour mesurer toutes les directions. De façon théorique, le champ magnétique peut être dans n'importe quelle direction. Il existe cependant des angles précis plus utiles permettant d'utiliser une grille finie avec des conditions aux limites périodiques. Il est donc possible de déterminer toutes les orbites. Pour une structure tétragonale corps centrée comme le LaFe_2P_2 , les angles «magiques» sont déterminées par la règle

$$\tan \theta_{mn} = \frac{a m}{c n}, \quad (3.11)$$

où θ_{mn} est l'angle mesuré depuis l'axe x (donc $\theta = 0$ correspond à la direction [100] et $\theta = \pi/2$ correspond à [001]), a et c sont les paramètres de maille du cristal, m et n sont deux entiers relativement premiers. Le plan a les dimensions de $2\pi/a$ par $\sqrt{(n2\pi/a)^2 + (m2\pi/c)^2}$.

Le calcul des fréquences procède donc en 5 étapes.

1. Pour les angles magiques, calculer les énergies propres sur un plan perpendiculaire au champ magnétique ayant les dimensions nécessaires pour avoir des conditions aux limites périodiques.
2. Trouver toutes les orbites fermées possibles sur ce plan et calculer leur aire.
3. Déplacer le plan dans la direction du champ magnétique et répéter les étapes 1 et 2.
4. Déterminer les extrema.
5. À partir de la position des orbites extrémales, refaire le calcul des énergies et des aires d'orbite sur une grille plus fine à un angle arbitraire (près des angles magiques).

La dernière étape est nécessaire pour obtenir une précision adéquate sur les fréquences calculées. Cela permet de suivre une seule orbite plutôt que de suivre l'ensemble. Pour un cristal de cuivre dans la phase FCC, les résultats obtenus sont illustrés à la figure 3.6. En déplaçant le plan, on remarque que certaines orbites disparaissent. En réalité, l'orbite s'ouvre et ne contribue plus aux oscillations quantiques. Les fréquences obtenues sont de 57,96 kT pour l'orbite illustrée en vert dans la figure 3.6(a) et de 2,37 kT pour celle en bleu. Le rapport entre ces deux fréquences est de 24,4 tandis que l'expérience rapporte une valeur de 27 [11].

Le calcul de la masse effective peut également être fait pour une orbite donnée. Expérimentalement, il faut changer la température et regarder comment les oscillations quantiques sont modifiées. De façon théorique, il suffit de calculer comment l'aire d'une orbite varie en fonction du niveau de Fermi. En effet, si on suppose une relation de dispersion quadratique avec une masse effective m^* , alors

$$\varepsilon(\mathbf{k}) = \frac{\hbar^2}{2m^*} k^2. \quad (3.12)$$

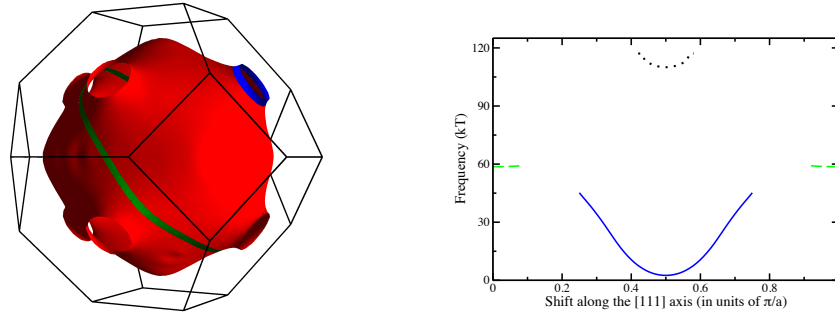


Figure 3.6: À gauche, la surface de Fermi du cuivre avec les orbites extrémales pour l'effet de Haas-van Alphen en bleu et vert pour un champ magnétique dans la direction [111]. À droite, la fréquence obtenue pour l'effet dHvA en fonction de la position de l'origine du plan utilisé pour la coupe de la surface de Fermi. La courbe en noir n'est pas illustrée sur la surface de Fermi parce qu'elle sort de la première zone de Brillouin.

La fréquence d'oscillation dHvA est reliée à l'aire de l'orbite extrémale $A = \pi k_F^2$. On a donc que $A = \frac{2\pi m^*}{\hbar^2} \varepsilon_F$ donc

$$m^* = \frac{\hbar^2}{2\pi} \frac{dA}{d\varepsilon_F} \quad (3.13)$$

ce qui permet de calculer facilement la masse effective d'une orbite une fois que sa fréquence est calculée.

3.3 Présentation de l'article sur le LaFe_2P_2

3.3.1 Objectifs

Dans cet article, on présente des données expérimentales complétées par des calculs DFT. Les données expérimentales montrent une masse effective des électrons plus grande que pour des électrons libres. Cela indique normalement une corrélation importante. Cependant, les calculs DFT reproduisent bien la surface de Fermi sondée expérimentalement par l'effet de Haas-van Alphen pour le LaFe_2P_2 . Cette surface est constituée d'un cylindre au coin de la zone et d'un beigne au centre de la zone plutôt qu'un cylindre. Cette surface explique pourquoi le système ne devient pas supraconducteur comme le BaFe_2As_2 si le modèle s_{\pm} est valide.

3.3.2 Contribution des auteurs

Jochen Wosnitza et Andrea Bianchi ont rédigé les sections de l'article traitant des expériences. Ils étaient responsables des expériences. Michel Côté a contribué à l'analyse du projet et à l'écriture de l'article. J'ai fait les calculs, l'analyse des données et écrit la partie théorique de l'article. Pour faire le calcul, j'ai dû créer de nouveaux pseudopotentiels PAW. J'ai également élaboré un code qui permet de calculer les fréquences d'oscillations quantiques à partir de l'Hamiltonien dans l'espace réel $H(\mathbf{R})$ obtenu à partir de Wannier90 [106].

3.4 Article : Fermi-surface topology of the iron pnictide LaFe_2P_2

S. Blackburn¹, B. Prévost¹, M. Bartkowiak², O. Ignatchik², A. Polyakov², M. Côté¹, G. Seyfarth¹, C. Capan³, Z. Fisk³, R. G. Goodrich⁴, I. Sheikin⁵, A. D. Bianchi¹ and J. Wosnitza²

¹ *Département de physique and RQMP, Université de Montréal, Montréal (Québec) H3C 3J7, Canada*

² *Hochfeld-Magnetlabor Dresden (HLD), Helmholtz-Zentrum Dresden-Rossendorf and TU Dresden, D-01314 Dresden, Germany*

³ *Department of Physics and Astronomy, University of California Irvine, Irvine, California 92697, USA*

⁴ *Department of Physics, George Washington University, Washington, DC 20052, USA*

⁵ *Laboratoire National des Champs Magnétiques Intenses (LNCMI), CNRS, UJF, 38042 Grenoble, France*

We report on a comprehensive de Haas–van Alphen (dHvA) study of the non-superconducting iron pnictide LaFe_2P_2 . The experimentally observed angular-dependent dHvA frequencies and effective masses. can be very well explained by our band-structure calculations by using density functional theory with generalized gradient approximation and including a Hubbard U .

The very unique Fermi-surface topology of many iron-pnictide superconductors stimulated a number of theories on the nature of the pairing interactions in these materials [36, 80, 99]. Especially the degree of nesting between quasi-two-dimensional hole and electron bands was regarded as a key ingredient for a possible extended *s*-wave pairing mechanism. Besides topological aspects of the Fermi surface electronic correlations are necessary for Cooper pairing. The superconducting pnictides exhibit a sequence of two phase transitions: from a high-temperature symmetric phase to a narrow region of intermediate “nematic” phase, and then to a low-temperature spin ordered phase as proposed by Refs. [52, 168]. A nematic electronic state has been inferred from the strong angular dependence of in-plane electronic transport [33], as well neutron scattering [42], and NMR [54]. A similar interplay between the Fermi surface nesting and a charge density transition in the selenide superconductor NbSe₂ [146]. Replacing the divalent Ca by trivalent rare earths of similar size also leads in the case of La doped CaFe₂As₂ to superconducting transition temperatures of the order of 47 K and a concomitant rearrangement of the electronic structure which could be driven rather by the interlayer As-As *p*-orbital separation [135].

The electronic structure of metals can ideally be investigated by quantum-oscillation studies. Indeed, such kind of investigations have been reported for a number of iron pnictides, including the starting compound CaFe₂As₂ used in the afore mentioned doping series (see Ref. [29] for a review).

Here, we report on a detailed de Haas-van Alphen (dHvA) study of the 122-iron-phosphide LaFe₂P₂, a non-superconducting analogue of the iron-arsenide superconductors Ba_{1-x}K_xFe₂As₂. LaFe₂P₂ is a Pauli-paramagnetic metal with trivalent non-magnetic rare-earth La atoms showing no signs of any magnetic or superconducting order down to 20 mK [109]. The electronic structure, though anisotropic, is rather three dimensional and characterised by a strongly corrugated quasi-two-dimensional electron Fermi-surface sheet, as well as a donut-shaped, and a strongly branched Fermi surface. Band-structure calculations describe well the experimentally determined Fermi surfaces.

High-quality single crystals of LaFe₂P₂ were grown from excess Sn-flux [132]. The sample used for our experiments has dimensions of $0.15 \times 0.1 \times 0.05$ mm³. We mea-

sured de Haas-van Alphen (dHvA) oscillations by use of a capacitive cantilever torque magnetometer, that could be rotated in-situ around one axis. The torque $\vec{\tau} = \vec{M} \times \vec{B}$ results from the interaction between the non-uniform magnetization \vec{M} of the sample with the applied magnetic field \vec{B} . The measurements were performed both at the Dresden High Magnetic Field Laboratory (HLD) using a superconducting 20-T magnet and at the Grenoble High Magnetic Field Laboratory (LNCMI-Grenoble) using a resistive water-cooled magnet reaching 34 T. The cantilevers were mounted directly in the $^3\text{He}/^4\text{He}$ mixtures of top-loading dilution refrigerators inside the magnets.

The band structures were calculated through density functional theory using the ABINIT code with the projector-augmented wave formalism [60]. The exchange and correlation energy were approximated with a generalized gradient approximations with a Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) parametrization [118]. The wave functions were calculated on a $16 \times 16 \times 16$ k -point grid in the first Brillouin-zone using a plane-wave basis up to an energy cutoff of 40 Ha (1088 eV). Since the PBE functional does not accurately reproduce van der Waals interactions, we used the experimentally determined distance between the FeP planes in our calculations.

In our sample, we were able to resolve dHvA signals starting at about 10 T on smoothly varying background torque signals. We observed dHvA oscillations for all orientations of the applied magnetic field and could assign them to six different Fermi-surface orbits. In earlier measurements only three orbits occurring over a restricted angular range were reported [108]. Typical examples of background-subtracted (using fourth-order polynomials) dHvA torque signals are shown in the main panel of Fig. 3.7. For this field orientation – the magnetic field was rotated by about 8° from the c towards the a axis – data up to 18 T taken at the HLD in Dresden and from 20 up to 34 T obtained in Grenoble are available. A clear beating of the oscillating signal is evident which reflects the existence of two slightly different dHvA frequencies. This is quantified by the Fourier transformations of the signals. For the low-field data [Fig. 3.7(a)], only the two beating frequencies at $F_\beta = 2630$ T and $F_\alpha = 3110$ T could be resolved, whereas for the high-field data [Fig. 3.7(b)], in addition two dHvA orbits with frequencies $F_\epsilon = 370$ T and $F_\gamma = 9420$ T, besides the second harmonics of F_α and F_β , appear. The experimen-

tally observed dHvA frequencies as a function of angle are shown in Fig. 3.8 together with data obtained from the calculated band structure.

The calculated Fermi-surface sheets are shown in Fig. 3.9. The corresponding states at the Fermi energy originate almost exclusively from the iron d orbitals. As expected in iron pnictides, a cylinder is present at the X point in the unit cell, which correspond to (π, π) in the basis of k_x and k_y . This is analog to the M point in a tetragonal system. No cylinder is present at Γ . This obviously explains why this material is not a superconductor if the electron pairing arises from the nesting between a cylinder at Γ and one at X as suggested by the s_{\pm} model [36, 80, 99]. Our calculated Fermi surface more or less agrees with the recently published one in Ref. [104], but shows some significant differences to the one reported in [108]. We performed similar calculations for LaFe_2As_2 and BaFe_2P_2 . In the first case, the Fermi surface is almost unchanged which indicates that the Γ hole-like cylinder is destroyed by the La and not by the substitution of As by P. Our results for BaFe_2P_2 are in agreement with those found in the literature [139].

It is worth noting that when we tried to add a Hubbard term U on Fe, the Fermi surface from the d orbitals does not change significantly. This is also borne out by x-ray absorption (XAS) and resonant inelastic x-ray scattering (RIXS), which were used to measure the charge dynamics at and near the Fe L edge in three different iron pnictides. The study showed a much reduced effect of correlations in Fe-pnictide materials when contrasted to high- T_c superconductors [170].

The wave functions for LaFe_2P_2 were then used to find the maximally localized Wannier functions (MLWF) with WANNIER90 [106]. This allows us to calculate the Hamiltonian in \mathbf{R} space. It is then possible to interpolate accurately the band energies and the electron velocity at any point in \mathbf{k} space. By using the method described by Yates *et al.* [172], the energies are interpolated on a plane normal to any given direction of the applied magnetic field. Points near the Fermi level are then found which are used to construct the electron orbits. By taking specific directions for the magnetic field, periodic boundary conditions are enforced on these planes. This guarantees that every orbit is found. The extremal areas of these orbits are found by shifting the plane in the direction of the magnetic field k_H . The electron velocity determines the nature of

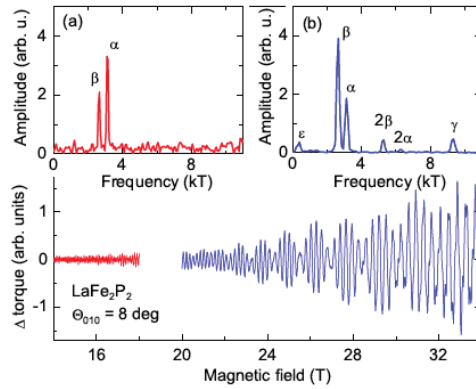


Figure 3.7: (color online) The main panel shows the background-subtracted torque signal obtained at 25 - 30 mK in a superconducting magnet up to 18 T at the HLD and in a resistive magnet between 20 and 34 T at the LNCMI-Grenoble. The fields were aligned by about 8° from the c towards the a axis. The inset (a) shows the Fourier transformation of the HLD data, the inset (b) that of the LNCMI-Grenoble data.

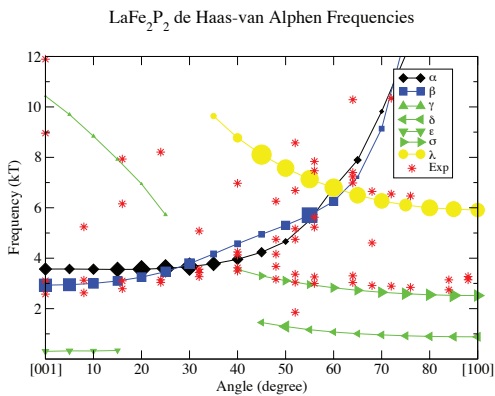


Figure 3.8: (color online) Angular dependence of the dHvA frequencies. Points are experimental values, while solid lines correspond to the calculated values of the extremal Fermi-surface orbits. The size of the points on the calculated lines are proportional to the intensity of the signal as determined by Eq. (3.14). The α and β curves come from the cylinder at X [Fig. 3.9(c)]. The orbits denoted by a triangle come from the donut [Fig. 3.9(a)] (see main text for more details). Finally, the λ orbit comes from the central pocket of the multi-branched FS [Fig. 3.9(b)].

the charge carrier on a given orbit. Furthermore, it is possible to estimate the relative intensity I of each dHvA signal by using the fact that

$$I \propto \left(\frac{\partial^2 F}{\partial k_H^2} \right)^{-1/2}. \quad (3.14)$$

Although many other factors do influence the amplitude of dHvA signals as well, this relation gives a useful estimate which improves the quality of the calculated results.

These results are shown in Fig. 3.8 together with the experimental data. The electron-like orbits denoted α and β lie on the cylinder at X . The estimated value of the so-called Yamaji angle [169], the point at which the two curves cross, is in very good agreement with the experimental value of about 30° . At this angle a strong enhancement of the dHvA amplitude is expected [169], since effectively the Fermi-surface area along k_H stays constant – as for an ideally two-dimensional metal – meaning that all electrons on that Fermi-surface sheet contribute to the dHvA signal. This, indeed, fits nicely with the experimental observation as shown in Fig. 3.10.

The orbit γ lies on the outside of the donut and is hole-like. The ε orbit is on the inside of the donut and is electron-like. The δ orbit comes from the tube forming the donut when it is cut with a $k_x = \text{constant}$ plane. The σ orbit comes from the maximum in area that arises when the two tubes merge near the extremity of the donut. Both of these orbits are hole-like. Finally, the λ orbit comes from the central pocket of the second Fermi-surface sheet shown in Fig. 3.9(b).

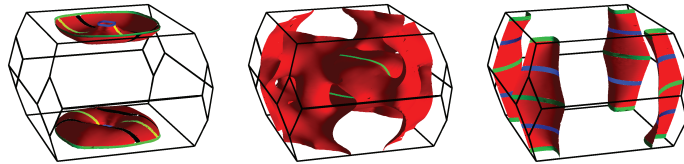


Figure 3.9: (color online). Fermi surface of LaFe_2P_2 calculated by the MLWF approach represented in the bct Brillouin zone. The first, donut-shaped, Fermi-surface sheet makes contact with the second, multi-branched, on the $k_z = 0$ plane. This leads to a significant decrease of the intensity of the dHvA signal. The third sheet is the cylinder centered at X which is common in iron pnictides.

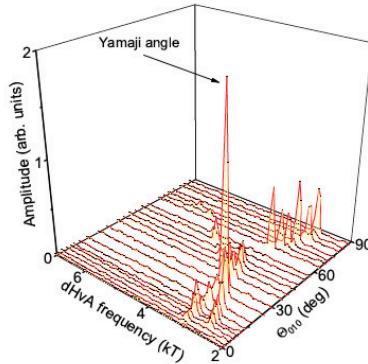


Figure 3.10: (color online). 3D plot of the Fourier spectra of LaFe_2P_2 obtained at different angles for the field window between 14 and 18 T. The field was rotated around the b axis and the temperature was 35 mK. The α and β orbits merge at the Yamaji angle of about 30° where the dHvA amplitude peaks clearly.

For the cylinder at X , the agreement between experiment and our band-structure calculation is very good (Fig. 3.8). It is worth noting that the area of the cylinder depends strongly on the distance between the FeP planes. For Θ_{010} angles between about 35° and 75° (Fig. 3.8), we could resolve the λ orbit perfectly in line with the calculation. For the donut, the calculated σ , δ , and ε orbits as well are in good agreement with the experiment, although the latter two are small in amplitude and were resolved only in the high-field measurements at the LNCMI-G. In this experiment, we also could resolve dHvA oscillations with a frequency of about 9350 T for fields aligned close to the c direction [Fig. 3.7(b)] fitting nicely to the predicted γ orbit. to be at odds with the prediction.

From the temperature dependence of the dHvA oscillation amplitudes we determined the effective masses, as shown in Tab. 3.I This shows that there is a considerable mass renormalization, although considerably smaller than previously reported in Ref. [108]. These enhanced values are in agreement with a model where the he Kondo-like exchange mechanism is used to describe the dual nature of the iron d -electrons, which are at the same time localised and itinerant [62]. In this model the RKKY-interactions between the renormalized moments at the Fe sites via exchange by the electrons–holes pairs could be the source of the local disorder associated with nematicity .

Tableau 3.I: Comparison between the calculated and measured effective masses for different bands in LaFe_2P_2 .

Field direction	Branch	measured		calculated	
		$F(\times 10^3\text{T})$	m/m_e	$F(\times 10^3\text{T})$	m/m_e
$H \parallel \langle 001 \rangle$	α		1.6(1)	3.570	0.76
$H \parallel \langle 001 \rangle$	β		1.4(1)	2932	0.73
$H \parallel \langle 100 \rangle$	σ		4.0(2)		
$\theta_{\langle 010 \rangle} = 76^\circ$	λ		3.7(2)		

3.4.1 Acknowledgement

The research at UdeM received support from the Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada (Canada), Fonds Québécois de la Recherche sur la Nature et les Technologies (Québec), and the Canada Research Chair Foundation. Computational resources were provided by Calcul Québec and Compute Canada. Z.F. acknowledges Grant No. NSF-DMR-0503361. Part of this work was supported by EuroMagNET II (EU contract No. 228043) and by the Deutsche Forschungsgemeinschaft.

3.5 Présentation de l'article sur le YbCoIn_5 et le CeCoIn_5

3.5.1 Objectifs

Dans la même optique que les travaux sur le LaFe_2P_2 , j'ai étudié le YbCoIn_5 , un matériau similaire au CeCoIn_5 . Ce dernier est un matériau à fermions lourds qui possède une phase supraconductrice avec une T_c de 2.3 K [121]. Comme la méthode de calcul est la même que pour le LaFe_2P_2 , je présente ici cet article bien que le type de matériau diffère. Cet article montre également un bon accord avec la théorie et l'expérience pour les oscillations quantiques. Expérimentalement, plusieurs échantillons ont été mesurés pour saisir l'évolution de la surface de Fermi pour les composés $\text{Ce}_{1-x}\text{Yb}_x\text{CoIn}_5$. Il n'était pas possible d'utiliser le truc de mélange de pseudopotentiels comme dans l'article du $\text{NbC}_{1-x}\text{N}_x$ ici à cause de la méthode PAW utilisée qui ne le permet pas. Cette méthode offre un cadre théorique naturel pour introduire un terme de Hubbard (DFT+U) tel qu'expliqué à la section 1.2.1. Comme des électrons f sont présents dans ce matériau (la couche $4f$ est remplie pour l'ytterbium), on peut s'attendre à voir des effets de corrélation électronique important. Comme l'accord avec l'expérience est bon pour le YbCoIn_5 , il n'était pas nécessaire d'ajouter un terme de Hubbard. Bien que les fréquences d'oscillations quantiques étaient en accord avec l'expérience pour le CeCoIn_5 , le calcul des masses effectives, qui n'est pas présenté dans l'article, ne l'était pas. L'ajout du U ne permettait pas de corriger ces masses. Des techniques plus sophistiquées comme la théorie de champs moyens dynamiques (DMFT) sont nécessaires pour résoudre ce problème [7]. Ces techniques ne permettent pas encore de déterminer comment la surface de Fermi est affectée par la corrélation.

3.5.2 Contribution des auteurs

La division des tâches pour cet article est similaire à celle de l'article sur le LaFe_2P_2 . Jochen Wosnitza et Andrea Bianchi se sont occupés du volet expérimental. Michel Côté et moi-même avons contribué à l'analyse du projet et à l'écriture de la partie théorique de l'article. J'ai fait les calculs et l'analyse des données. J'ai aussi dû créer de nouveaux pseudopotentiels PAW. J'ai utilisé le même code que celui créé pour le LaFe_2P_2 pour

calculer les fréquences d'oscillations quantiques. J'ai dû le modifier légèrement, car le YbCoIn_5 possède une structure tétragonale et non tétragonale à corps centré. L'article est publié dans la revue *Physical Review B* [127].

3.6 Article : Fermi-surface evolution in Yb-substituted CeCoIn₅

A. Polyakov,¹ O. Ignatchik,¹ B. Bergk,¹ K. Götze,¹ A. D. Bianchi,² S. Blackburn,²
 B. Prévost,² G. Seyfarth,^{2,3} M. Côté,² D. Hurt,³ C. Capan,³ Z. Fisk,³ R. G. Goodrich,⁴
 I. Sheikin,⁵ Manuel Richter,⁶ and J. Wosnitzer¹

¹ *Hochfeld-Magnetlabor Dresden (HLD), Helmholtz-Zentrum Dresden-Rossendorf, D-01314
 Dresden, Germany*

² *Département de Physique and RQMP, Université de Montréal, Montréal H3C 3J7, Canada*

³ *Department of Physics and Astronomy, University of California Irvine, Irvine, CA 92697, USA*

⁴ *Department of Physics, George Washington University, Washington, DC, 20052, USA*

⁵ *Laboratoire National des Champs Magnétiques Intenses, CNRS, UJF, 38042 Grenoble,*

France ⁶ *Institut für Festkörper- und Werkstoffforschung (IFW) Dresden, PF 270116, D-01171
 Dresden, Germany*

We report results of systematic de Haas-van Alphen (dHvA) studies on Ce_{1-x}Yb_xCoIn₅ single crystals with varying Yb concentration. For $x = 0.1$, the well-known Fermi surfaces and the heavy effective masses of CeCoIn₅ ($x = 0$) have changed only slightly. We start to observe changes of the Fermi-surface topology at $x = 0.2$ leading to a drastic reconstruction above $x = 0.55$. At these concentrations, the effective masses are reduced considerably to values between 0.7 and 2.6 free electron masses. For both YbCoIn₅ and CeCoIn₅, the angular-resolved dHvA frequencies can be very well described by conventional density-functional theory calculations. Projection of the Bloch states onto atomic Yb-4*f* orbitals yields a 4*f* occupation of 13.7 electrons, in agreement with previous experimental results indicating an intermediate Yb valence of +2.3.

3.6.1 Introduction

The interplay of partially filled $4f$ or $5f$ orbitals with conduction-band electrons is a key ingredient for the emergence of heavy-fermion behavior. The resulting Kondo resonances modify the electronic-excitation spectrum and the Fermi surface concomitant with heavy effective band-structure masses. [142] These correlated electrons may further lead to non-Fermi-liquid behavior and unconventional superconductivity often in conjunction with a quantum critical point (QCP), i.e., a zero-temperature phase transition tuned by some external control parameter such as pressure, magnetic field, or composition. [90] In this context, typical representatives are compounds containing the $4f$ rare earths Ce and Yb.

One example is CeCoIn₅, an ambient-pressure superconductor with a record-high superconducting transition temperature for Ce-based compounds of $T_c = 2.3$ K.[121] A number of experimental facts point to an unconventional $d_{x^2-y^2}$ -type of superconductivity (see Ref. [28] and references therein). There are indeed indications that CeCoIn₅ is close to an antiferromagnetic QCP, situated just on the low-pressure side, i.e., negative pressure would be needed to reach it.[143] As a unique feature, there exists a further magnetic-field-driven antiferromagnetic QCP near the upper critical field.[16, 116, 174] It has been speculated, that at an antiferromagnetic QCP the Fermi surface changes when the system crosses over from a normal antiferromagnetic metal to a strongly correlated Fermi liquid.[117] This makes our study of the influence of Yb doping on the Fermi surface in CeCoIn₅ of particular interest.

At low temperatures and magnetic fields greater than 4.7 T, the phase transition from the normal to the superconducting state becomes first order[18] and a second superconducting phase appears at high magnetic fields and even lower temperatures.[17, 129] This led to suggest that in CeCoIn₅ a Fulde-Ferrell-Larkin-Ovchinnikov (FFLO)[55, 84, 85] state is realized. Some recent neutron-diffraction results, however, show that in this phase antiferromagnetic order with a fixed magnetic wavevector appears[20, 74] which is in stark contrast to the expected ground state proposed by FF and LO. This unusual but fascinating appearance of antiferromagnetism inside the superconducting phase is a

challenge for our understanding and has led to considerable theoretical efforts.[73]

Besides pressure and magnetic field, substitutional changes on the different lattice sites in CeCoIn_5 have served as useful tuning parameters for the study of the QC behavior. [14, 26–28, 58, 115, 141, 153] Here, e.g., substitution on the rare-earth site has been found to influence the Kondo-lattice coherence and Cooper pairing in a rapid and uniform way.[115] At the same time, La substitution on the Ce site leads to an immediate loss of the dHvA signal.[63] Yb substitution, however, shows a different behavior[26, 28, 141] in that T_c and the Kondo-coherence temperature do not scale, in contrast to other heavy-fermion compounds.[171] In its divalent state, Yb is expected to act as a non-magnetic dilution destroying the Kondo coherence and superconductivity. Using an analysis of the entropy change between the normal and superconducting state combined with nuclear quadrupolar resonance seems to indicate that superconductivity is destroyed locally around the dopant center for substitutions on both the rare-earth as well as the indium site.[14] Recent experiments, though, indicate[141] or have found evidence[26] for an intermediate valence of Yb in $\text{Ce}_{1-x}\text{Yb}_x\text{CoIn}_5$ that might explain the observed features.

In order to better understand the electronic properties of $\text{Ce}_{1-x}\text{Yb}_x\text{CoIn}_5$, we performed a detailed study of the Fermi-surface and effective-mass evolution as a function of Yb concentration x . High-quality single crystals with different Yb dilution were investigated by de Haas-van Alphen (dHvA) measurements. The experimentally observed Fermi-surface topology fits excellently with the calculated band structure of YbCoIn_5 . As evidenced by full-potential local-orbital (FPLO) calculations, the resulting valence of Yb is intermediate with +2.3. For small Yb concentrations, the effective masses remain strongly renormalized, whereas for $x \geq 0.55$ the masses are reduced by about a factor of 10 coinciding with the calculated band-structure masses of YbCoIn_5 .

3.6.2 Methods

The single crystals of $\text{Ce}_{1-x}\text{Yb}_x\text{CoIn}_5$ were grown from excess-In flux.[121] Details of their characterization can be found in Ref. [28]. We have carefully measured the torque, $\vec{\tau} = \vec{M} \times \vec{B}$, caused by the anisotropic magnetization, M , as a function of mag-

netic field, B , for samples with nominal Yb concentrations of $x = 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.5, 0.55, 0.85, 0.95$, and 1. For these measurements, performed at the HLD in Dresden, we utilized capacitive cantilever torquemeters that could be rotated in-situ around one axis. The cantilevers were mounted either inside a ^3He cryostat equipped with a 15-T superconducting magnet or in the $^3\text{He}/^4\text{He}$ mixture of a toploading dilution refrigerator inside a 20-T superconducting magnet. We could resolve dHvA oscillations for the samples with $x = 0, 0.1, 0.55, 0.85, 0.95$, and 1.

In extension of this study, we performed further high-field torque measurements at the Grenoble branch of the Laboratoire National Champs Magnétiques Intenses. The samples with $x = 0.1$ and 0.2 were measured up to 35 T in a toploading dilution refrigerator equipped as well with a rotatable capacitive cantilever. This extended field range allowed to resolve magnetic quantum oscillations for $x = 0.2$ as well as additional dHvA frequencies for $x = 0.1$.

Band-structure calculations were done in the framework of density functional theory with the generalized gradient approximation introduced in Ref. [118] using the ABINIT code in the projector augmented wave formalism.[60] The wavefunctions were calculated on a $16 \times 16 \times 16$ k -points grid with an energy cutoff of 40 Ha (≈ 1088 eV).

The occupation of the Yb-4*f* states was evaluated with the full-potential local-orbital (FPLO) code,¹[76] version 9.01, using the same parameterization of the exchange-correlation functional as in the ABINIT calculations and experimental structure parameters.[173] The FPLO valence basis set comprised the following states: Yb-4*f*, 5*s*, 5*p*, 5*d*, 5*f*, 6*s*, 6*p*, 6*d*, 7*s*; Co-3*s*, 3*p*, 3*d*, 4*s*, 4*p*, 4*d*, 5*s*; In-4*s*, 4*p*, 4*d*, 5*s*, 5*p*, 5*d*, 6*s*, 6*p*. A linear tetrahedron method with Blöchl corrections with a \mathbf{k} -mesh of $33 \times 33 \times 20$ points in the full Brillouin zone was used for the \mathbf{k} -space integrations. Spin-orbit coupling was included by employing a full relativistic four-component mode.

3.6.3 Results and Discussion

We measured the field-dependent magnetic torque for 9 different Yb concentrations and could observe magnetic quantum oscillations in 7 of them. The as-measured torque

¹<http://www.fplo.de/>

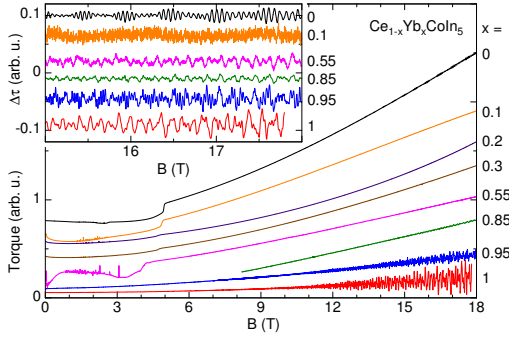


Figure 3.11: (Color online) Magnetic-field dependence of the torque signals for $\text{Ce}_{1-x}\text{Yb}_x\text{CoIn}_5$ samples with different x . For Yb concentrations up to $x = 0.55$ the upper critical fields are clearly visible as step-like features. The field was aligned along the c axes, except for the sample with $x = 0.55$ where the field was tilted by $\Theta_{010} = 2$ deg. The inset shows the oscillating dHvA signals after subtracting smooth backgrounds from the torque data. For $x = 0.55$, data for $\Theta_{010} = 7$ deg are shown. The data were measured at different temperatures between 25 and 75 mK.

signals for 8 $\text{Ce}_{1-x}\text{Yb}_x\text{CoIn}_5$ samples up to 18 T are shown in Fig. 3.11. The magnetic field was aligned along (or slightly off) the c axis. For the samples with Yb concentrations up to $x = 0.55$, clear anomalies appear in the torque at the upper critical fields. As was found already earlier,[28, 141] the superconducting transition temperature and the upper critical field are only weakly suppressed with x . This contrasts other rare-earth substitutions of Ce in CeCoIn_5 . [115] For $x = 0.85$ and above, no signs for superconductivity are visible any more.

In the normal state, the torque signals show approximately a B^2 dependence, that is expected for paramagnetic materials where $M \propto B$. On top of this background signal, oscillating dHvA signals can be resolved for the pure samples as well as for the samples with Yb concentrations of $x = 0.1, 0.55, 0.85$, and 0.95 . This becomes clearer after background subtraction (using fourth-order polynomials) in the inset of Fig. 3.11. The observation of dHvA signals proves the high quality of the samples.

The spectral richness of the oscillating signals can be realized in the Fourier spectra shown in Fig. 3.12. For the Fourier transformations over the high-field range between 15 and 18 T [Fig. 3.12(a)], dHvA frequencies can be resolved for all 6 concentrations. The compounds with Yb concentrations between 1 and 0.55 show a very similar spectral

composition of their dHvA oscillations. Then again, for the materials with $x = 0.1$ and pure CeCoIn_5 , the spectrum has changed clearly. This proves distinctly different Fermi-surface topologies for these two Yb concentration ranges.

When extending the field range for the Fourier transformations down to 8.5 T [Fig. 3.12(b)], the increased spectral resolution allows to disentangle about 13 fundamental dHvA frequencies for the Yb-rich concentrations (labeled F_1 to F_{13}) and about 7 fundamental frequencies for CeCoIn_5 . For the latter, the strongest spectral peaks are labeled α_1 to α_3 according to the assignment of earlier studies to which we find very good agreement both in the dHvA frequencies as well as in the effective masses (discussed below).[100, 137]

In our measurements up to 20 T, we could just barely resolve dHvA signals for $\text{Ce}_{0.9}\text{Yb}_{0.1}\text{CoIn}_5$ [inset of Fig. 3.11 and Fig. 3.12(a)] and no oscillations for the samples with Yb concentrations of $x = 0.2, 0.3,$ and 0.5 . For that reason, we extended the magnetic-field range up to 35 T in a one-week experiment at the Grenoble High Magnetic Field Laboratory. This allowed to detect dHvA oscillations for the sample with $x = 0.2$ and a number of additional dHvA frequencies for $x = 0.1$.

The oscillating torque signals for these two samples for magnetic fields applied 5 or 3 degrees off the c direction are shown in the insets of Fig. 3.13. The Fourier transformations (main panels of Fig. 3.13) allow to disentangle at least 6 dHvA frequencies for each compound. The spectral distribution of these frequencies is, however, clearly different for the two concentrations. Whereas for $x = 0.1$ the spectrum is almost identical to that of the pure CeCoIn_5 sample, the dHvA spectrum for $x = 0.2$ has obviously changed. For the latter, the α orbits between 4 and 6 kT are absent and new orbits at 2 kT appear [labeled F_4 and F_5 in Fig. 3.13(b)]. On the other side, the dHvA frequencies below 1000 T are only seen for Ce-rich samples. Consequently, for $x = 0.2$ the dHvA frequency spectrum reflects a mixture of CeCoIn_5 and YbCoIn_5 band structures.

Upon rotating the samples, we carefully measured the angular dependences of the dHvA frequencies (Fig. 3.14). From that, some principal features of the Fermi-surface topologies can be extracted. We may categorize the observed angular changes as follows. The low-frequency dHvA signals F_1 and F_2 are observable for almost all field

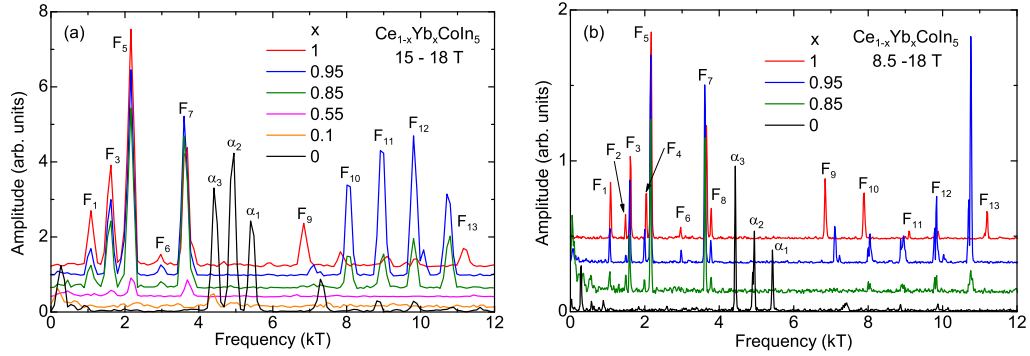


Figure 3.12: (Color online) Fourier spectra of the background-subtracted torque signals shown in the inset of Fig. 3.11 taken between (a) 15 and 18 T and (b) 8.5 and 18 T.

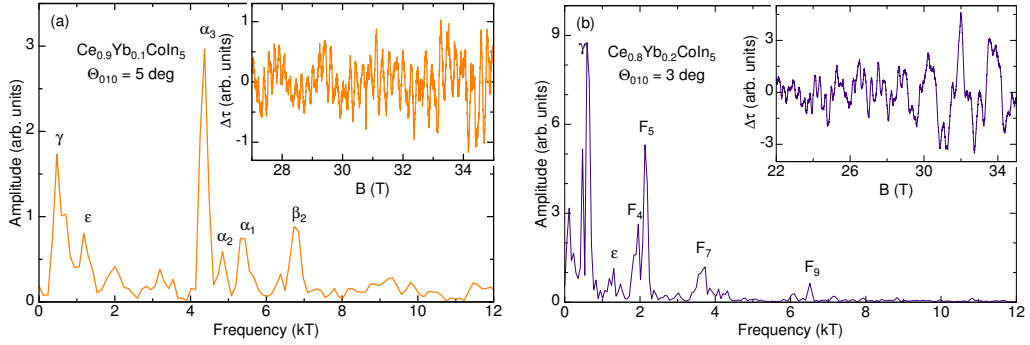


Figure 3.13: (Color online) Fourier spectra of the background-subtracted torque signals shown in the insets for (a) $\text{Ce}_{0.9}\text{Yb}_{0.1}\text{CoIn}_5$ and (b) $\text{Ce}_{0.8}\text{Yb}_{0.2}\text{CoIn}_5$. The data were collected at 30 mK.

orientations with nearly constant frequencies, i.e., for rotations around the $[010]$ direction, Θ_{010} , as well as around the c axis, Θ_{001} .² The same statement can be made for the ϵ and γ orbits in CeCoIn_5 and in the samples with $x = 0.1$ and 0.2 . This correlates with one strongly corrugated or two small closed three-dimensional Fermi surfaces. Other dHvA frequencies (F_3 to F_9) can be traced over an extended angular range and follow roughly a $1/\cos(\Theta)$ dependence, where Θ here is the angle with respect to the c axis. The dashed line in Fig. 3.14(f) visualizes this dependence. Such kind of behavior (similar for α_1

²The data for Θ_{001} rotations are only shown for $x = 1$ and 0.55 . For other concentrations very similar, almost angular independent dHvA frequencies are observed. For rotations from c to $[110]$ the angular dependences of the dHvA signals are very similar to the Θ_{010} rotations (data not shown).

to α_3 in CeCoIn_5 and $\text{Ce}_{0.9}\text{Yb}_{0.1}\text{CoIn}_5$) is evidence for quasi-two-dimensional Fermi-surface sheets. The other dHvA frequencies disappear quickly when rotating away from the c axis. Since the amplitudes of the dHvA signals are quite large, this indicates complicated, probably multi-connected Fermi-surface sheets.

Indeed, band-structure calculations for YbCoIn_5 with localized $4f$ electrons can favorably account for the measured dHvA signals. The resulting Fermi surfaces together with some highlighted extremal orbits are shown in Fig. 3.14(h). The found topologies are very similar to calculated Fermi surfaces of other 115 compounds without $4f$ contributions to the band structure.[50] The calculated angular dependences of the corresponding dHvA frequencies are shown as the solid lines in Fig. 3.14(g). Obviously, the frequencies F_1 and F_2 originate from the orbits γ_1 and γ_2 of the closed, highly deformed Fermi-surface sheet centered around Γ . A corrugated cylindrical Fermi surface at the corner of the Brillouin zone gives rise to the frequencies F_3 to F_6 . Two of the extremal orbits are sketched as α_1 and α_2 in Fig. 3.14(b). Another highly corrugated Fermi surface surrounding the former warped cylinder explains with the orbits β_1 and β_2 the frequencies F_7 [and probably as well the satellite F_8 , see Fig. 3.12(b)] and F_9 . The final calculated multiconnected Fermi surface accounts with the shown δ orbit for the dHvA frequency F_{13} . It may be responsible as well for some other experimentally observed dHvA frequencies. The complicated topology, however, leaves a definite assignment ambiguous.

With decreasing Yb concentration, we observe only small changes of the dHvA frequencies, i.e., of the Fermi surfaces of $x = 0.95, 0.85,$ and 0.55 [Fig. 3.14(f) - (d)]. The low-frequency dHvA spectra (Fig. 3.12) remain almost unchanged, whereas the higher frequencies belonging to the β and multiconnected Fermi-surface sheets move slightly (Fig. 3.12).

Recent x-ray absorption spectroscopy experiments provided evidence for an intermediate-valence state of $\text{Yb}^{2.3}$ in YbCoIn_5 .[26]. In order to check the compatibility of this finding with the present data and calculations, we evaluated the Yb- $4f$ occupation, n_{4f} , using the FPLO code and found $n_{4f} = 13.7$. Thus, the occupation number found in the present ordinary density-functional calculations using the generalized gradient correction is in

accordance with the previously measured intermediate valence state.

A clearly different Fermi-surface topology is apparent for the Ce-rich samples with $x = 0$ and 0.1 [Fig. 3.14(a) and (b)]. There appear two low-frequency dHvA signals, γ and ϵ , that probably arise from two small ellipsoidal Fermi surfaces around the Γ and X points (see Ref. [137] for details of the Fermi surface). The α orbits showing a quasi-two-dimensional angular dependence can be explained by a corrugated cylindrical Fermi surface that has approximately twice the area compared to the α sheet in YbCoIn₅. The β_1 and β_2 frequencies can be assigned to orbits of a complicated multiconnected Fermi surface with strongly renormalized heavy masses.[137] As mentioned, the sample with $x = 0.2$ reveals dHvA frequencies composed of both kinds of Fermi-surface topologies.

From the temperature dependences of the dHvA oscillation amplitudes the effective cyclotron masses, m^* , for selected angles have been determined. Some typical data for the α and F_7 orbits together with the fits according to the Lifshitz-Kosevich theory[88, 89, 140] and the corresponding effective masses are shown in Fig. 3.15. It is immediately evident that the dHvA signals for the Ce-rich samples diminish very quickly with temperature corresponding to large effective masses of roughly ten times the free-electron mass, m_e . This reflects the strong renormalization of the masses due to many-body interactions. It should be mentioned that a considerable field, spin, and angular dependence of the effective masses in CeCoIn₅ was found.[100, 137] This reflects that Kondo physics is relevant and that possibly also quantum critical fluctuations play a role.

Contrary, for Yb concentrations of $x = 0.55$ and above the effective masses are considerably smaller, i.e., only about $1.4 m_e$, allowing to observe the dHvA signals up to much higher temperatures. Indeed, the effective masses for all observed bands in materials of this Yb concentration range are small and lie between 0.7 and $2.6 m_e$ which clearly shows that heavy-fermion physics is not an issue here.³ For the sample with $x = 0.2$, we as well find only relatively light effective masses in the range of 2 to $5 m_e$ for the observed orbits at 32 T.⁴

³Only for two orbits effective masses larger than $2 m_e$ are found, i.e., $2.4 m_e$ for F_6 in $x = 0.85$ and $2.6 m_e$ for F_{13} in $x = 0.55$.

⁴The limited temperature range below 1 K did not allow to determine the effective masses with high

This seemingly contradicts the specific-heat results reported in Ref. [28] and [141] where up to $x = 0.55$ almost no change of the Sommerfeld coefficient and for higher concentrations up to $x = 0.8$ only a moderate reduction of the electronic specific heat is observed. This indicates that heavy itinerant quasiparticles still evolve up to such high Yb concentrations and that they even form the superconducting condensate. The latter is evidenced by the observed large anomalies in the specific heat at T_c . [28, 141] In our dHvA data, however, we cannot resolve any heavy quasiparticle for $x \geq 0.2$. A possible reason for that might be a disorder-induced strong scattering making the observation of quantum oscillations in some presumably still existing heavy-electron $4f$ bands impossible. A possible candidate might be the band that gives rise to the complicated multiconnected Fermi surface resulting in the β orbits in CeCoIn₅. [137] For both of these orbits, β_1 and β_2 , we find effective masses of about $53 m_e$ at 13 T and $\Theta_{010} = 7$ deg. For $x = 0.1$, we estimate an effective mass of about $26 m_e$ for the β_2 orbit [Fig. 3.13(a)] at 32 T. This mass is about a factor of 2 smaller than for pure CeCoIn₅, but here a possible field dependence might lead to this mass reduction.⁵ If the above scenario of still existing dHvA-invisible heavy-electron bands is correct, the disorder due to Yb substitution obviously has only a minor influence on the scattering rate of other orbits originating from non- $4f$ bands, as evidenced by the clearly observable corresponding dHvA signals.

Anyway, the persistence of the Kondo coherence with even high Yb dilution and the emergence of superconductivity out of presumed heavy-mass bands with strong disorder is highly unusual. Some first ideas on possible cluster formations of strongly correlated Yb impurities have been suggested in order to explain the robust Kondo state and the different evolution of the physical properties of Yb doping versus La doping in CeCoIn₅. [14, 48] These seem to suggest that the Kondo holes around Yb dopants do not lead to strong additional scattering, which for example is the case for La doping. [63] Such an ansatz would allow us to reconcile with the low effective masses and well-accuracy. However, the very small amplitude reduction of the dHvA signal proves that all orbits in the sample with $x = 0.2$ have light effective masses.

⁵Indeed, for the limited magnetic-field range over which we observed the β_2 orbit we found indications for a mass reduction with increasing field between 30 and 35 T.

resolved dHvA signals in the Yb-rich materials proving their well-ordered crystalline structure.

3.6.4 Conclusion

We performed a comprehensive dHvA study on $\text{Ce}_{1-x}\text{Yb}_x\text{CoIn}_5$. For small Yb concentration, $x = 0.1$, the band-structure topology and the effective masses remain nearly unchanged compared to CeCoIn_5 . This contrasts clearly modified Fermi surfaces and light, almost unrenormalized effective masses for $x = 0.2$ and above. These observations cannot explain the heavy-fermion physics observed in specific-heat and resistivity data even for high Yb concentrations. Thus, we postulate the existence of heavy quasi-particles with short mean free paths, not detectable by dHvA experiments. However, the mechanism by which superconductivity can emerge from these charge carriers remains elusive.

ACKNOWLEDGMENTS

We thank Ingo Opahle and Klaus Koepernik for useful discussions. Part of this work was supported by EuroMagNET II (EU contract No. 228043) and by the Deutsche Forschungsgemeinschaft. The work in Montreal was financed by the Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada (Canada), Fonds Québécois de la Recherche sur la Nature et les Technologies (Québec), and the Canada Research Chair Foundation.

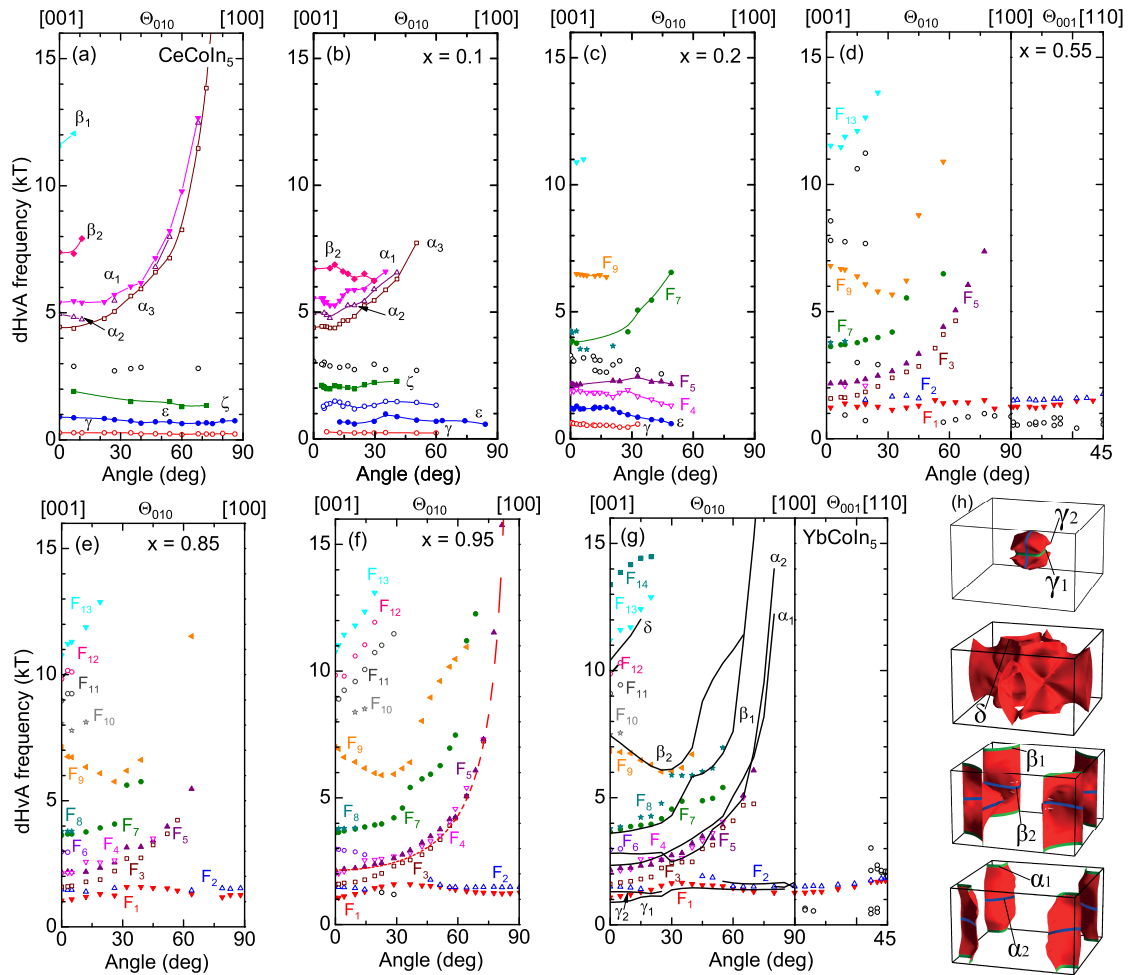


Figure 3.14: (Color online) Angular dependences of the observed dHvA frequencies for (a) CeCoIn₅, (g) YbCoIn₅, as well as for different Yb concentrations (b) - (f). The solid lines in (g) correspond to the extremal orbits shown in the calculated Fermi surface of YbCoIn₅ (h). The dashed line in (f) shows a $1/\cos(\Theta)$ dependence.

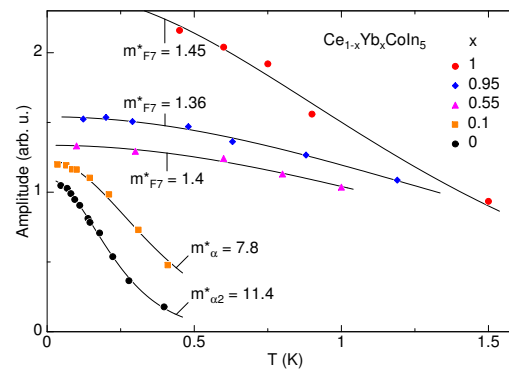


Figure 3.15: (Color online) Temperature dependence of the dHvA amplitudes for selected orbits and Yb concentrations. The solid lines are fits using the Lifshitz-Kosevich formula yielding the noted effective masses in units of the free-electron mass. The data were obtained at the following angles, Θ_{010} , and average magnetic fields: At 0 deg and 11.9 T for $x = 1$; 0 deg and 15.8 T ($x = 0.95$); 15 deg and 16.4 T ($x = 0.55$); 14 deg and 19 T ($x = 0.1$); 7 deg and 17 T ($x = 0$).

CHAPITRE 4

CUPRATES : DIFFÉRENTS ORDRES MAGNÉTIQUES

Mes travaux sur les cuprates sont en voie de publication. Un article sera soumis à la revue *Physical Review B*. Cet article présente les résultats de calcul DFT pour différentes phases magnétiques dans le $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.5}$. En particulier, les surfaces de Fermi obtenues sont comparées avec des résultats expérimentaux de mesures d'oscillations quantiques et de photoémission ARPES. J'ai présenté ces résultats à la rencontre annuelle *March Meeting* de l'*American Physical Society* à Boston en 2012, à la Grande Conférence annuelle du RQMP sous forme d'affiche en 2012 ainsi qu'à un séminaire hebdomadaire du RQMP Versant-Nord à l'Université de Montréal le 6 mai 2013.

4.1 Mise en contexte

Le chapitre précédent discute des supraconducteurs à base de fer qui ont plusieurs ressemblances aux cuprates, des supraconducteurs à base de cuivre. Les cuprates, découverts en 1986 [15], possèdent des températures critiques élevées, parfois même plus hautes que la température de l'azote liquide (77 K). Le plus connu est le $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ qui possède une T_c de 93 K [166]. L'explication de la supraconductivité demeure un des plus grands défis de la physique contemporaine. Le diagramme de phases du $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ est illustré à la figure 4.1. Comme pour les pnictures, le diagramme de phases est similaire pour tous les cuprates [38]. À dopage nul, ce qui correspond à du $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$, ces matériaux sont des antiferroaimants isolants (isolants de Mott). En augmentant le dopage à très basse température, soit en ajoutant des électrons ou des trous à la structure initiale, la phase antiferromagnétique (AFM) devient instable et est remplacée par la phase supraconductrice. Les façons typiques de doper sont de substituer un atome qui n'est pas dans le plan de CuO_2 . Dans le La_2CuO_4 , on peut obtenir l'état supraconducteur en substituant le lanthane (La) par du strontium (Sr), ce qui revient à doper le système en trou [39]. Le Nd_2CuO_4 devient supraconducteur en remplaçant une partie du néodyme

(Nd) par du cérium (Ce), ce qui revient à doper en électron [39].

Pour comprendre ce diagramme, il faut d'abord comprendre comment la structure cristalline influence les états électroniques. La structure du La_2CuO_4 , un des cuprates avec la structure la plus simple, est illustré à la figure 4.2(a). Il s'agit d'un cristal tétragonal à corps centré à haute température qui montre un changement de phase vers une structure orthorhombique à basse température [124]. Le matériau, comme tous les cuprates, est constitué de plans de CuO_2 . Dans ce cas particulier, il n'y a qu'un plan par cellule unitaire. Des oxygènes sont au-dessus de l'atome de cuivre pour créer un environnement octaédrique autour de celui-ci (symétrie O_h déformée). Cette symétrie a comme conséquence qu'une seule orbitale d du cuivre se trouve au niveau de Fermi avec un seul électron l'occupant (la $d_{x^2-y^2}$ si on prend x, y, z comme les axes du cristal). Cette levée de dégénérescence par la symétrie cristalline est illustrée à la figure 4.3.

Le matériau ayant été l'objet de mon étude est le $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$ (YBCO) (où δ est entre 0 et 1). La structure de ce matériau est illustrée à la figure 4.2(b). Cette structure est tétragonale simple. Celle-ci est similaire à celle du La_2CuO_4 à deux exceptions : le YBCO possède deux couches de CuO_2 (bicouche) par cellule unitaire et le dopage des plans se fait différemment. Pour doper le La_2CuO_4 , il suffit de substituer le lanthane par un atome ayant un électron de valence de moins comme le strontium pour obtenir un état supraconducteur [39]. Dans le YBCO, il faut changer la quantité d'oxygène (le paramètre δ) dans le plan basal constitué de chaînes de CuO qui sont remplies (CuO) ou vides (Cu). Certaines valeurs de δ vont créer une superstructure au sens où les chaînes vides et remplies dans le plan basal seront arrangées de façon périodique. Par exemple, pour $\delta = 1/2$, soit le $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.5}$ qui est le principal objet de mon étude, le plan basal est constitué d'une alternance de chaîne remplie et de chaîne vide. Cette phase, nommée ortho-II, est illustrée à la figure 4.10. Cette superstructure influence les plans actifs de CuO_2 notamment en induisant une légère déformation structurale.

Je montre maintenant quelle est la surface de Fermi prévue par la théorie de liaisons fortes afin de mieux comprendre les résultats de l'article. Si on considère un seul électron dans une cellule unitaire dans un réseau carré avec un paramètre de maille a (on néglige

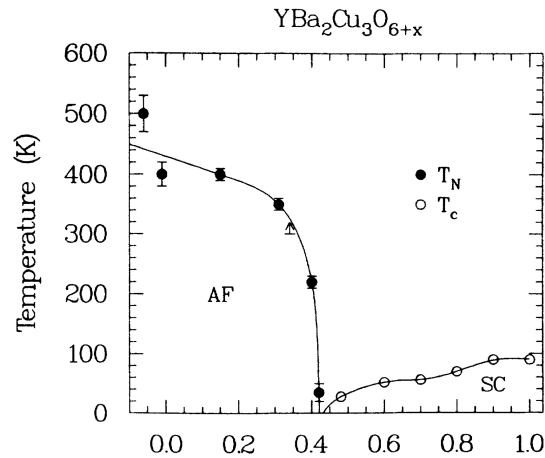


Figure 4.1: Diagramme de phases du $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ tel que déterminé expérimentalement (figure tirée de [156]). T_N dénote la température de Néel, soit la température de transition de l'état métallique à l'état antiferromagnétique, T_c est la température de transition à l'état supraconducteur. Cette température est maximale pour le $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$. Une anomalie autour de $x = 0.7$ rappelle la destruction de la T_c dans le $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$ pour $x = 1/8$ [105].

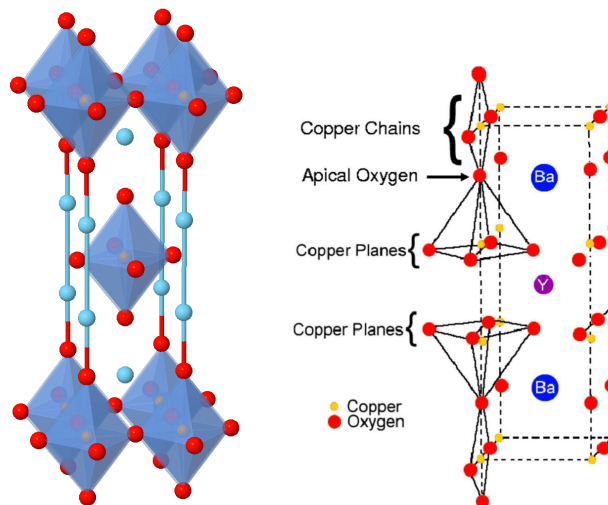


Figure 4.2: Structure du La_2CuO_4 (bleu=La, rouge=O, orange=Cu) et du YBa_2CuO_7 (figures tirées de [119] et [81] respectivement). Les octaèdres présents dans le La_2CuO_4 illustrent la symétrie ponctuelle O_h de l'atome de cuivre. Dans la figure de droite, le plan de cuivre et oxygène au bas de la maille illustrée est le plan basal qui ne contribue pas aux propriétés supraconductrices du système autre qu'en fournissant un réservoir de charges. C'est dans ce plan que la superstructure comme la phase ortho-II apparaît.

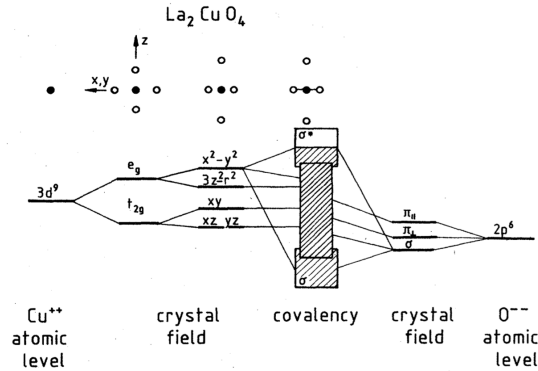


Figure 4.3: Séparation schématique des orbitales d du cuivre dans le La_2CuO_4 (figure tirée de [124]). De gauche à droite, on voit les 5 niveaux d du cuivre normalement dégénérés, ensuite le champ cristallin O_h sépare les niveaux en un doublet et un triplet et finalement une élancement de l'octaèdre selon l'axe z lève partiellement les dégénérescences. L'orbitale p de l'oxygène sur le lien Cu-O s'hybride avec l'état $d_{x^2-y^2}$ pour former une orbitale liante σ et une orbitale antiliante σ^* qui est plus haute en énergie. Dans la configuration Cu^{2+} et O^{2-} (donc 9 électrons de valence pour le cuivre et 8 pour l'oxygène), l'orbitale σ^* n'est qu'à demi-remplie.

la dispersion selon l'axe c), l'Hamiltonien s'écrit

$$H = -t \sum_{\langle i,j \rangle} c_i^\dagger c_j - t' \sum_{\langle\langle i,j \rangle\rangle} c_i^\dagger c_j, \quad (4.1)$$

où c_i^\dagger est l'opérateur de création d'un électron situé au site i , c_i est l'opérateur de destruction, t est le paramètre de saut au premier voisin et t' est le paramètre au deuxième voisin qui est plus petit que t . Sur un réseau carré, il y a 4 voisins immédiats et 4 seconds voisins. On néglige également l'effet de la bicouche du YBCO qui aura pour effet de doubler la surface de Fermi (deux cylindres plutôt qu'un seul). La relation de dispersion qu'on obtient avec cet Hamiltonien est

$$\varepsilon(\mathbf{k}) = -2t (\cos(k_x a) + \cos(k_y a)) - 4t' \cos(k_x a) \cos(k_y a). \quad (4.2)$$

La surface de Fermi associée à une telle dispersion est un cylindre centré au coin de la zone de Brillouin illustrée à la figure 4.4. Comme on néglige la dispersion selon l'axe c ,

la surface de Fermi est bidimensionnelle.

Si $t' = 0$, on trouve que $\varepsilon(\mathbf{k}) = 0 = \varepsilon_F$ (pour une occupation d'un électron par site) et donc que la surface de Fermi est déterminée par les équations $\pm k_x = \pi \pm k_y$. Autrement dit, la surface de Fermi est constituée d'un carré plutôt que d'un cylindre. L'emboîtement pour une telle surface est optimal pour un vecteur d'onde $\mathbf{q} = (1/2, 1/2, 0)$. Cela explique la présence de la phase antiferromagnétique, qui est une onde de densité de spin de vecteur d'onde $\mathbf{q} = (1/2, 1/2, 0)$. Comme la surface de Fermi n'est pas un carré, une partie de la surface demeure malgré l'ajout de la phase AFM. Le système considéré est légèrement dopé en trou afin de ne plus être un isolant de Mott. Pour comprendre ce qui se passe, il faut comprendre la notion de repliement de zone de Brillouin. Lorsqu'on passe de la phase non magnétique à la phase AFM, la cellule unitaire est doublée. Ainsi, la zone de Brillouin est réduite pour ne faire que la moitié de sa taille initiale telle qu'illustrée à la figure 4.7(a).

La nouvelle surface de Fermi ainsi obtenue est constituée de pochettes et non d'un grand cylindre. Cette sorte de repliement est une explication possible pour les mesures ARPES (voir figure 4.5 et le chapitre 23 de la référence [95]). Par contre, ces expériences mesurent un signal seulement d'un côté de la pochette et non des deux [103].

La DFT n'est pas directement capable de reproduire l'état fondamental des cuprates à cause de la corrélation importante. Entre autres, l'état fondamental prédit pour le $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ est métallique non-magnétique alors que le matériau est un isolant de Mott antiferromagnétique. Afin de palier à ce problème, on doit raffiner la fonctionnelle d'échange et corrélation pour mieux représenter l'interaction électron-électron. Comme il a été mentionné plus tôt, ce sont les électrons dans l'état $3d_{x^2-y^2}$ du cuivre qui sont au niveau de Fermi et qui sont mal décrits par la DFT. Ainsi, une méthode de raffinement dépendante de l'orbitale électronique est de mise, ce qui n'est pas nécessaire. La DFT+U, telle qu'expliquée à la section 1.2.1, permet de mieux décrire la phase isolante au début du diagramme de phases.

Les atomes de baryum et le plan basal constitué de chaînes de CuO agissent comme dopant à la structure active, soient les deux plans de CuO_2 . En ajoutant des oxygènes au plan basal, on augmente le nombre de trous dans les plans actifs, ce qui augmente la

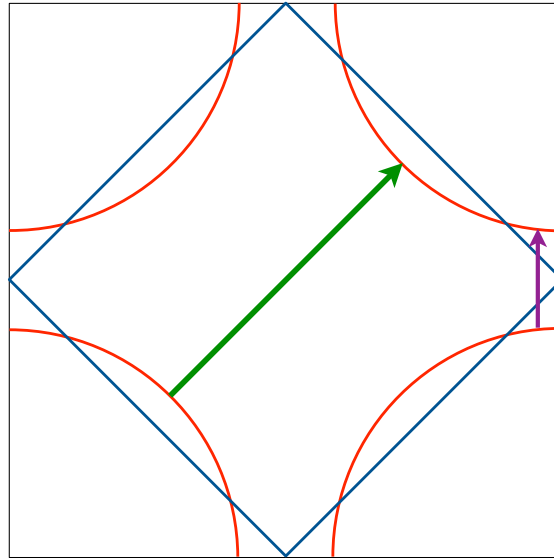


Figure 4.4: Surface de Fermi obtenue avec un modèle de liaisons fortes tel que décrit par l'équation (4.2). Si le terme de saut au second voisin est nul, la surface de Fermi est le carré bleu qui possède un emboîtement parfait pour un vecteur d'onde $\mathbf{q} = (\pi/a, \pi/a, 0)$. Cet emboîtement demeure important pour la surface cylindrique.

mobilité des électrons. En effet, en retirant un électron, les électrons avoisinants peuvent aller sur le site libre sans devoir payer une énergie U pour une double occupation. Lorsque la mobilité électronique augmente, le blindage électronique augmente aussi. Ainsi, le terme de Hubbard U diminue avec le dopage de sorte que la valeur du terme de Hubbard U requis pour bien décrire le $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ dans sa phase AFM est trop grande pour le $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.5}$.

4.1.1 Ordres magnétiques présents

L'ordre AFM n'est pas le seul ordre magnétique dans le diagramme de phases. Dans le $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$, la supraconductivité est supprimée lorsque $x \approx 1/8$ [105]. L'apparition d'un ordre magnétique stable sur 8 cellules, nommé rayure (*stripe*), est à l'origine de ce changement de phase [9, 157].

Les travaux de Simon Pesant sur le La_2CuO_4 ont montré que la rayure centrée sur un lien est un état plus stable que l'AFM dans la théorie DFT+U [120]. Cette conclusion est valide pour un dopage de 1/8 de trou par atome de cuivre ou de 1/4. Cette étude

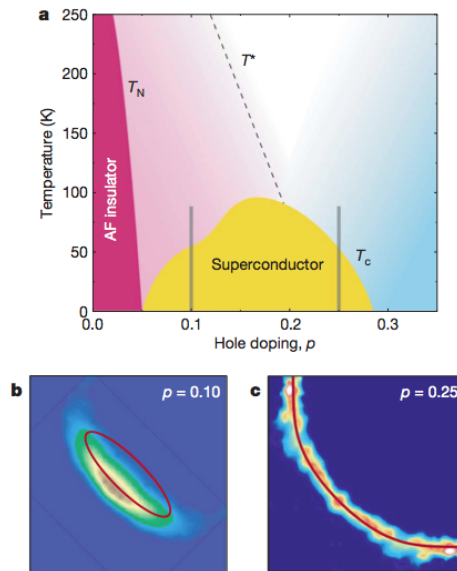


Figure 4.5: Résultats d'une mesure ARPES sur le $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.5}$ correspondant à un dopage $p = 0.1$ et sur le $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CuO}_{6+\delta}$ ($p = 0.25$) (figure tirée de [44]). La partie gauche du diagramme de phases ($p = 0$) correspond au $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$. Lorsque la phase supraconductrice est éliminée par un champ magnétique intense, les oscillations des électrons sur la surface de Fermi permettent de déterminer sa topologie. Les deux mesures sont prises de chaque côté du trait pointillé (T^*) représentant la transition de phase de l'état de pseudogap. Dans le cas du système sous-dopé (figure b), la surface de Fermi est formée de pochettes déconnectées tandis qu'elle consiste d'un grand cylindre connexe pour le cas surdopé (figure c).

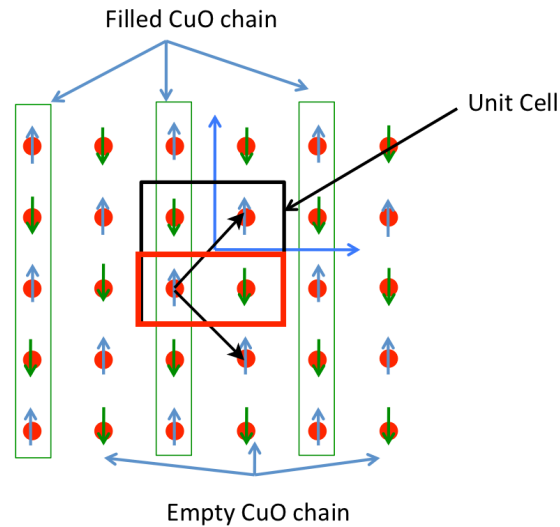


Figure 4.6: Représentation simplifiée de la cellule unitaire des cuprates. Les points rouges représentent l'atome de cuivre avec un électron de spin up ou down. La cellule unitaire normale contient un seul atome de cuivre. Dans le cas d'un système antiferromagnétique, la cellule unitaire est doublée pour inclure un atome de Cu avec un électron de chaque polarisation. Cette cellule est illustrée en rouge avec les vecteurs du réseau en noir. Dans le cas d'une superstructure de type ortho-II, il faut faire une distinction entre les atomes de cuivre sous une chaîne CuO remplie et une vide (illustrée par les rectangles verts). La cellule unitaire pour le cas antiferromagnétique contient 4 atomes et est illustrée en noir avec les vecteurs de réseau en bleu. Ces derniers ne sont pas tournés de 45° comme ceux de la phase AFM normale (c'est-à-dire sans la superstructure).

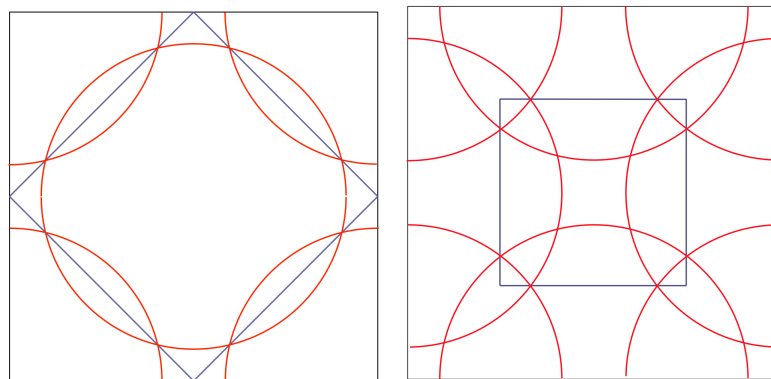


Figure 4.7: À gauche : surface de Fermi obtenue avec un modèle de liaisons fortes repliée pour tenir compte de l'antiferromagnétisme. La ligne bleue délimite la nouvelle zone de Brillouin. À droite : même chose pour la phase ortho-II. La cellule unitaire contient 4 atomes de cuivre par plan de CuO_2 telle qu'illustrée à la figure 4.6.

montre également que l'état de rayure est métallique, c'est-à-dire qu'une surface de Fermi existe. Dans mon article, j'ai exploré les mêmes idées dans le $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$. La bicouche ajoute un niveau de complexité au problème : la structure de spin peut différer d'un plan à l'autre. Évidemment, en utilisant un terme de Hubbard suffisamment grand, une anti-symétrie entre les deux plans est favorisée due à l'interaction AFM induite par le U telle qu'expliquée à la section 1.2.

Dans le YBCO, la présence de la rayure n'est pas aussi certaine que dans le La_2CuO_4 . L'anomalie dans le dôme de supraconductivité dans le diagramme de phases est moins prononcée que celle du La_2CuO_4 , mais sa présence indique quand même la possibilité qu'un ordre différent de l'antiferromagnétisme soit présent. Des expériences sur le $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.54}$ ont montré la présence d'une modulation de la charge (une onde de densité de charge) [83, 167]. Par contre, d'autres expériences dans des conditions différentes n'ont pas observé de modulation du spin, mais plutôt une onde de densité de charge incommensurable [19]. Ils semblent donc que l'ordre présent est sensible au champ magnétique appliqué.

Un objectif de notre article est de mieux comprendre la relation entre les ordres magnétiques et la structure de bandes du système, en particulier la surface de Fermi. Il est par contre difficile de comparer directement les résultats théoriques et les données expérimentales obtenues par photoémission électronique. En effet, la présence de la structure (l'alternance de chaîne vide et remplie dans le plan basal pour donner la phase ortho-II) est de sorte que la cellule unitaire est doublée, donc la zone de Brillouin est coupée de moitié. La surface de Fermi obtenue est également repliée telle qu'illustrée à la figure 4.7(a).

Afin de mieux comprendre comment régler ce problème, il faut d'abord comprendre l'expérience ARPES (*angle resolved photo-emission spectroscopy*). Dans cette expérience, un photon d'énergie et quantité de mouvement connues est envoyé à la surface du cristal. Un électron est éjecté, son énergie et sa quantité de mouvement sont mesurées. Comme la quantité de mouvement dans le plan de la surface est conservée (mais pas dans la direction normale à la surface), il est possible de mesurer la relation de dispersion des électrons. En particulier, à $E = \varepsilon_F$, la surface de Fermi est mesurée.

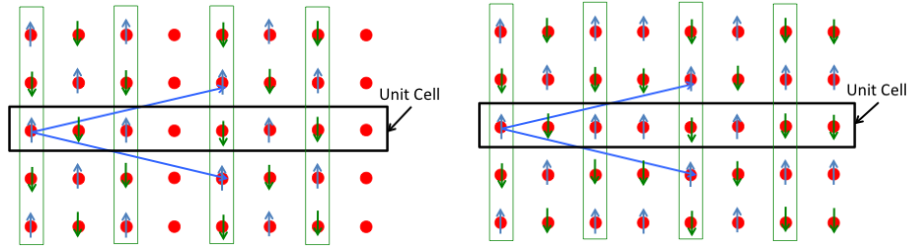


Figure 4.8: À gauche : rayure centrée sur un atome (atom-centered stripe). À droite : rayure centrée sur un lien (bond-centered stripe). Les points rouges représentent un atome de cuivre avec un électron de spin up ou down. Les flèches bleues représentent les vecteurs du réseau. Le rectangle noir représente un choix pour la cellule unitaire. L'autre choix serait un patron 4×2 (4 atomes le long de x et 2 le long de y).

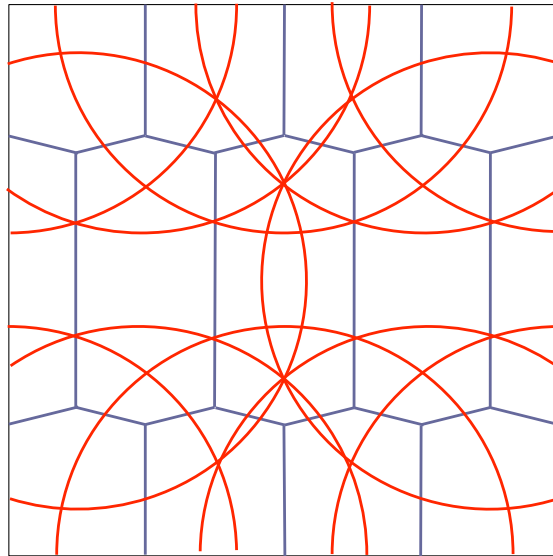


Figure 4.9: Surface de Fermi obtenue avec un modèle de liaisons fortes pour l'état de rayure sur 8 cellules illustré à la figure 4.8. La première zone de Brillouin est celle au centre délimitée par les lignes bleues. La surface de Fermi n'est complète que dans cette zone.

La quantité mesurée est en fait la fonction spectrale $A(\mathbf{k}, \omega)$ définie comme étant la partie imaginaire de la fonction de Green des électrons:

$$A(\mathbf{k}, \omega) = \text{Im}(G(\mathbf{k}, \omega)) \propto \frac{\text{Im}(\Sigma(\mathbf{k}, \omega))}{[\varepsilon_{\mathbf{k}} - \varepsilon_F - \omega - \text{Re}(\Sigma(\mathbf{k}, \omega))]^2 + [\text{Im}(\Sigma(\mathbf{k}, \omega))]^2}, \quad (4.3)$$

où Σ est l'autoénergie. Si on peut négliger cette dernière, on trouve que

$$A(\mathbf{k}, \omega) \propto \delta(\varepsilon_{\mathbf{k}} - \varepsilon_F - \omega). \quad (4.4)$$

Pour $\omega = 0$, on obtient un signal à la surface de Fermi seulement. La partie réelle de l'autoénergie Σ déplace les valeurs propres $\varepsilon_{\mathbf{k}}$ tandis que la partie imaginaire est inversement proportionnelle au temps de vie des quasi-particules. Ainsi donc, si cette composante est grande, le temps de vie est court et le signal sera difficile, voire impossible, à mesurer expérimentalement.

Ces dernières équations ne tiennent pas compte du fait que dans un cristal, $\mathbf{k} + \mathbf{G}$ et \mathbf{k} sont équivalents (pour \mathbf{G} un vecteur du réseau réciproque). Comme ce n'est plus le cas lorsque l'électron est éjecté du cristal, il faut tenir en compte les différentes composantes de la fonction d'onde électronique. En effet, dans un cristal, on a

$$\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} C_n(\mathbf{k}, \mathbf{G}) e^{i(\mathbf{k} + \mathbf{G}) \cdot \mathbf{r}}, \quad (4.5)$$

où $C(\mathbf{G})$ sont les coefficients calculés par ABINIT dans les calculs DFT. La quantité mesurée par ARPES est la quantité d'ondes planes présentes à un certain vecteur d'onde. Ainsi, le signal à \mathbf{k} et $\mathbf{k} + \mathbf{G}$ diffère :

$$A(\mathbf{k}, \omega = 0) \propto \sum_n |C_n(\mathbf{k}, \mathbf{G} = 0)|^2 \delta(\varepsilon_{n\mathbf{k}} - \varepsilon_F), \quad (4.6)$$

où $C(\mathbf{k} + \mathbf{G}, \mathbf{G} = 0) = C(\mathbf{k}, \mathbf{G})$ et $\varepsilon_{n\mathbf{k} + \mathbf{G}} = \varepsilon_{n\mathbf{k}}$. Grâce à cette idée, il est possible de décomposer les résultats obtenus par la DFT pour faire une carte ARPES qui peut être comparée directement avec les résultats expérimentaux. En temps normal, la DFT ne donne que $\varepsilon_{n\mathbf{k}}$ dans la première zone de Brillouin de sorte qu'il n'y a aucune notion de

repliement de zone de Brillouin. Il nous est possible de fournir la fonction $A(\mathbf{k}, \omega)$ parce que le calcul se fait avec une base d'ondes planes.

La destruction du grand cylindre (présent à grand dopage) à un dopage intermédiaire est particulièrement intéressante [138]. La carte ARPES obtenue est illustrée à la figure 4.5. Ces données sont pour le $\text{Ca}_{2-x}\text{Na}_x\text{CuO}_2\text{Cl}_2$. La présence d'un tel arc dans le $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.54}$ dans la phase ortho-II a été confirmé par la mesure d'une oscillation quantique [44]. Le but de mon article qui suit est de déterminer l'influence de la rayure sur la surface de Fermi.

4.2 Présentation de l'article sur le $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.5}$

4.2.1 Objectifs

Dans cet article, on s'est intéressé à l'ordre de rayure dans le YBCO. Notre groupe de recherche a déjà analysé l'effet des rayures dans le La_2CuO_4 [120]. Cet article démontre que la rayure est moins favorable que l'état antiferromagnétique bien que la différence d'énergie est faible. La surface de Fermi pour la rayure centrée sur un atome est constituée d'une pochette de taille comparable aux expériences d'oscillations quantiques. Elle n'est cependant pas située au bon endroit de la zone de Brillouin.

Le YBCO possède deux plans de CuO_2 contrairement au LCO qui n'en possède qu'un seul. Nous avons être autre regardé comme ce changement peut affecté les ordres magnétiques. De plus, les plans de CuO_2 du YBCO sont dopés indirectement en changeant la quantité d'oxygène dans les chaînes de CuO situées dans le plan basal. Ces chaînes vides et remplies forment une superstructure cristalline qui affecte la longueur des liens dans les plans actifs de CuO_2 en plus de modifier la quantité d'électrons présents.

Comme nous savons que la DFT normale n'est pas apte à décrire l'état fondamental (isolant de Mott) du YBCO_6 , nous avons exploré l'effet d'ajouter un terme du Hubbard sur les orbitales d des atomes de cuivre dans les plans de CuO_2 . En plus de comparer les énergies totales, ce qui montrait d'ailleurs que les deux états possibles de rayures sont plus hauts en énergie (donc défavorables) par rapport à l'état antiferromagnétique,

nous avons déterminé les surfaces de Fermi de ces matériaux. Pour bien comprendre les résultats, il faut considérer l'effet du repliement de zone de Brillouin dû à la superstructure tant magnétique que cristalline (dopage). Nous avons ainsi calculé l'image ARPES de quelques ordres magnétiques par la méthode de dépliement expliquée plus tôt. Ces résultats peuvent être comparés directement avec l'expérience.

4.2.2 Contribution des auteurs

Ces résultats sont la continuité de l'article de Simon Pesant. Michel Côté et moi-même avons l'idée de faire ces calculs pour le YBCO. J'aimerais au passage remercier les analystes informatiques de Calcul Québec qui m'ont permis d'utiliser le super-ordinateur Briarée pendant sa phase bêta à l'Université de Montréal me permettant de réaliser les calculs importants nécessaires à cet article. Michel Côté a contribué à l'analyse des données et à l'écriture de l'article. Il m'a également conseillé sur la direction à prendre avec le projet. J'ai fait les calculs, l'analyse des données et écrit la majorité de l'article. J'ai fait la plus grande partie de la revue de littérature avec le support de Michel qui m'a dirigé vers plusieurs articles clés. J'ai bénéficié de plusieurs discussions pertinentes avec André-Marie Tremblay et Louis Taillefer de l'Université de Sherbrooke.

4.3 Article: DFT Calculation of Fermi Surface in Stripe Ordered $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.5}$

Simon Blackburn¹ and Michel Côté¹

¹ *Département de physique , Université de Montréal, C. P. 6128 Succursale Centre-ville,
Montréal (Québec) H3C 3J7, Canada*

We present results of DFT+ U calculations for $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.5}$. We compared the antiferromagnetic phase to an 8-cell stripe order (spin density wave). We show that the AFM is the most stable phase, but a stripe order is close in energy. We expand our results in the momentum space in order to directly compare with the Fermi surfaces obtained in ARPES experiments. We argue that the important nesting in the Fermi surface leads to a damping for certain parts of the Fermi surface in an ARPES experiment.

4.3.1 Introduction

Understanding the Fermi surface in high-temperature superconductors is crucial in order to understand the superconductivity mechanism. It is a considerable challenge requiring state-of-the-art experimental and theoretical techniques [113]. In the overdoped cuprate $Tl_2Ba_2CuO_6$, the Fermi surface probed by angle-resolved photoemission spectroscopy (ARPES) is a large circle centered around (π, π) [125]. This is what is predicted by density functional theory (DFT) and tight-binding calculations [124]. In contrast, ARPES experiments in a similar material, $Bi_2Sr_{2-x}La_xCuO_{6+\delta}$ in the underdoped regime, show a Fermi surface that looks like an arc in the sense that the front of the pocket yields a strong signal while the back is very weak or absent for some dopings [103]. The presence of a pocket in underdoped $YBa_2Cu_3O_y$ (YBCO_y) for $y = 6.54$ has been confirmed by quantum oscillations measurements [44]. This system has a reported doping value of $p = 0.10$ hole per Cu atom (excluding the basal plane). These experiments taken together point to a reconstruction of the Fermi surface in the phase diagram. It is interesting to note that the quasiparticle integrity probed by ARPES vanishes at the nodal points of the Fermi surface for a doping of $p \approx 0.10 - 0.15$ [53]. This marks the limit between a Fermi liquid behavior at higher doping and Mott physics at low doping. Many explanations are proposed to explain this reconstruction of the Fermi surface. In particular, a charge density wave has been proposed leading to a pocket centered around $\mathbf{k} = (\pi, 0)$ in the undoped system's Brillouin zone (BZ) [86] (for a review, see Ref. [75, 159]). Such a charge order has been reported from nuclear magnetic resonance measurements [167] and thermoelectric transport properties [83] in YBCO_y near $y = 6.5$. A recent X-ray diffraction experiment found a charge density wave with a wave vector of $\mathbf{q} = (0, 0.33, 0.5)$ [19] in YBCO_{6.54} in the ortho-II phase. This magnetic order is similar to the stripe order found in $La_{2-x}Ba_xCuO_4$ at doping $x = 1/8$ leading to a suppression of superconductivity [157]. This stripe order comes in two variety : atom-centered and bond-centered [9, 157]. DFT calculations of stripe order in doped La_2CuO_4 showed that the bond-centered is the most stable one [120]. Unlike La_2CuO_4 , YBCO_y is made of a bilayer of CuO_2 which could change the magnetic order at a certain

doping. For instance, for $\text{YBCO}_{6.5}$, which corresponds to a doping of $p \approx 0.10$, which is fairly close to $1/8$. This particular quantity of oxygen is interesting for many reasons. It is where the reconstruction of the Fermi surface happens and where a kink appears in the superconducting dome of the phase diagram [156]. Also, the oxygen is ordered, leading to the ortho-II superstructure which is an alternation of filled CuO chains and empty Cu chains in the basal plane. DFT calculations on stripe ordered cuprates showed that this state is favorable in energy in doped La_2CuO_4 [120].

Recent DFT calculations in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ were performed within the self-interaction correction approximation with a constant Hubbard term for the antiferromagnetic order at different dopings (various values of x) [91]. It presented a closer look at the interplay between the chain order and the effective hole doping of the CuO_2 planes.

Previous DFT calculations in metallic $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.5}$ in the ortho-II phase without any magnetic phase present failed to show the presence of the electron pocket measured in experiments [128]. In this paper, we use density functional theory, with a Hubbard term (DFT+U), to calculate the band structure of different magnetic orders in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.5}$ in the ortho-II phase.

4.3.2 Method

Calculations are based on the DFT approach as implemented in ABINIT [60] which uses a plane-wave basis set. More specifically, we used the PAW formalism [154] with customized pseudopotentials, all of which reproduces the correct bond length in undoped $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ when this structure is fully relaxed. We compare the AFM checkerboard order to both the atom-centered stripe (AC) and bond-centered stripe (BC) in the ortho-II phase of $\text{YBCO}_{6.5}$. For all calculations, the structure is fully relaxed with the spin order. Only the spin on the Cu atoms in the CuO_2 planes are considered. These three magnetic phases are depicted in Fig. 4.11. In this context, the stripes are considered to be static spin density wave commensurate over 8 copper atoms along the a axis. The b axis is considered as antiferromagnetic. It is important to note that the non-magnetic unit cell is doubled along the a axis ($\text{Y}_2\text{Ba}_4\text{Cu}_6\text{O}_{13}$) due to the ortho-II structural phase. Indeed, the CuO chains located above the CuO_2 plane are an alternation of filled and empty

chains (with regards to the oxygen) going along the b axis. This is shown in Fig. 4.10. We used an energy cutoff of 800 eV for the plane-wave representation of the electronic states. The exchange-correlation functional used is the PBE which is known to improve the description of the band structure over the LDA approximation [118]. The Brillouin zone for the ortho-II phase is half of the one for the Mott insulator YBCO_6 due to the presence of an alternation of filled and empty CuO chains in the basal plane.

Integrations in the Brillouin zone (BZ) are done using a $12 \times 12 \times 4$ k -grid for the AFM system. The BZ for such a system is a fourth of the undoped system. Indeed, due to the presence of the ortho-II superstructure, 4 unit cells are required to fully capture the AFM order. For the stripe ordered (AC and BC) systems, a k -grid of the $8 \times 8 \times 4$ is used.

The PAW formalism is a natural framework to include a static Hubbard term (DFT+U) on the copper d -orbitals. Details of the implementation are given in Ref [6]. The Hubbard term U is varied between 2 and 8 eV. The ground state is found non-magnetic if the Hubbard term is too small which is a well-documented problem of DFT [150]. The undoped system, YBCO_6 needs $U = 8$ eV in order to match the calculated magnetic moment on the Cu atom with the experimental data [156]. Since $\text{YBCO}_{6.5}$ is hole-doped, hence closer to the metallic phase, we expect this U term to be screened therefore smaller than 8 eV. The double-counting term is calculated in the around-mean field (AMF) approximation [87]. We compared the results with the fully localized limit (FLL) [37] and found no significant differences.

4.3.3 Results and Discussion

In Fig. 4.12, we show the energy of the AFM, atom-centered and bond-centered stripes relative to the non-magnetic state as a function of the Hubbard term U . The AFM state is lower in energy for any given value of U . This comes from the AFM coupling arising from the Hubbard term. The presence of a ferromagnetic link in the bond-centered stripe explains why this phase has a higher energy than the AFM phase. Indeed, the Hubbard term acts as a AFM coupling. Therefore, as U increases, the energy cost for having this phase increases. Higher order correction to the exchange-correlation

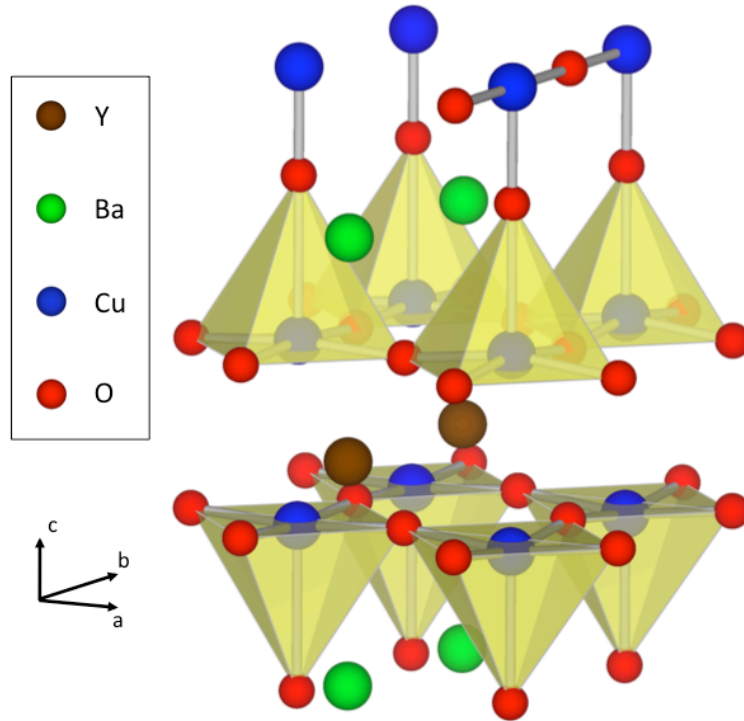


Figure 4.10: (Color online) $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.5}$ structure in the ortho-II phase. The CuO chains located above the CuO_2 plane are an alternation of filled and empty chains going along the b axis. The O atoms on the filled chains act as hole dopant for the CuO_2 bilayer. In this case, the reported doping for a CuO_2 plane is $p = 0.10$ which is close to $1/8$, the doping favoring a stripe order. The filled chain helps pinning a spin-less line of Cu atom in an atom-centered stripe (see text). We show 2 unit cells (doubled along the b axis).

energy will damp this term leading to a weaker AFM link. The energy difference between the stripe order and the AFM order could be reduced.

It is noteworthy to state that NMR experiments find a charge density wave with no spin order in $\text{YBCO}_{6.54}$ and a spin-density wave in $\text{YBCO}_{6.45}$ [167]. This could be explained by the presence of a magnetic field in the NMR experiment or by a fluctuating stripe order extremely sensitive to the CuO_2 plane doping. Our calculations indicates that this is indeed the case. Assuming that only the Hubbard energy factors in the difference of energy when the doping changes from p to $p + \Delta p$, then we can estimate the mean-field energy difference to be $\Delta E \approx -\frac{U}{2}(1 - 2(n - p))\Delta p$. So for $U \sim 2$ eV, $n = \frac{1}{2}$ as expected in the undoped system, $p = 0.10$ and a reasonable $\Delta p = 0.01$, we find a

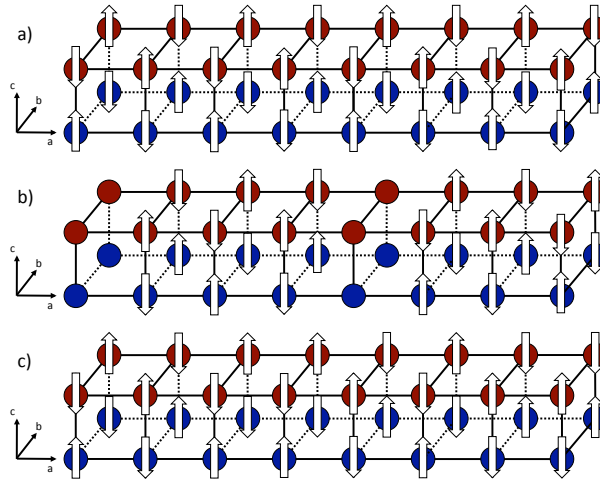


Figure 4.11: (Color online) Three magnetic phases for the CuO_2 planes in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.5}$. Copper atoms on the lower plane are depicted in blue while those on the upper plane are red. Oxygen atoms on the Cu-Cu bonds are not shown. a) Anti-ferromagnetic (AFM) order. The cell shown is 4 times the unit cell as one must take the ortho-II configuration of CuO chain into account when determining the unit cell. b) Atom-centered Stripe (AC). The atom without an arrow has no net magnetic moment. This leads to an increased local density giving a charge order on 4 cell compatible with NMR experiments [167]. c) Bond-centered Stripe (BC). All the Cu atoms have a net magnetic moment. A ferromagnetic link is present where a spin-less line would be present in the AC order. In both stripe orders, spins are arranged in an anti-ferromagnetic fashion along the b -axis. Cells shown are two times the unit cell. In all three cases, spins in the two planes are anti-aligned as these configurations have lower energy than the aligned ones.

difference of energy of the order of 0.002 eV which is comparable to the difference in energy between the stripe order and the AFM order as shown in figure 4.12. If we assume that the oxygen content x varies linearly with the doping p , then a variation of doping of 0.01 gives an oxygen concentration of 6.55 which is close to the reported experimental system with the closed pocket [44].

It was suggested that the CuO chains are crucial in pinning the metallic line (no net spin) in the AC stripe [167]. We find that the AC stripe is in fact unstable if the spin-less line is placed under an empty chain. The system reverts back to a BC stripe in this case. This suggests that the ortho-II phase is important for the stripe.

The calculated Fermi surface cannot be directly compared to experimental data, in particular ARPES. Indeed, a DFT calculation will yield a Fermi surface defined in a

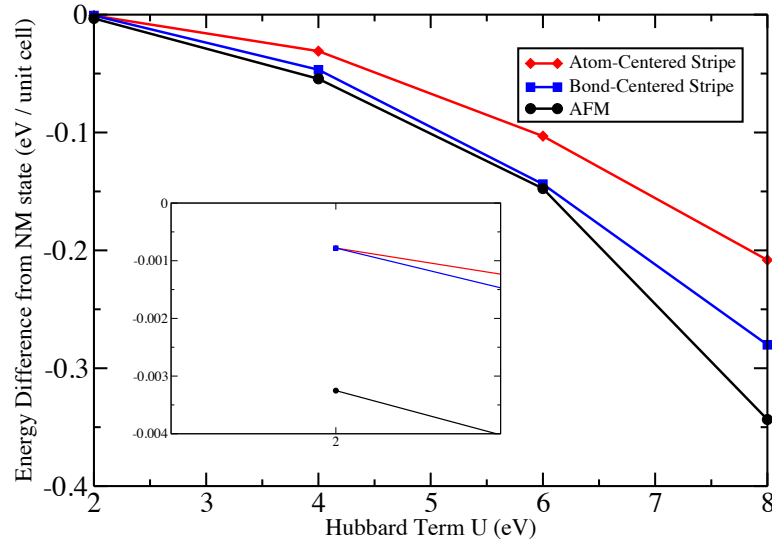


Figure 4.12: (Color online) Total energy as a function of the Hubbard term U per in-plane Cu atom. The zero energy is defined by the energy of the non-magnetic state. Inset : values for $U=2$ eV. For a low value of U , the bond-centered stripe is unstable and becomes atom-centered. For any value of U , the anti-ferromagnetic state (AFM) is the most stable as expected from the Hubbard model. The energy difference between the stripes and the AFM state could be overcome by a small variation of the doping Δp of the order of 0.01 (see text).

folded Brillouin zone due to the supercell needed to reproduce the magnetic order as shown in Fig. 4.13. An ARPES measurement should be insensitive to such a folding, especially if the symmetry-breaking potential is weak. Since ABINIT uses a planewave basis set, we can write the wavefunction at a given \mathbf{k} -point for a band n as :

$$\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} C_n(\mathbf{k} + \mathbf{G}) e^{i(\mathbf{k} + \mathbf{G}) \cdot \mathbf{r}} \quad (4.7)$$

where the sum is performed over all possible reciprocal vector \mathbf{G} as defined by the large cell (doubled for the ortho-II structure, quadrupled for the AFM and octupled for both stripes). Here, \mathbf{k} is defined in the first Brillouin zone. Coefficients $C(G)$ obey a normalization rule : $\sum_G |C(G)|^2 = 1$. An ARPES experiment, or similar experiment, will measure the amount of planewave at a given energy (in occurrence, the Fermi level). If

interactions are negligible, the spectral function should be

$$A(\mathbf{k}) \propto \sum_n |C_n(\mathbf{k})|^2 \delta(\varepsilon_{n\mathbf{k}} - \varepsilon_F) \quad (4.8)$$

where ε_F is the Fermi level and $\varepsilon_{n\mathbf{k}}$ is the band energy (with the usual result that $\varepsilon_{n\mathbf{k}+\mathbf{G}} = \varepsilon_{n\mathbf{k}}$). Here, \mathbf{k} is not restricted in the first BZ which allows us to create a map of the spectral function in the unfolded zone as defined by the undoped system YBCO₆. The spectral functions for a very weak AFM system (barely symmetry breaking) and the AC stripe are shown in Fig. 4.14 and 4.15 respectively.

In the weak AFM case depicted in Fig. 4.14, we see that a pocket emerges centered at $(\pi/2, \pi/2)$ as seen in ARPES result [138]. This behavior has been predicted by tight-binding model taking the chain states into account [40]. However, we see two pockets which is explained by the double CuO₂ layer. Such a pocket exists because of the weak mixing of states opening a gap in the Fermi surface thus creating the pocket. A gross estimation of the size of this pocket gives a quantum oscillation around 400 T, in agreement with reported experiments [44, 70, 83]. Another frequency arises from the pocket centered at $(\pi, 0)$ and $(0, \pi)$ with a frequency of about 1200 T which agrees with a reported value of 1130 T [12]. This pocket centered at $\mathbf{k} = (\pi, 0)$ has been suggested in previous study to explain the negative Hall resistivity measured [86].

This pocket appears slightly different in the AC stripe spectral function, shown in Fig. 4.15. The correct Brillouin zone with the Fermi surface is shown in Fig. 4.13. However, there is only one possible quantum oscillation frequency in this system whereas two distinct frequencies exist in the weak AFM system. However, interactions, not taken correctly into account in our calculations, could change this picture.

Indeed, if interactions are important, then the electron's Green function has a non-negligible self-energy term. In the correct form, the spectral function depends on this interaction as $A(\mathbf{k}, \omega = 0) \propto \text{Im}(G(\mathbf{k}, \omega = 0))$ with $G(\mathbf{k}, \omega)$ the Green function. This

implies that

$$A(\mathbf{k}, \omega = 0) = -\frac{1}{\pi} \sum_n |C_n(\mathbf{k})|^2 \frac{(Im(\Sigma(\mathbf{k}, \omega = 0)))^2}{(\varepsilon_{n\mathbf{k}} + Re(\Sigma(\mathbf{k}, \omega = 0)) - \varepsilon_F)^2 + (Im(\Sigma(\mathbf{k}, \omega = 0)))^2} \quad (4.9)$$

where Σ is the self-energy. If this quantity is small, then we recover Eq. (4.8). We see that the imaginary part of the self-energy acts as an inverse life-time for the quasi-particle measured by ARPES. The imaginary part of the self-energy taken at $\omega = 0$ is proportional to the nesting function $N_F(\mathbf{k})$ which is given by

$$N_F(\mathbf{k}) = \sum_{m,n,\mathbf{q}} \delta(\varepsilon_{m,\mathbf{k}+\mathbf{q}} - \varepsilon_F) \delta(\varepsilon_{n,\mathbf{k}} - \varepsilon_F), \quad (4.10)$$

which has a significant value only when different pieces of the Fermi surface has the same form in different parts of the Brillouin zone. We see then that pockets located at $(0, \pi)$ and $(\pi, 0)$ in Fig. 4.14 should vanish as they exhibit significant nesting for a wave vector $(0, \pi/4)$ and $(\pi/4, 0)$ respectively.

In conclusion, we have presented results of *ab initio* calculations on ortho-II $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.5}$ with a Hubbard term added. We showed that the antiferromagnetic phase is more stable than the atom-centered and bond-centered stripes. Unfolding the Brillouin zone allows our results to be directly compared to ARPES data. The reported pocket is seen only in the AFM scenario. The pocket calculated in the atom-centered stripe is incompatible with experimental results.

ACKNOWLEDGMENTS

This work was supported by the Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada (Canada), Calcul Québec and Compute Canada. The authors would like to thanks A.-M. Tremblay and L. Taillefer for useful conversations.

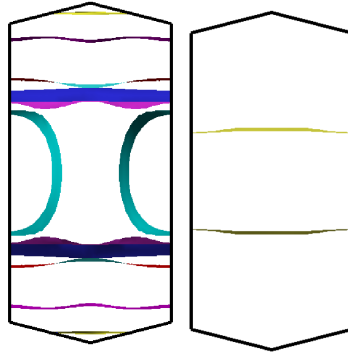


Figure 4.13: (Color online) Left : Fermi surface for the atom centered stripe with $U=4$ eV; right : same thing for the bond centered stripe. The folded Brillouin zone is shown as the unit cell has 8 unit cells due to the presence of the spin order. The Fermi surface of the bond-centered stripe comes from states on the basal plane. The pocket in the atom-centered stripe

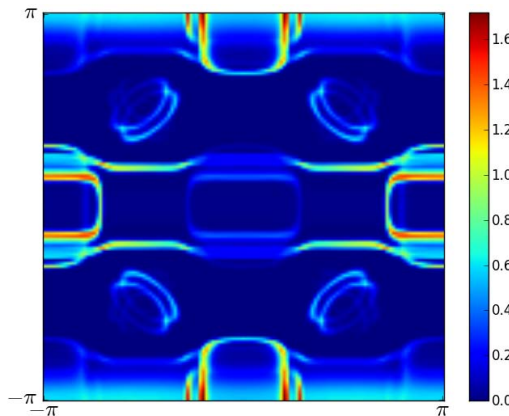


Figure 4.14: (Color online) Spectral Function for AFM system with $U=1$ eV in the unfolded BZ. Two pockets are visible near $(\pi/2, \pi/2)$. This is expected as there are 2 CuO_2 planes in the unit cell. The front of the pocket has a stronger intensity than the back as measured in ARPES experiments. This is explained by the fact that the back of the pocket comes from a repetition of the front of the arc located at $(-\pi/2, -\pi/2)$ which implies that it's modulated by the coefficient $|C_{(\pi,\pi)}|^2$ as described by equation (4.8).

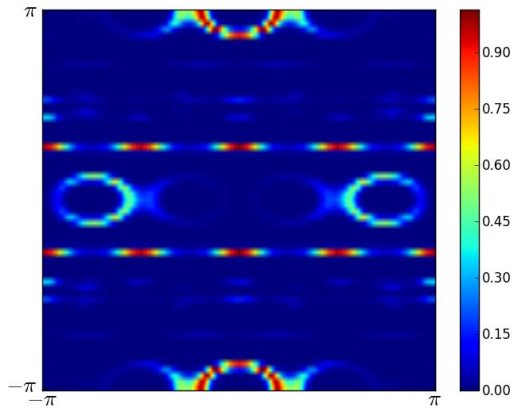


Figure 4.15: (Color online) Spectral Function for atom centered stripe system with $U=4$ eV in the unfolded BZ. The pocket is not located near $(\pi/2, \pi/2)$ so it cannot be reconciled with experiments

CHAPITRE 5

CONCLUSION

Les résultats présentés dans les chapitres précédents montrent la pertinence de la théorie de la fonctionnelle de la densité pour prédire et expliquer les propriétés électroniques des matériaux supraconducteurs. La surface de Fermi est une construction mathématique cruciale pour comprendre comment la supraconductivité peut émerger. La corrélation et la présence de plusieurs ordres magnétiques dans le diagramme de phase font en sorte qu'il n'est pas toujours possible d'obtenir une description adéquate de cette surface dans le cadre de la DFT. L'utilisation du terme de Hubbard permet de corriger certaines lacunes lorsqu'un système possède des états fortement localisés comme c'est le cas dans les cuprates. Il n'en demeure pas moins que la surface de Fermi permet de comprendre l'émergence de ces ordres magnétiques.

Dans le $\text{NbC}_{1-x}\text{N}_x$, un supraconducteur conventionnel, la forme cylindrique de la surface de Fermi permet une augmentation significative du couplage entre les électrons et les phonons. Cela se traduit ultimement par une hausse de la température critique de transition à l'état supraconducteur. Cette augmentation provient de l'amollissement de l'énergie d'un mode de vibration du réseau. Lorsque la quantité d'électrons devient trop grande, cela se traduit par une déstabilisation de la structure menant à une transition de phase cristalline.

La surface de Fermi des pnictures de fer est également constituée normalement de cylindres. Lorsque les deux cylindres ont une taille similaire, les électrons peuvent s'apparier et donc mener à un état supraconducteur comme expliqué dans le modèle s_{\pm} . Dans le LaFe_2P_2 , la DFT prédit la disparition du cylindre centré autour du point Γ , de sorte que ce matériau n'atteint pas l'état supraconducteur. Pour comparer la surface de Fermi du matériau avec les données expérimentales sur les oscillations quantiques, il est nécessaire d'utiliser une méthode d'interpolation pour obtenir les valeurs des énergies sur un plan définissant une coupe de la zone de Brillouin. La méthode des fonctions de Wannier maximale localisée permet d'obtenir une comparaison directe entre la

théorie et l'expérience. Les calculs DFT pour la surface de Fermi s'avèrent être en excellent accord pour le LaFe_2P_2 et le YbCoIn_5 , un matériau à fermion lourd.

Finalement, dans les cuprates, la richesse du diagramme de phases rend la comparaison directe avec l'expérience plus difficile. La surface de Fermi dans un modèle de liaisons fortes est constituée d'un grand cylindre montrant un emboîtement considérable pour un vecteur d'onde menant à une phase antiferromagnétique. Pour bien décrire cette phase, il est nécessaire d'ajouter le terme de Hubbard U sur les orbitales d du cuivre afin de correctement obtenir un isolant pour le $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$. Dans le $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.5}$, des expériences récentes ont montré la présence d'ordre de densité de charge et de spin sur plusieurs cellules. Mes calculs ont montré que ces ordres ne sont pas suffisants à expliquer la reconstruction de la surface de Fermi qui transforme le grand cylindre prévu en liaisons fortes par des pochettes dans une région du diagramme de phase correspondant au $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.5}$.

RÉFÉRENCES

- [1] C. Adamo et V. Barone. Toward reliable density functional methods without adjustable parameters: The PBE0 model. *The Journal of Chemical Physics*, 110: 6158–6170, 1999. doi: 10.1063/1.478522.
- [2] P. B. Allen. Neutron Spectroscopy of Superconductors. *Phys. Rev. B*, 6:2577–2579, 1972. doi: 10.1103/PhysRevB.6.2577.
- [3] P. B. Allen et M. L. Cohen. Superconductivity and Phonon Softening. *Phys. Rev. Lett.*, 29:1593–1596, 1972. doi: 10.1103/PhysRevLett.29.1593.
- [4] P. B. Allen et R. C. Dynes. Transition temperature of strong-coupled superconductors reanalyzed. *Phys. Rev. B*, 12:905–922, 1975. doi: 10.1103/PhysRevB.12.905.
- [5] P. B. Allen et B. Mitrovic. *Theory of Superconducting T_c* . Solid State Physics 37: 1-92, 1982.
- [6] B. Amadon, F. Jollet et M. Torrent. γ and β cerium: LDA + U calculations of ground-state parameters. *Phys. Rev. B*, 77:155104, 2008. doi: 10.1103/PhysRevB.77.155104.
- [7] B. Amadon, F. Lechermann, A. Georges, F. Jollet, T. O. Wehling et A. I. Lichtenstein. Plane-wave based electronic structure calculations for correlated materials using dynamical mean-field theory and projected local orbitals. *Phys. Rev. B*, 77: 205112, 2008. doi: 10.1103/PhysRevB.77.205112.
- [8] V. I. Anisimov et O. Gunnarsson. Density-functional calculation of effective Coulomb interactions in metals. *Phys. Rev. B*, 43:7570–7574, 1991. doi: 10.1103/PhysRevB.43.7570.
- [9] V. I. Anisimov, M. A. Korotin, A. S. Mylnikova, A. V. Kozhevnikov, Dm. M. Korotin et J. Lorenzana. Computation of stripes in cuprates within the LDA + U method. *Phys. Rev. B*, 70:172501, 2004. doi: 10.1103/PhysRevB.70.172501.

- [10] V. I. Anisimov, J. Zaanen et O. K. Andersen. Band theory and Mott insulators: Hubbard U instead of Stoner I . *Phys. Rev. B*, 44:943–954, 1991. doi: 10.1103/PhysRevB.44.943.
- [11] N.W. Ashcroft et N. D. Mermin. *Solid State Physics*. Thomson Learning, 1976.
- [12] A. Audouard, C. Jaudet, D. Vignolles, R. Liang, D. A. Bonn, W. N. Hardy, L. Taillefer et C. Proust. Multiple quantum oscillations in the de Haas–van Alphen spectra of the underdoped high-temperature superconductor $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.5}$. *Phys. Rev. Lett.*, 103:157003, 2009. doi: 10.1103/PhysRevLett.103.157003.
- [13] A. Q. R. Baron, H. Uchiyama, Y. Tanaka, S. Tsutsui, D. Ishikawa, S. Lee, R. Heid, K.-P. Bohnen, S. Tajima et T. Ishikawa. Kohn anomaly in MgB_2 by inelastic X-Ray scattering. *Phys. Rev. Lett.*, 92:197004, 2004. doi: 10.1103/PhysRevLett.92.197004.
- [14] E. D. Bauer, Y.-F. Yang, C. Capan, R. R. Urbano, C. F. Miclea, H. Sakai, F. Ronning, M. J. Graf, A. V. Balatsky, R. Movshovich, A. D. Bianchi, A. P. Reyes, P. L. Kuhns, J. D. Thompson et Z. Fisk. Electronic inhomogeneity in a Kondo lattice. *Proc. Natl. Acad. Sci.*, 108:6857, 2011. doi: 10.1073/pnas.1103965108.
- [15] J. G. Bednorz et K. A. Muller. Possible high T_c superconductivity in the Ba-La-Cu-O system. *Zeitschrift für Physik B Condensed Matter*, 64:189–193, 1986. doi: 10.1007/BF01303701.
- [16] A. Bianchi, R. Movshovich, C. Capan, P. G. Pagliuso et J. L. Sarrao. Avoided antiferromagnetic order and quantum critical point in CeCoIn_5 . *Phys. Rev. Lett.*, 91:257001, 2003. doi: 10.1103/PhysRevLett.91.257001.
- [17] A. Bianchi, R. Movshovich, C. Capan, P. G. Pagliuso et J. L. Sarrao. Possible Fulde-Ferrell-Larkin-Ovchinnikov superconducting state in CeCoIn_5 . *Phys. Rev. Lett.*, 91:187004, 2003. doi: 10.1103/PhysRevLett.91.187004.

- [18] A. Bianchi, R. Movshovich, N. Oeschler, P. Gegenwart, F. Steglich, J. D. Thompson, P. G. Pagliuso et J. L. Sarrao. First-order superconducting phase transition in CeCoIn₅. *Phys. Rev. Lett.*, 89:137002, 2002. doi: 10.1103/PhysRevLett.89.137002.
- [19] E. Blackburn, J. Chang, M. Hücker, A. T. Holmes, N. B. Christensen, Ruixing Liang, D. A. Bonn, W. N. Hardy, U. Rütt, O. Gutowski, M. v. Zimmermann, E. M. Forgan et S. M. Hayden. X-ray diffraction observations of a charge-density-wave order in superconducting ortho-ii YBa₂Cu₃O_{6.54} single crystals in zero magnetic field. *Phys. Rev. Lett.*, 110:137004, 2013. doi: 10.1103/PhysRevLett.110.137004.
- [20] E. Blackburn, P. Das, M. R. Eskildsen, E. M. Forgan, M. Laver, C. Niedermayer, C. Petrovic et J. S. White. Exploring the fragile antiferromagnetic superconducting phase in CeCoIn₅. *Phys. Rev. Lett.*, 105:187001, 2010. doi: 10.1103/PhysRevLett.105.187001.
- [21] S. Blackburn, M. Côté, S. G. Louie et M. L. Cohen. Enhanced electron-phonon coupling near the lattice instability of superconducting NbC_{1-x}N_x from density-functional calculations. *Phys. Rev. B*, 84:104506, 2011. doi: 10.1103/PhysRevB.84.104506.
- [22] P. E. Blöchl. Projector augmented-wave method. *Phys. Rev. B*, 50:17953–17979, 1994. doi: 10.1103/PhysRevB.50.17953.
- [23] G. E. Blonder, M. Tinkham et T. M. Klapwijk. Transition from metallic to tunneling regimes in superconducting microconstrictions: Excess current, charge imbalance, and supercurrent conversion. *Phys. Rev. B*, 25:4515–4532, 1982. doi: 10.1103/PhysRevB.25.4515.
- [24] L. Boeri, O. V. Dolgov et A. A. Golubov. Is LaFeAsO_{1-x}F_x an electron-phonon superconductor? *Phys. Rev. Lett.*, 101:026403, 2008. doi: 10.1103/PhysRevLett.101.026403.

- [25] K.-P. Bohnen, R. Heid et M. Krauss. Phonon dispersion and electron-phonon interaction for $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ from first-principles calculations. *Europhysics Letters*, 64:104, 2003. doi: 10.1209/epl/i2003-00143-x.
- [26] C. H. Booth, T. Durakiewicz, C. Capan, D. Hurt, A. D. Bianchi, J. J. Joyce et Z. Fisk. Electronic structure and f -orbital occupancy in Yb-substituted CeCoIn_5 . *Phys. Rev. B*, 83:235117, 2011. doi: 10.1103/PhysRevB.83.235117.
- [27] C. Capan, Y.-J. Jo, L. Balicas, R. G. Goodrich, J. F. DiTusa, I. Vekhter, C. P. Murphy, A. D. Bianchi, L. D. Pham, J. Y. Cho, J. Y. Chan, D. P. Young et Z. Fisk. Fermi surface evolution through a heavy-fermion superconductor-to-antiferromagnet transition: de Haas–van Alphen effect in Cd-substituted CeCoIn_5 . *Phys. Rev. B*, 82:035112, 2010. doi: 10.1103/PhysRevB.82.035112.
- [28] C. Capan, G. Seyfarth, D. Hurt, B. Prevost, S. Roorda, A. D. Bianchi et Z. Fisk. Wilson ratio in Yb-substituted CeCoIn_5 . *Europhys. Lett.*, 92:47004, 2010. doi: 10.1209/0295-5075/92/47004.
- [29] A. Carrington. Quantum oscillation studies of the Fermi surface of iron-pnictide superconductors. *Reports on Progress in Physics*, 74:124507, 2011. doi: 10.1088/0034-4885/74/12/124507.
- [30] H. Chen, Y. Ren, Y. Qiu, Wei Bao, R. H. Liu, G. Wu, T. Wu, Y. L. Xie, X. F. Wang, Q. Huang et X. H. Chen. Coexistence of the spin-density wave and superconductivity in $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$. *Europhysics Letters*, 85:17006, 2009. doi: 10.1209/0295-5075/85/17006.
- [31] T. Y. Chen, Z. Tesanovi, R. H. Liu, X. H. Chen et C. L. Chien. A BCS-like gap in the superconductor $\text{SmFeAsO}_{0.85}\text{F}_{0.15}$. *Nature*, 453:1224–1227, 2008. doi: 10.1038/nature07081.
- [32] X.-J. Chen, V. V. Struzhkin, Z. Wu, R. E. Cohen, S. Kung, H.-K. Mao, R. J. Hemley et A. N. Christensen. Electronic stiffness of a superconducting niobium nitride

- single crystal under pressure. *Phys. Rev. B*, 72:094514, 2005. doi: 10.1103/PhysRevB.72.094514.
- [33] J.-H. Chu, H.-H. Kuo, J. G. Analytis et I. R. Fisher. Divergent nematic susceptibility in an iron arsenide superconductor. *Science*, 337:710–712, 2012. doi: 10.1126/science.1221713.
- [34] M. Cococcioni. *A LDA+U study of selected iron compounds*. Thèse de doctorat, International School for Advanced Studies (SISSA), 2002.
- [35] M. Cococcioni et S. de Gironcoli. Linear response approach to the calculation of the effective interaction parameters in the LDA + U method. *Phys. Rev. B*, 71:035105, 2005. doi: 10.1103/PhysRevB.71.035105.
- [36] V. Cvetkovic et Z. Tesanovic. Multiband magnetism and superconductivity in Fe-based compounds. *Europhysics Letters*, 85:37002, 2009. doi: 10.1209/0295-5075/85/37002.
- [37] M. T. Czyżyk et G. A. Sawatzky. Local-density functional and on-site correlations: The electronic structure of La_2CuO_4 and LaCuO_3 . *Phys. Rev. B*, 49:14211–14228, 1994. doi: 10.1103/PhysRevB.49.14211.
- [38] E. Dagotto. Correlated electrons in high-temperature superconductors. *Rev. Mod. Phys.*, 66:763–840, 1994. doi: 10.1103/RevModPhys.66.763.
- [39] A. Damascelli, Z. Hussain et Z.-X. Shen. Angle-resolved photoemission studies of the cuprate superconductors. *Rev. Mod. Phys.*, 75:473–541, 2003. doi: 10.1103/RevModPhys.75.473.
- [40] T. Das. Electron-like Fermi surface and in-plane anisotropy due to chain states in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ superconductors. *Phys. Rev. B*, 86:064527, 2012. doi: 10.1103/PhysRevB.86.064527.
- [41] G. Deutscher. Andreev–Saint-James reflections: A probe of cuprate superconductors. *Rev. Mod. Phys.*, 77:109–135, 2005. doi: 10.1103/RevModPhys.77.109.

- [42] C. Dhital, Z. Yamani, W. Tian, J. Zeretsky, A. S. Sefat, Z. Wang, R. J. Birgeneau et S. D. Wilson. Effect of uniaxial strain on the structural and magnetic phase transitions in BaFe_2As_2 . *Phys. Rev. Lett.*, 108:087001, 2012. doi: 10.1103/PhysRevLett.108.087001.
- [43] H. Ding, P. Richard, K. Nakayama, K. Sugawara, T. Arakane, Y. Sekiba, A. Takayama, S. Souma, T. Sato, T. Takahashi, Z. Wang, X. Dai, Z. Fang, G. F. Chen, J. L. Luo et N. L. Wang. Observation of Fermi-surface-dependent nodeless superconducting gaps in $\text{Ba}_{0.6}\text{K}_{0.4}\text{Fe}_2\text{As}_2$. *Europhysics Letters*, 83:47001, 2008. doi: 10.1209/0295-5075/83/47001.
- [44] N. Doiron-Leyraud, C. Proust, D. LeBoeuf, J. Levallois, J. B. Bonnemaïson, R. Liang, D. A. Bonn, W. N. Hardy et L. Taillefer. Quantum oscillations and the Fermi surface in an underdoped high- T_c superconductor. *Nature*, 447:565, 2007. doi: 10.1038/nature05872.
- [45] O. V. Dolgov, I. I. Mazin, D. Parker et A. A. Golubov. Interband superconductivity: Contrasts between Bardeen-Cooper-Schrieffer and Eliashberg theories. *Phys. Rev. B*, 79:060502, 2009. doi: 10.1103/PhysRevB.79.060502.
- [46] R. M. Dreizler et E. K. U. Gross. *Density Functional Theory : An approach to the Quantum Many-Body Problem*. Springer-Verlag, 1990.
- [47] R. C. Dynes. Mcmillan's equation and the T_c of superconductors. *Solid State Commun.*, 10:615, 1972. doi: 10.1016/0038-1098(72)90603-5.
- [48] M. Dzero et X. Huang. Correlated disorder in Kondo lattice. *arXiv*, page 1108.3872, 2011. doi: 10.1088/0953-8984/24/7/075603.
- [49] E. A. Ekimov, V.A. Sidorov, E.D. Bauer, N.N. Mel'nik, N.J. Curro, J.D. Thompson et S.M. Stishov. Superconductivity in diamond. *Nature*, 428:542–545, 2004.
- [50] S. Elgazzar, I. Opahle, M. Richter et P. M. Openeer. Electronic structure and Fermi surface of PrMIn_5 ($M = \text{Co}, \text{Rh}, \text{and Ir}$) compounds. *Phys. Rev. B*, 77:125105, 2008. doi: 10.1103/PhysRevB.77.125105.

- [51] M. Ernzerhof et G. E. Scuseria. Assessment of the Perdew–Burke–Ernzerhof exchange-correlation functional. *The Journal of Chemical Physics*, 110:5029–5036, 1999. doi: 10.1063/1.478401.
- [52] C. Fang, H. Yao, W.-F. Tsai, J. Hu et S. A. Kivelson. Theory of electron nematic order in LaFeAsO. *Phys. Rev. B*, 77:224509, 2008. doi: 10.1103/PhysRevB.77.224509.
- [53] D. Fournier, G. Levy, Y. Pennec, J. L. Mcchesney, A. Bostwick, E. Rotenberg, R. Liang, W. N. Hardy, D. A. Bonn, I. S. Elfimov et A. Damascelli. Loss of nodal quasiparticle integrity in underdoped YBa₂Cu₃O_{6+x}. *Nat Phys*, 6:905–911, 2010. doi: 10.1038/nphys1763.
- [54] M. Fu, D. A. Torchetti, T. Imai, F. L. Ning, J.-Q. Yan et A. S. Sefat. Nmr search for the spin nematic state in a LaFeAsO single crystal. *Phys. Rev. Lett.*, 109:247001, 2012. doi: 10.1103/PhysRevLett.109.247001.
- [55] P. Fulde et R. A. Ferrell. Superconductivity in a strong spin-exchange field. *Phys. Rev.*, 135:A550, 1964. doi: 10.1103/PhysRev.135.A550.
- [56] A. Y. Ganin, Y. Takabayashi, Y. Z. Khimyak, S. Margadonna, A. Tamai, M. J. Rosseinsky et K. Prassides. Bulk superconductivity at 38 K in a molecular system. *Nat. Mater.*, 7:367–371, 2008. doi: 10.1038/nmat2179.
- [57] F. Giustino, M. L. Cohen et S. G. Louie. Small phonon contribution to the photoemission kink in the copper oxide superconductors. *Nature*, 452:975–978, 2008. doi: 10.1038/nature06874.
- [58] S. K. Goh, J. Paglione, M. Sutherland, E. C. T. O’Farrell, C. Bergemann, T. A. Sayles et M. B. Maple. Fermi-surface reconstruction in CeRh_{1-x}Co_xIn₅. *Phys. Rev. Lett.*, 101:056402, 2008. doi: 10.1103/PhysRevLett.101.056402.
- [59] X. Gonze. First-principles responses of solids to atomic displacements and homogeneous electric fields: Implementation of a conjugate-gradient algorithm. *Phys. Rev. B*, 55:10337–10354, 1997. doi: 10.1103/PhysRevB.55.10337.

- [60] X. Gonze, B. Amadon, P.-M. Anglade, J.-M. Beuken, F. Bottin, P. Boulanger, F. Bruneval, D. Caliste, R. Caracas et M. et al. Côté. ABINIT: First-principles approach to material and nanosystem properties. *Computer Physics Communications*, 180:2582, 2009. doi: 10.1016/j.cpc.2009.07.007.
- [61] X. Gonze et C. Lee. Dynamical matrices, Born effective charges, dielectric permittivity tensors, and interatomic force constants from density-functional perturbation theory. *Phys. Rev. B*, 55:10355–10368, 1997. doi: 10.1103/PhysRevB.55.10355.
- [62] L. P. Gor'kov et G. B. Teitel'baum. Dual role of d electrons in iron pnictides. *Phys. Rev. B*, 87:024504, 2013. doi: 10.1103/PhysRevB.87.024504.
- [63] N. Harrison, U. Alver, R. G. Goodrich, I. Vekhter, J. L. Sarrao, P. G. Pagliuso, N. O. Moreno, L. Balicas, Z. Fisk, D. Hall, R. T. Macaluso et J. Y. Chan. $4f$ -electron localization in $Ce_xLa_{1-x}MIn_5$ with $M = Co, Rh, \text{ or } Ir$. *Phys. Rev. Lett.*, 93:186405, 2004. doi: 10.1103/PhysRevLett.93.186405.
- [64] L. Hedin. New method for calculating the one-particle Green's function with application to the electron-gas problem. *Physical Review*, 139:796, 1965. doi: 10.1103/PhysRev.139.A796.
- [65] L. Hedin et S. Lundqvist. Effects of electron-electron and electron-phonon interactions on the one-electron states of solids. *Solid State Physics*, 23:1–181, 1970. doi: 10.1016/S0081-1947(08)60615-3.
- [66] F.-C. Hsu, J.-Y. Luo, K.-W. Yeh, T.-K. Chen, T.-W. Huang, P. M. Wu, Y.-C. Lee, Y.-L. Huang, Y.-Y. Chu, D.-C. Yan et M.-K. Wu. Superconductivity in the PbO-type structure α -FeSe. *P Natl Acad Sci Usa*, 105:14262–14264, 2008. doi: 10.1073/pnas.0807325105.
- [67] Q. Huang, Y. Qiu, Wei Bao, M. A. Green, J. W. Lynn, Y. C. Gasparovic, T. Wu, G. Wu et X. H. Chen. Neutron-diffraction measurements of magnetic order and a structural transition in the parent $BaFe_2As_2$ compound of FeAs-based

- high-temperature superconductors. *Phys. Rev. Lett.*, 101:257003, 2008. doi: 10.1103/PhysRevLett.101.257003.
- [68] M. S. Hybertsen et S. G. Louie. Electron correlation in semiconductors and insulators: Band gaps and quasiparticle energies. *Phys. Rev. B*, 34:5390, 1986. doi: 10.1103/PhysRevB.34.5390.
- [69] E. I. Isaev, S. I. Simak, I. A. Abrikosov, R. Ahuja, Y. K. Vekilov, M. I. Katsnelson, A. I. Lichtenstein et B. Johansson. Phonon related properties of transition metals, their carbides, and nitrides: A first-principles study. *J. Appl. Phys.*, 101:123519, 2007. doi: 10.1063/1.2747230.
- [70] C. Jaudet, D. Vignolles, A. Audouard, J. Levallois, D. LeBoeuf, N. Doiron-Leyraud, B. Vignolle, M. Nardone, A. Zitouni, R. Liang, D. A. Bonn, W. N. Hardy, L. Taillefer et C. Proust. de Haas–van Alphen oscillations in the underdoped high-temperature superconductor $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.5}$. *Phys. Rev. Lett.*, 100:187005, 2008. doi: 10.1103/PhysRevLett.100.187005.
- [71] Y. Kamihara, T. Watanabe, M. Hirano et H. Hosono. Iron-based layered superconductor $\text{La}[\text{O}_{1-x}\text{F}_x]\text{FeAs}$ ($x = 0.05\text{--}0.12$) with $T_c = 26$ K. *J Am Chem Soc*, 130:3296, 2008. doi: 10.1021/ja800073m.
- [72] A.Yu. Kasumov, R. Deblock, M. Kociak, B. Reulet, H. Bouchiat, I. I. Khodosh, Yu. B. Gorbatov, V. T. Volkov, C. Journet et M. Burghard. Supercurrents through single-walled carbon nanotubes. *Science*, 284:1508–1511, 1999. doi: 10.1126/science.284.5419.1508.
- [73] Y. Kato, C. D. Batista et I. Vekhter. Antiferromagnetic order in Pauli-limited unconventional superconductors. *Phys. Rev. Lett.*, 107:096401, 2011. doi: 10.1103/PhysRevLett.107.096401.
- [74] M. Kenzelmann, T. Strässle, C. Niedermayer, M. Sigrist, B. Padmanabhan, M. Zolliker, A. D. Bianchi, R. Movshovich, E. D. Bauer, J. L. Sarrao et J. D.

- Thompson. Coupled superconducting and magnetic order in CeCoIn₅. *Science*, 321:1652, 2008. doi: 0.1126/science.1161818.
- [75] S. A. Kivelson, I. P. Bindloss, E. Fradkin, V. Oganesyan, J. M. Tranquada, A. Kapitulnik et C. Howald. How to detect fluctuating stripes in the high-temperature superconductors. *Rev. Mod. Phys.*, 75:1201–1241, 2003. doi: 10.1103/RevModPhys.75.1201.
- [76] K. Koepnik et H. Eschrig. Full-potential nonorthogonal local-orbital minimum-basis band-structure scheme. *Phys. Rev. B*, 59:1743, 1999. doi: 10.1103/PhysRevB.59.1743.
- [77] W. Kohn. Image of the Fermi surface in the vibration spectrum of a metal. *Phys. Rev. Lett.*, 2:393–394, 1959. doi: 10.1103/PhysRevLett.2.393.
- [78] W. Kohn et L. J. Sham. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Phys. Rev.*, 140:A1133–A1138, 1965. doi: 10.1103/PhysRev.140.A1133.
- [79] A. Kokalj. Computer graphics and graphical user interfaces as tools in simulations of matter at the atomic scale. *Computational Materials Science*, 28:155–168, 2003. doi: 10.1016/S0927-0256(03)00104-6.
- [80] M. M. Korshunov et I. Eremin. Theory of magnetic excitations in iron-based layered superconductors. *Phys. Rev. B*, 78:140509, 2008. doi: 10.1103/PhysRevB.78.140509.
- [81] V. Z. Kresin et S. A. Wolf. *Colloquium* : Electron-lattice interaction and its impact on high T_c superconductivity. *Rev. Mod. Phys.*, 81:481–501, 2009. doi: 10.1103/RevModPhys.81.481.
- [82] G. Kresse et D. Joubert. From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method. *Phys. Rev. B*, 59:1758–1775, 1999. doi: 10.1103/PhysRevB.59.1758.

- [83] F. Laliberté, J. Chang, N. Doiron-Leyraud, E. Hassinger, R. Daou, M. Rondeau, B. J. Ramshaw, R. Liang, D. A. Bonn, W. N. Hardy, S. Pyon, T. Takayama, H. Takagi, I. Sheikin, L. Malone, C. Proust, K. Behnia et L. Taillefer. Fermi-surface reconstruction by stripe order in cuprate superconductors. *Nature Communications*, 2:432, 2011. doi: 10.1038/ncomms1440.
- [84] A. I. Larkin et Y. N. Ovchinnikov. Neodnorodnoe sostoyanie sverkhprovodnikov. *Zh. Eksp. Teor. Fiz.*, 47:1136, 1964.
- [85] A. I. Larkin et Y. N. Ovchinnikov. Nonuniform state of superconductors. *Sov. Phys. JETP*, 20:762, 1965.
- [86] D. LeBoeuf, N. Doiron-Leyraud, J. Levallois, R. Daou, J.-B. Bonnemaison, N. B. Hussey, L. Balicas, B. J. Ramshaw, R. Liang, D. A. Bonn, W. N. Hardy, S. Adachi, C. Proust et L. Taillefer. Electron pockets in the Fermi surface of hole-doped high- T_c superconductors. *Nature*, 450:533, 2007. doi: 10.1038/nature06332.
- [87] A. I. Liechtenstein, V. I. Anisimov et J. Zaanen. Density-functional theory and strong interactions: Orbital ordering in Mott-Hubbard insulators. *Phys. Rev. B*, 52:R5467–R5470, 1995. doi: 10.1103/PhysRevB.52.R5467.
- [88] I. M. Lifshitz et A. M. Kosevich. *Zh. Eksp. Teor. Fiz.*, 29:730, 1955.
- [89] I. M. Lifshitz et A. M. Kosevich. *Sov. Phys. JETP*, 2:636, 1956.
- [90] H. V. Löhneysen, A. Rosch, M. Vojta, et P. Wölfle. Fermi-liquid instabilities at magnetic quantum phase transitions. *Rev. Mod. Phys.*, 79:1015, 2007. doi: 10.1103/RevModPhys.79.1015.
- [91] G. M. Lopez, A. Filippetti, M. Mantega et V. Fiorentini. First-principles calculation of electronic and structural properties of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+y}$. *Phys. Rev. B*, 82:195122, 2010. doi: 10.1103/PhysRevB.82.195122.
- [92] D.H. Lu, M. Yi, S.-K. Mo, J.G. z, J.-H. Chu, A.S. Erickson, D.J. Singh, Z. Husain, T.H. Geballe, I.R. Fisher et Z.-X. Shen. ARPES studies of the electronic

- structure of LaOFe(P, As). *Physica C: Superconductivity*, 469:452 – 458, 2009. doi: 10.1016/j.physc.2009.03.044.
- [93] J. M. Luttinger. Fermi surface and some simple equilibrium properties of a system of interacting fermions. *Phys. Rev.*, 119:1153–1163, 1960. doi: 10.1103/PhysRev.119.1153.
- [94] A. P. Mackenzie et Y. Maeno. The superconductivity of Sr₂RuO₄ and the physics of spin-triplet pairing. *Rev. Mod. Phys.*, 75:657–712, 2003. doi: 10.1103/RevModPhys.75.657.
- [95] M. P. Marder. *Condensed Matter Physics*. Wiley-Interscience, New York, 2000.
- [96] R. M. Martin. *Electronic Structure : Basic Theory and Pratical Methods*. Cambridge University Press, Cambridge, 2004.
- [97] N. Marzari et D. Vanderbilt. Maximally localized generalized Wannier functions for composite energy bands. *Phys. Rev. B*, 56:12847–12865, 1997. doi: 10.1103/PhysRevB.56.12847.
- [98] I. I. Mazin et J. Schmalian. Pairing symmetry and pairing state in ferropnictides: Theoretical overview. *Physica C: Superconductivity*, 469:614 – 627, 2009. doi: 10.1016/j.physc.2009.03.019.
- [99] I. I. Mazin, D. J. Singh, M. D. Johannes et M. H. Du. Unconventional superconductivity with a sign reversal in the order parameter of LaFeAsO_{1-x}F_x. *Phys. Rev. Lett.*, 101:057003, 2008. doi: 10.1103/PhysRevLett.101.057003.
- [100] A. McCollam, S. R. Julian, P. M. C. Rourke, D. Aoki et J. Flouquet. Anomalous de Haas–van Alphen oscillations in CeCoIn₅. *Phys. Rev. Lett.*, 94:186401, 2005. doi: 10.1103/PhysRevLett.94.186401.
- [101] W. L. McMillan. Transition temperature of strong-coupled superconductors. *Phys. Rev.*, 167:331–344, 1968. doi: 10.1103/PhysRev.167.331.

- [102] D. Mearns. Inequivalence of the physical and Kohn-Sham Fermi surfaces. *Phys. Rev. B*, 38:5906–5912, 1988. doi: 10.1103/PhysRevB.38.5906.
- [103] J. Meng, G. Liu, W. Zhang, L. Zhao, H. Liu, X. Jia, D. Mu, S. Liu, X. Dong, J. Zhang, W. Lu, G. Wang, Y. Zhou, Y. Zhu, X. Wang, Z. Xu, C. Chen et X. J. Zhou. Coexistence of Fermi arcs and Fermi pockets in a high-Tc copper oxide superconductor. *Nature*, 462:335–338, 2009. doi: 10.1038/nature08521.
- [104] P. J. W. Moll, J. Kanter, R. D. McDonald, F. Balakirev, P. Blaha, K. Schwarz, Z. Bukowski, N. D. Zhigadlo, S. Katrych, K. Mattenberger, J. Karpinski et B. Batlogg. Quantum oscillations of the superconductor LaRu₂P₂: Comparable mass enhancement $\lambda \approx 1$ in Ru and Fe phosphides. *Phys. Rev. B*, 84:224507, 2011. doi: 10.1103/PhysRevB.84.224507.
- [105] A. R. Moodenbaugh, Youwen Xu, M. Suenaga, T. J. Folkerts et R. N. Shelton. Superconducting properties of La_{2-x}Ba_xCuO₄. *Phys. Rev. B*, 38:4596–4600, 1988. doi: 10.1103/PhysRevB.38.4596.
- [106] A. A. Mostofi, J. R. Yates, Y.-S. Lee, I. Souza, D. Vanderbilt et N. Marzari. Lattice symmetry breaking in cuprate superconductors: stripes, nematics, and superconductivity. *Computer Physics Communications*, 178:685–699, 2008. doi: 10.1016/j.cpc.2007.11.016.
- [107] J. E. Moussa et M. L. Cohen. Two bounds on the maximum phonon-mediated superconducting transition temperature. *Phys. Rev. B*, 74:094520, 2006. doi: 10.1103/PhysRevB.74.094520.
- [108] H. Muranaka, Y. Doi, K. Katayama, H. Sugawara, R. Settai, F. Honda, T. D. Matsuda, Y. Haga, H. Yamagami et Y. Ōnuki. Two-dimensional Fermi surfaces in LaRuPO and LaFePO versus three-dimensional Fermi surfaces in LaFe₂P₂. *Journal of the Physical Society of Japan*, 78:053705, 2009. doi: 10.1143/JPSJ.78.053705.

- [109] E. Mörsen, B.D. Mosel, W. Müller-Warmuth, M. Reehuis et W. Jeitschko. Mössbauer and magnetic susceptibility investigations of strontium, lanthanum and europium transition metal phosphides with ThCr_2Si_2 type structure. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 49:785 – 795, 1988. doi: 10.1016/0022-3697(88)90030-3.
- [110] J. Nagamatsu, N. Nakagawa, T. Muranaka, Y. Zenitani et J. Akimitsu. Superconductivity at 39 K in magnesium diboride. *Nature*, 410:63–64, 2001. doi: 10.1038/35065039.
- [111] J. Noffsinger, F. Giustino, S. G. Louie et M. L. Cohen. First-principles study of superconductivity and Fermi-surface nesting in ultrahard transition metal carbides. *Phys. Rev. B*, 77:180507(R), 2008. doi: 10.1103/PhysRevB.77.180507.
- [112] T. Nomura, S. W. Kim, Y. Kamihara, M. Hirano, P. V. Sushko, K. Kato, M. Takata, A. L. Shluger et H. Hosono. Crystallographic phase transition and high- T_c superconductivity in LaFeAsO:F . *Superconductor Science and Technology*, 21:125028, 2008. doi: 10.1088/0953-2048/21/12/125028.
- [113] M. R. Norman. Fermi-surface reconstruction and the origin of high-temperature superconductivity. *Physics*, 3:86, 2010. doi: 10.1103/Physics.3.86.
- [114] G Onida, L Reining et A Rubio. Electronic excitations: density-functional versus many-body Green's-function approaches. *Reviews of Modern Physics*, 74(2):601–659, 2002. doi: 10.1103/RevModPhys.74.601.
- [115] J. Paglione, T. A. Sayles, P.-C. Ho, J. R. Jeffries et M. B. Maple. Incoherent non-Fermi-liquid scattering in a Kondo lattice. *Nat. Phys.*, 3:703, 2007. doi: 10.1038/nphys711.
- [116] J. Paglione, M. A. Tanatar, D. G. Hawthorn, E. Boaknin, R. W. Hill, F. Ronning, M. Sutherland, L. Taillefer, C. Petrovic et P. C. Canfield. Field-induced quantum critical point in CeCoIn_5 . *Phys. Rev. Lett.*, 91:246405, 2003. doi: 10.1103/PhysRevLett.91.246405.

- [117] S. Paschen, T. Lühmann, S. Wirth, P. Gegenwart, O. Trovarelli, C. Geibel, F. Steglich, P. Coleman et Q. Si. Hall-effect evolution across a heavy-fermion quantum critical point. *Nature*, 432:881, 2004. doi: 10.1038/nature03129.
- [118] J. P. Perdew, K. Burke et M. Ernzerhof. Generalized gradient approximation made simple. *Phys. Rev. Lett.*, 77:3865–3868, 1996. doi: 10.1103/PhysRevLett.77.3865.
- [119] S. Pesant. *Étude, par principes premiers, des effets de la corrélation entre électrons sur les propriétés électroniques et magnétiques de polymères pontés et de supraconducteurs à haute température critique*. Thèse de doctorat, Université de Montréal, 2009.
- [120] S. Pesant et M. Côté. DFT+ U study of magnetic order in doped La_2CuO_4 crystals. *Phys. Rev. B*, 84:085104, 2011. doi: 10.1103/PhysRevB.84.085104.
- [121] C. Petrovic, P. G. Pagliuso, M. F. Hundley, R. Movshovich, J. L. Sarrao, J. D. Thompson, Z. Fisk et P. Monthoux. Heavy-fermion superconductivity in CeCoIn_5 at 2.3 K. *J. Phys.: Condens. Matter.*, 13:L337, 2001. doi: 10.1088/0953-8984/13/17/103.
- [122] A. G. Petukhov, I. I. Mazin, L. Chioncel et A. I. Lichtenstein. Correlated metals and the LDA+ U method. *Phys. Rev. B*, 67:153106, 2003. doi: 10.1103/PhysRevB.67.153106.
- [123] T. A. Pham, H.-V. Nguyen, D. Rocca et G. Galli. GW calculations using the spectral decomposition of the dielectric matrix: Verification, validation, and comparison of methods. *Physical Review B*, 87(15):155148, 2013. doi: 10.1103/PhysRevB.87.155148.
- [124] W. E. Pickett. Electronic structure of the high-temperature oxide superconductors. *Rev. Mod. Phys.*, 61:433–512, 1989. doi: 10.1103/RevModPhys.61.433.
- [125] M. Platé, J. D. F. Mottershead, I. S. Elfimov, D. C. Peets, Ruixing Liang, D. A. Bonn, W. N. Hardy, S. Chiuzaian, M. Falub, M. Shi, L. Patthey et A. Damascelli.

- Fermi surface and quasiparticle excitations of overdoped $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CuO}_{6+\delta}$. *Phys. Rev. Lett.*, 95:077001, 2005. doi: 10.1103/PhysRevLett.95.077001.
- [126] A. Pleceník, M. Grajcar, S. Beňačka, P. Seidel et A. Pfuch. Finite-quasiparticle-lifetime effects in the differential conductance of $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y/\text{Au}$ junctions. *Phys. Rev. B*, 49:10016–10019, 1994. doi: 10.1103/PhysRevB.49.10016.
- [127] A. Polyakov, O. Ignatchik, B. Bergk, K. Götze, A. D. Bianchi, S. Blackburn, B. Prévost, G. Seyfarth, M. Côté, D. Hurt, C. Capan, Z. Fisk, R. G. Goodrich, I. Sheikin, Manuel Richter et J. Wosnitza. Fermi-surface evolution in Yb-substituted CeCoIn_5 . *Phys. Rev. B*, 85:245119, 2012. doi: 10.1103/PhysRevB.85.245119.
- [128] D. Puggioni, A. Filippetti et V. Fiorentini. Fermi-surface pockets in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.5}$: Comparison of *ab initio* techniques. *Phys. Rev. B*, 79:064519, 2009. doi: 10.1103/PhysRevB.79.064519.
- [129] H. A. Radovan, N. A. Fortune, T. P. Murphy, S. T. Hannahs, E. C. Palm, S. W. Tozer et D. Hall. Magnetic enhancement of superconductivity from electron spin domains. *Nature*, 425:51, 2003. doi: 10.1038/nature01842.
- [130] N. Ramer et A. Rappe. Application of a new virtual crystal approach for the study of disordered perovskites. *J. Phys. Chem. Solids*, 61:315, 2000. doi: 10.1016/S0022-3697(99)00300-5.
- [131] N. J. Ramer et A. M. Rappe. Virtual-crystal approximation that works: Locating a compositional phase boundary in $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$. *Phys. Rev. B*, 62:R743–R746, 2000. doi: 10.1103/PhysRevB.62.R743.
- [132] M. Reehuis et W. Jeitschko. Structure and magnetic properties of the phosphides CaCo_2P_2 and LnT_2P_2 with ThCr_2Si_2 structure and LnTP with PbFCl structure (Ln = Lanthanoids, T = Fe, Co, Ni). *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 51:961 – 968, 1990. doi: 10.1016/0022-3697(90)90039-I.

- [133] M. Rotter, M. Tegel et D. Johrendt. Superconductivity at 38 K in the iron arsenide $(\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x)\text{Fe}_2\text{As}_2$. *Phys. Rev. Lett.*, 101:107006, 2008. doi: 10.1103/PhysRevLett.101.107006.
- [134] M. Sadovsikii. *Diagrammatics: Lectures on Selected Problems in Condensed Matter Theory*. World Scientific Publishing, Singapore, 2006.
- [135] S. R. Saha, N. P. Butch, T. Drye, J. Magill, S. Ziemak, K. Kirshenbaum, P. Y. Zavalij, J. W. Lynn et J. Paglione. Structural collapse and superconductivity in rare-earth-doped CaFe_2As_2 . *Phys. Rev. B*, 85:024525, 2012. doi: 10.1103/PhysRevB.85.024525.
- [136] S. Y. Savrasov et O. K. Andersen. Linear-response calculation of the electron-phonon coupling in doped CaCuO_2 . *Phys. Rev. Lett.*, 77:4430–4433, 1996. doi: 10.1103/PhysRevLett.77.4430.
- [137] R. Settai, H. Shishido, S. Ikeda, Y. Murakawa, M. Nakashima, D. Aoki, Y. Haga, H. Harima et Y. Onuki. Quasi-two-dimensional Fermi surfaces and the de Haas-van Alphen oscillation in both the normal and superconducting mixed states of CeCoIn_5 . *J. Phys. Condens. Matter*, 13:L627, 2001. doi: 10.1088/0953-8984/13/27/103.
- [138] K. M. Shen, F. Ronning, D. H. Lu, F. Baumberger, N. J. C. Ingle, W. S. Lee, W. Meevasana, Y. Kohsaka, M. Azuma, M. Takano, H. Takagi et Z.-X. Shen. Nodal quasiparticles and antinodal charge ordering in $\text{Ca}_{2-x}\text{Na}_x\text{CuO}_2\text{Cl}_2$. *Science*, 307:901–904, 2005. doi: 10.1126/science.1103627.
- [139] H. Shishido, A. F. Bangura, A. I. Coldea, S. Tonegawa, K. Hashimoto, S. Kasahara, P. M. C. Rourke, H. Ikeda, T. Terashima, R. Settai, Y. Ōnuki, D. Vignolles, C. Proust, B. Vignolle, A. McCollam, Y. Matsuda, T. Shibauchi et A. Carrington. Evolution of the Fermi surface of $\text{BaFe}_2(\text{As}_{1-x}\text{P}_x)_2$ on entering the superconducting dome. *Phys. Rev. Lett.*, 104:057008, 2010. doi: 10.1103/PhysRevLett.104.057008.

- [140] D. Shoenberg. *Magnetic Oscillations in Metals*. Cambridge University Press, 1984.
- [141] L. Shu, R. E. Baumbach, M. Janoschek, E. Gonzales, K. Huang, T. A. Sales, J. Paglione, J. O'Brian, J. J. Hamlin, D. A. Zocco, P.-C. Ho, C. A. McElroy et M. B. Maple. Correlated electron state in $\text{Ce}_{1-x}\text{Yb}_x\text{CoIn}_5$ stabilized by cooperative valence fluctuations. *Phys. Rev. Lett.*, 106:156403, 2011. doi: 10.1103/PhysRevLett.106.156403.
- [142] Q. Si et F. Steglich. Heavy fermions and quantum phase transitions. *Science*, 329: 1161, 2010. doi: 10.1126/science.1191195.
- [143] V. A. Sidorov, M. Nicklas, P. G. Pagliuso, J. L. Sarrao, Y. Bang, A. V. Balatsky et J. D. Thompson. Superconductivity and quantum criticality in CeCoIn_5 . *Phys. Rev. Lett.*, 89:157004, 2002. doi: 10.1103/PhysRevLett.89.157004.
- [144] D. J. Singh et M.-H. Du. Density functional study of $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$: A low carrier density superconductor near itinerant magnetism. *Phys. Rev. Lett.*, 100: 237003, 2008. doi: 10.1103/PhysRevLett.100.237003.
- [145] H. G. Smith. Phonon anomalies in transition-metal carbides. *Phys. Rev. Lett.*, 29: 353–354, 1972. doi: 10.1103/PhysRevLett.29.353.
- [146] A. Soumyanarayanan, M. M. Yee, Y. He, J. van Wezel, D. J. Rahn, K. Rossnagel, E. W. Hudson, M. R. Norman et J. E. Hoffman. Quantum phase transition from triangular to stripe charge order in NbSe_2 . *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 110:1623–1627, 2013. doi: 10.1073/pnas.1211387110.
- [147] I. Souza, N. Marzari et D. Vanderbilt. Maximally localized Wannier functions for entangled energy bands. *Phys. Rev. B*, 65:035109, 2001. doi: 10.1103/PhysRevB.65.035109.
- [148] A. Szabo et N.S. Ostlund. *Modern Quantum Chemistry*. MacMillan, 1982.

- [149] P. Szabó, P. Samuely, J. Kačmarčík, T. Klein, J. Marcus, D. Fruchart, S. Miraglia, C. Marcenat et A. G. M. Jansen. Evidence for two superconducting energy gaps in MgB_2 by point-contact spectroscopy. *Phys. Rev. Lett.*, 87:137005, 2001. doi: 10.1103/PhysRevLett.87.137005.
- [150] B. Szpunar et V. H. Smith. Magnetism and electronic structure in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ and $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$. *Phys. Rev. B*, 44:7034–7041, 1991. doi: 10.1103/PhysRevB.44.7034.
- [151] P. L. Taylor et O. Heinonen. *A Quantum Approach to Condensed Matter Physics*. Cambridge University Press, Cambridge, 2004.
- [152] M. Tinkham. *Introduction to Superconductivity, Second Edition*. Dover Publication Inc, 1996.
- [153] Y. Tokiwa, R. Movshovich, F. Ronning, E. D. Bauer, A. D. Bianchi, Z. Fisk et J. D. Thompson. Anomalous effect of doping on the superconducting state of CeCoIn_5 in high magnetic fields. *Phys. Rev. B*, 82:220502(R), 2010. doi: 10.1103/PhysRevB.82.220502.
- [154] M. Torrent, F. Jollet, F. Bottin, G. Zérah et X. Gonze. Implementation of the projector augmented-wave method in the ABINIT code: Application to the study of iron under pressure. *Computational Materials Science*, 42:337 – 351, 2008. doi: 10.1016/j.commatsci.2007.07.020.
- [155] L. E. Toth. *Transition Metal Carbides and Nitrides*. Academic, New York, 1971.
- [156] J. M. Tranquada, A. H. Moudden, A. I. Goldman, P. Zolliker, D. E. Cox, G. Shirane, S. K. Sinha, D. Vaknin, D. C. Johnston, M. S. Alvarez, A. J. Jacobson, J. T. Lewandowski et J. M. Newsam. Antiferromagnetism in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$. *Phys. Rev. B*, 38:2477–2485, 1988. doi: 10.1103/PhysRevB.38.2477.
- [157] J. M. Tranquada, B. J. Sternlieb, J. D. Axe, Y. Nakamura et S. Uchida. Evidence for stripe correlations of spins and holes in copper oxide superconductors. *Nature*, 375:561, 1995. doi: 10.1038/375561a0.

- [158] C. C. Tsuei et J. R. Kirtley. Pairing symmetry in cuprate superconductors. *Rev. Mod. Phys.*, 72:969, 2000. doi: 10.1103/RevModPhys.72.969.
- [159] M. Vojta. Lattice symmetry breaking in cuprate superconductors: stripes, nematics, and superconductivity. *Advances in Physics*, 58:699–820, 2009. doi: 10.1080/00018730903122242.
- [160] X. C. Wang, Q. Q. Liu, Y. X. Lv, W. B. Gao, L. X. Yang, R. C. Yu, F. Y. Li et C. Q. Jin. The superconductivity at 18 K in LiFeAs system. *Solid State Commun*, 148:538–540, 2008. doi: 10.1016/j.ssc.2008.09.057.
- [161] X. F. Wang, T. Wu, G. Wu, R. H. Liu, H. Chen, Y. L. Xie et X. H. Chen. The peculiar physical properties and phase diagram of BaFe_{2-x}Co_xAs₂ single crystals. *New Journal of Physics*, 11:045003, 2009. doi: 10.1088/1367-2630/11/4/045003.
- [162] W. Weber. Phonon anomalies in strongly coupled superconductors. *Phys. Rev. B*, 8:5093–5097, 1973. doi: 10.1103/PhysRevB.8.5093.
- [163] W. Weber, H. Bilz et U. Schröder. Resonant electronic polarization in the lattice dynamics of transition-metal compounds. *Phys. Rev. Lett.*, 28:600, 1972. doi: 10.1103/PhysRevLett.28.600.
- [164] J. Y. T. Wei, N.-C. Yeh, D. F. Garrigus et M. Strasik. Directional tunneling and Andreev reflection on YBa₂Cu₃O_{7- δ} single crystals: Predominance of *d*-wave pairing symmetry verified with the generalized Blonder, Tinkham, and Klapwijk theory. *Phys. Rev. Lett.*, 81:2542–2545, 1998. doi: 10.1103/PhysRevLett.81.2542.
- [165] M. W. Williams, K. M. Ralls et M. R. Pickus. Superconductivity of cubic niobium carbo-nitrides. *J. Phys. Chem. Solids*, 28:333, 1967. doi: 10.1016/0022-3697(67)90129-1.
- [166] M. K. Wu, J. R. Ashburn, C. J. Torng, P. H. Hor, R. L. Meng, L. Gao, Z. J. Huang, Y. Q. Wang et C. W. Chu. Superconductivity at 93 K in a new mixed-phase Y-Ba-Cu-O compound system at ambient pressure. *Phys. Rev. Lett.*, 58:908–910, 1987. doi: 10.1103/PhysRevLett.58.908.

- [167] T. Wu, H. Mayaffre, S. Kramer, M. Horvatic, C. Berthier, W. N. Hardy, R. Liang, D. A. Bonn et M. H. Julien. Magnetic-field-induced charge-stripe order in the high-temperature superconductor $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$. *Nature*, 477:191, 2011. doi: 10.1038/nature10345.
- [168] C. Xu, M. Müller et S. Sachdev. Ising and spin orders in the iron-based superconductors. *Phys. Rev. B*, 78:020501, 2008. doi: 10.1103/PhysRevB.78.020501.
- [169] K. Yamaji. On the angle dependence of the magnetoresistance in quasi-two-dimensional organic superconductors. *Journal of the Physical Society of Japan*, 58:1520–1523, 1989. doi: 10.1143/JPSJ.58.1520.
- [170] W. L. Yang, A. P. Sorini, C-C. Chen, B. Moritz, W.-S. Lee, F. Vernay, P. Olalde-Velasco, J. D. Denlinger, B. Delley, J.-H. Chu, J. G. Analytis, I. R. Fisher, Z. A. Ren, J. Yang, W. Lu, Z. X. Zhao, J. van den Brink, Z. Hussain, Z.-X. Shen et T. P. Devereaux. Evidence for weak electronic correlations in iron pnictides. *Phys. Rev. B*, 80:014508, 2009. doi: 10.1103/PhysRevB.80.014508.
- [171] Y.-F. Yang, Z. Fisk, H.-O. Lee, J. D. Thompson et D. Pines. Scaling the Kondo lattice. *Nature*, 454:611, 2008. doi: 10.1038/nature07157.
- [172] Jonathan R. Yates, Xinjie Wang, David Vanderbilt et Ivo Souza. Spectral and Fermi surface properties from Wannier interpolation. *Phys. Rev. B*, 75:195121, 2007. doi: 10.1103/PhysRevB.75.195121.
- [173] V. I. Zaremba, U. Ch. Rodewald, R.-D. Hoffmann, Y. M. Kalychak et R. Pöttgen. The indium-rich intermetallics YbCoIn_5 , YbRhIn_5 , and YbPtIn_4 . *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 629:1157, 2003. doi: 10.1002/zaac.200300024.
- [174] S. Zaum, K. Grube, R. Schäfer, E. D. Bauer, J. D. Thompson et H. v. Löhneysen. Towards the identification of a quantum critical line in the (p, B) phase diagram of CeCoIn_5 with thermal-expansion measurements. *Phys. Rev. Lett.*, 106:087003, 2011. doi: 10.1103/PhysRevLett.106.087003.

Annexe I

Symétrie de la bande interdite supraconductrice

À la section 3.1, il est mentionné que la bande interdite supraconductrice dans les pnictures de fer dépend de la forme de la surface de Fermi. En fait, l'emboîtement des deux cylindres constituant cette surface est à la base du modèle s_{\pm} qui est expliqué dans cette section. D'abord, j'explique quelques éléments de la théorie BCS, suivi d'une discussion sur la symétrie de la bande interdite pour les cuprates et les pnictures. Je termine en expliquant brièvement le modèle s_{\pm} .

I.1 Éléments de la théorie BCS

Un bref survol de la théorie de Bardeen-Cooper-Schriffer (BCS) mettra en place les concepts nécessaires pour comprendre les différences entre les cuprates, les pnictures et les supraconducteurs ordinaires. Cette théorie dit que dans l'état supraconducteur, les électrons se condensent en paires nommées paires de Cooper. L'énergie totale du système s'abaisse et ouvre un gap ¹ Δ entre l'état fondamental et les états excités. Le mécanisme d'appariement entre les électrons est normalement le couplage entre la densité électronique et les vibrations du réseau, le couplage électron-phonon. Une explication plus détaillée de la théorie BCS se trouve entre autres dans le livre de Tinkham [152]. Voici quelques résultats importants. La fonction d'ondes BCS est

$$|\psi_{BCS}\rangle = \prod_{\mathbf{k}} \left(u_{\mathbf{k}} + v_{\mathbf{k}} a_{\mathbf{k}\uparrow}^{\dagger} a_{-\mathbf{k}\downarrow}^{\dagger} \right) |\phi_0\rangle, \quad (\text{I.1})$$

où $a_{\mathbf{k}\sigma}^{\dagger}$ est l'opérateur de création d'un fermion avec un vecteur d'onde \mathbf{k} et un spin σ , les termes $u_{\mathbf{k}}$ et $v_{\mathbf{k}}$ sont des paramètres sans unité reliés par la relation $|u_{\mathbf{k}}|^2 + |v_{\mathbf{k}}|^2 = 1$ et $|\phi_0\rangle$ décrit la mer de Fermi sans les paires de Cooper. Le nombre de paires de Cooper

¹L'expression adéquate est une bande interdite supraconductrice. Dans le but d'alléger le texte, le terme gap sera utilisé.

n'est pas une constante dans cet état. On considère l'hamiltonien donné par

$$H = \sum_{\mathbf{k}\sigma} \varepsilon_{\mathbf{k}} a_{\mathbf{k}\sigma}^{\dagger} a_{\mathbf{k}\sigma} + \sum_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} V_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} a_{\mathbf{k}\uparrow}^{\dagger} a_{-\mathbf{k}\downarrow}^{\dagger} a_{-\mathbf{k}'\downarrow} a_{\mathbf{k}'\uparrow}, \quad (\text{I.2})$$

où $V_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}$ est la transformée de Fourier du potentiel d'interaction à deux corps $V(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)$ et $\varepsilon_{\mathbf{k}}$ est l'énergie propre d'une particule avec un vecteur d'onde \mathbf{k} pour le système sans interaction. On trouve que les excitations de ce système sont des particules d'énergie $\zeta_{\mathbf{k}} = \sqrt{\varepsilon_{\mathbf{k}}^2 + \Delta_{\mathbf{k}}^2}$, où la fonction $\Delta_{\mathbf{k}}$ est le gap donné par l'équation

$$\Delta_{\mathbf{k}} = - \sum_{\mathbf{k}'} \frac{\Delta_{\mathbf{k}'}}{2\zeta_{\mathbf{k}'}} V_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} \tanh(\zeta_{\mathbf{k}'}/2k_B T), \quad (\text{I.3})$$

où T est la température du système et k_B la constante de Boltzmann. Seules les particules près du niveau de Fermi peuvent s'apparier. On s'attend donc que les symétries de la fonction $\Delta_{\mathbf{k}}$ ressemblent à celle de la surface de Fermi. Pour un métal simple avec une surface de Fermi sphérique, la fonction $\Delta_{\mathbf{k}}$ devrait être indépendante de la direction de \mathbf{k} . On utilise un potentiel attractif simplifié

$$V_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} = \begin{cases} -V & \text{pour } |\varepsilon_{\mathbf{k}}| \text{ et } |\varepsilon_{\mathbf{k}'}| < \hbar\omega_c \\ 0 & \text{sinon} \end{cases}, \quad (\text{I.4})$$

où $\hbar\omega_c$ est une énergie de coupure phénoménologique. Lorsque l'attraction provient du couplage entre les électrons et les vibrations du réseau, cette valeur est de l'ordre de l'énergie des phonons soit quelques meV . De là, si on suppose que V est faible devant $\hbar\omega_c$, on trouve que

$$\Delta(T = 0) = 2\hbar\omega_c \exp(-1/N_F V), \quad (\text{I.5})$$

$$k_B T_c = 1.134\hbar\omega_c \exp(-1/N_F V), \quad (\text{I.6})$$

où T_c est la température critique de transition vers l'état supraconducteur et N_F est la densité d'états électronique au niveau de Fermi. On définit la constante de couplage électron-phonon $\lambda = N_F V$. Deux conclusions sortent de ces équations. Tout d'abord, le

rapport

$$2\Delta/k_bT_c = 3.528 \quad (\text{I.7})$$

pour un gap Δ uniforme à température nulle est une quantité indépendante du matériau. La valeur numérique de ce rapport permet de déterminer à quel point un supraconducteur dévie de la théorie BCS.

I.1.1 Symétrie du gap

Une des premières approximations qui est faite était de poser $\Delta_{\mathbf{k}}$ indépendant de la direction de \mathbf{k} . Comme la surface de Fermi des cuprates et des pnictures ne ressemble pas à une sphère, on peut s'attendre à une symétrie différente. La figure I.1 montre des résultats d'une expérience ARPES sur le BaFe_2As_2 dopé permettant de voir l'énergie des états liés provenant de la supraconductivité. Cette expérience sonde ainsi la topologie du gap. Afin de comprendre la supraconductivité dans ces matériaux, il est important d'avoir un modèle adéquat du gap, en particulier de connaître sa symétrie. La figure I.2 explique brièvement le vocabulaire utilisé. Un gap de symétrie d doit être compris comme un gap se transformant comme la représentation des orbitales d du cuivre ou du fer sous les opérations de symétrie du groupe ponctuel C_{4v} , le réseau carré défini par les atomes de cuivre ou de fer. La majorité des supraconducteurs standards expliqués par le couplage électron-phonon ont un seul gap de symétrie s . Un cas de supraconducteur avec un gap de symétrie p a été reporté pour le Sr_2RuO_4 dont une revue se trouve dans la référence [94]. Le supraconducteur MgB_2 est reconnu pour avoir deux gaps [149]. Quelques expériences peuvent sonder directement le gap dont la spectroscopie d'Andreev.

Le principe de cette expérience est le suivant. Lorsqu'un courant électrique généré par une différence de potentiel V dans un métal arrive à une interface avec un supraconducteur, les électrons avec une énergie plus petite que le gap Δ sont réfléchis comme des trous, car il n'existe pas d'états pour les accueillir dans le supraconducteur. L'onde évanescente pénétrant dans le supraconducteur est atténuée sur une distance donnée par sa longueur de cohérence après laquelle l'électron s'apparie avec un second, expliquant

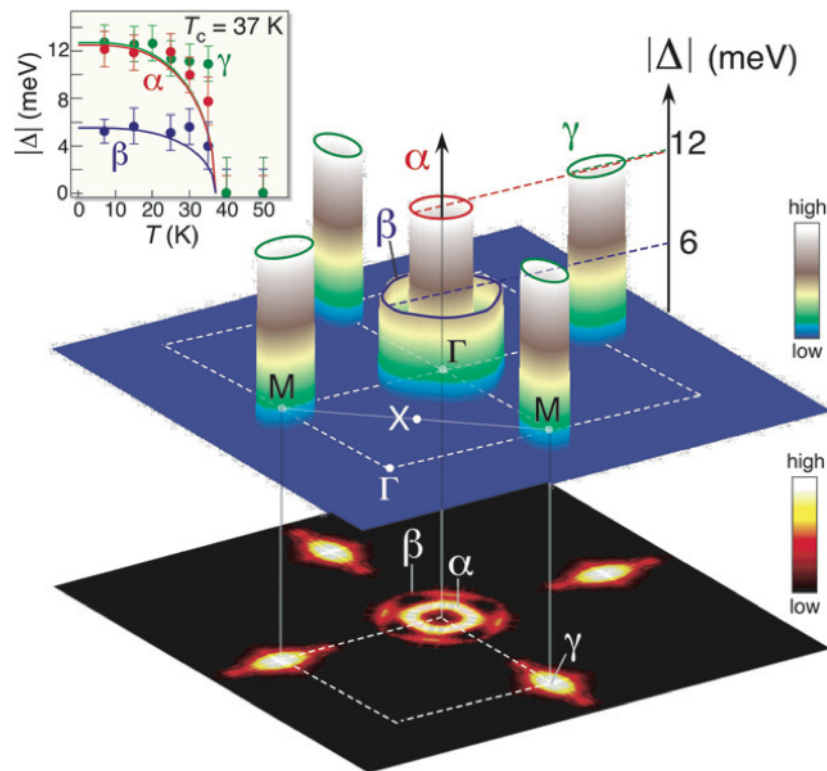


Figure I.1: Représentation de l'amplitude du gap supraconducteur Δ dans l'espace des vecteurs d'ondes \mathbf{k} dans le $\text{Ba}_{0.6}\text{K}_{0.4}\text{Fe}_2\text{As}_2$ à une température de 15 K (figure tirée de [43]). Le plan inférieur indique la structure de la surface de Fermi mesurée par ARPES. La figure en encart montre la dépendance des gaps en fonction de la température. Les gaps α et γ peuvent être décrits par le modèle s_{\pm} .

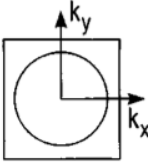
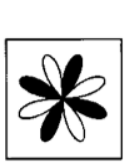
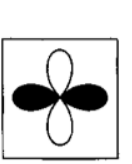
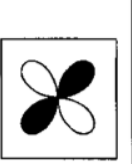
Group-theoretic notation	A_{1g}	A_{2g}	B_{1g}	B_{2g}
Order parameter basis function	constant	$xy(x^2-y^2)$	x^2-y^2	xy
Wave function name	s-wave	g	$d_{x^2-y^2}$	d_{xy}
Schematic representation of $\Delta(k)$ in B.Z.				

Figure I.2: Forme possible du gap dans un système de symétrie C_{4v} , soit un plan formé par les atomes de cuivre dans les cuprates et de fer dans les pnictures (figure tirée de [158]). La fonction de gap est nommée d'après une harmonique sphérique se transformant comme elle sous les opérations du groupe. Un gap possède une symétrie d à la condition qu'il se transforme comme la fonction $x^2 - y^2$ ou xy .

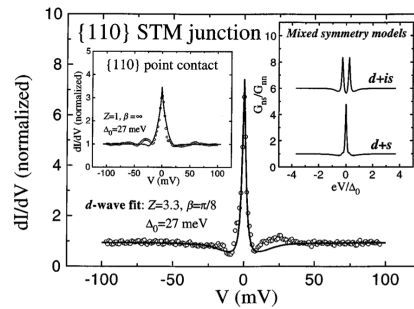


Figure I.3: Résultats d'une mesure de spectroscopie d'Andreev pour le $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ pour une sonde dans la direction $[110]$ (figure tirée de [164]). Les résultats expérimentaux indiqués par des points s'accordent avec une symétrie d mieux qu'avec un modèle hybride avec une symétrie $d + s$ montré en encart. L'ajustement sur le modèle BTK est illustré avec le trait plein. Combiné avec des mesures dans des directions différentes, ceci montre que le gap des cuprates possède une symétrie d .

le trou réfléchi, pour rejoindre le condensat supraconducteur. Une résistance électrique supplémentaire apparaît à cause du courant inverse généré par les trous. Lorsque la différence de potentiel est telle que $eV > \Delta$, les électrons pourront pénétrer dans le supraconducteur ce qui varie rapidement la résistance électrique du système. Ainsi, une mesure de dI/dV en fonction de l'énergie des électrons est caractérisée par un pic à $eV = \Delta$. Une explication plus détaillée se trouve dans les références [41, 152]. Cette sonde est également sensible à la phase du gap à condition de faire la mesure pour différents angles sur l'échantillon supraconducteur.

Les cuprates ont un gap de symétrie $d_{x^2-y^2}$ tel que reporté par plusieurs chercheurs. En particulier, un article de Wei en 1998 [164] rapporte les résultats d'une expérience de type Andreev sur le $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ illustrés à la figure I.3 montrant clairement que le gap possède une symétrie $d_{x^2-y^2}$. De plus, ces auteurs ont calculé $2\Delta/k_bT_c \approx 7$ ce qui est loin de la valeur BCS.

Le groupe de Chen a reporté un unique gap de symétrie s dans le $\text{SmFeAsO}_{0.85}\text{F}_{0.15}$ [31]. Plusieurs mesures différentes pour des points de contact de la sonde dans des directions variées ont donné la même valeur du gap ce qui implique qu'il est invariant sous rotation donc de symétrie s . Les résultats sont illustrés à la figure I.4. Seulement deux pics sont apparents ce qui correspond à un unique gap. Il serait cependant possible qu'il y ait plus d'un gap à la condition que leurs valeurs soient suffisamment rapprochées pour que les deux pics superposés soient indiscernables. La même mesure faite pour $T > T_c$ ne donne pas de signal contrairement aux cuprates où l'état de pseudogap donne un signal résiduel. La valeur du gap obtenue donne $2\Delta/k_bT_c = 3.68$, ce qui est en accord avec la théorie BCS. Ainsi, on pourrait s'attendre à un appariement provenant du couplage électron-phonon comme pour les supraconducteurs standards.

I.1.2 Calcul DFT du couplage électron-phonon

Le couplage électron-phonon peut être calculé avec des calculs DFT. Dans le cas des cuprates CaCuO_4 et $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ avec la fonctionnelle LDA qui décrit bien les métaux simples, on trouve que la constante de couplage électron-phonon définie à la section 2.1 est de l'ordre de $\lambda \sim 0.3$ [25, 136]. Une telle valeur donne une T_c de l'ordre de 2 K en

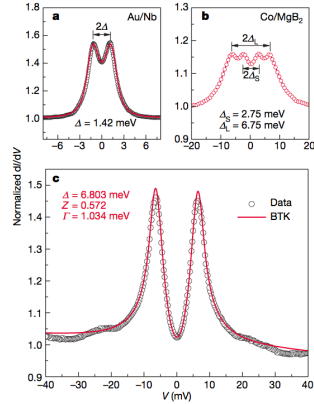


Figure I.4: Résultats d’une mesure de spectroscopie d’Andreev pour a) le niobium Nb, un supraconducteur avec un gap s standard, b) le MgB_2 , un supraconducteur avec deux gaps et c) le pnicture $\text{SmO}_{0.85}\text{F}_{0.15}\text{FeAs}$ (figure tirée de [31]). Les cercles sont les données expérimentales tandis que le trait plein est un ajustement sur le modèle BTK expliqué dans les références [23, 126]. On voit que ce pnicture possède un unique gap d’une valeur de $2\Delta = 13.34$ meV.

utilisant l’équation de McMillan mentionnée précédemment. Pour le LaFeAsO avec le même formalisme, on trouve $\lambda \sim 0.2$ donnant une $T_c < 1$ K ce qui est nettement insuffisant pour expliquer la valeur observée de 26 K. Deux conclusions peuvent être tirées de ces études : la DFT avec la fonctionnelle LDA ne reproduit pas correctement le couplage électron-phonon ou la supraconductivité ne provient pas du couplage électron-phonon. Dans le premier cas, il est possible que la présence d’un ordre magnétique augmente ce couplage. En effet, comme la transition magnétique est à proximité de la transition structurale dans le diagramme de phase, on peut imaginer que l’ordre magnétique influence les phonons. De plus, la corrélation manquante dans ces calculs pourrait modifier grandement la valeur de λ . Plusieurs scénarios ont été mis de l’avant pour expliquer la supraconductivité dans les cuprates et les pnictures sans faire intervenir le couplage électron-phonon dont le modèle s_{\pm} .

I.1.3 Potentiel répulsif comme mécanisme d’appariement : le modèle s_{\pm}

On considère un potentiel $V_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}$ strictement répulsif donc positif partout dans l’espace \mathbf{k} . Les composantes non nulles sont celles pour des vecteurs d’ondes connectant le

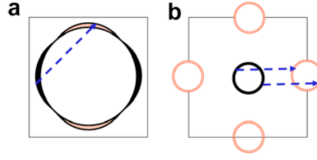


Figure I.5: Schéma illustrant le vecteur d'imbrication menant à des paires de Cooper pour une surface de Fermi a) composé d'un unique cylindre comme dans les cuprates et b) composée de deux cylindres distincts, un pour les électrons et un pour les trous (figure tirée de [98]). Les couleurs rose et noire représentent un signe distinct pour le paramètre d'ordre. Dans la première figure, la symétrie résultante est $d_{x^2-y^2}$ tandis qu'elle est de type s dans le deuxième cas.

cylindre à Γ ($\mathbf{k} = 0$) à celui à M ($\mathbf{k} = \mathbf{Q}$). Une telle situation provient de la répulsion coulombienne entre les électrons des différents états. L'équation (I.3) dit que le signe de $\Delta_{\mathbf{k}=0}$ est l'opposé de $\Delta_{\mathbf{Q}}$. Ceci implique que si le paramètre d'ordre supraconducteur, le gap, change de signe pour un potentiel strictement répulsif, alors un appariement entre les électrons devient possible. Ceci est illustré à la figure I.5. Comme la géométrie de la surface de Fermi des pnictures correspond justement à la situation (b) de cette figure, il est naturel d'utiliser ce type de potentiel comme point de départ pour résoudre les équations de BCS pour le gap.

Plusieurs auteurs ont tenté d'expliquer la supraconductivité dans les pnictures. Le modèle le plus prometteur pour l'instant est le modèle s_{\pm} proposé par Mazin [99]. Pour comprendre ce modèle, il est intéressant d'utiliser un potentiel simplifié comme pour la théorie BCS tel que suggéré dans la référence [98]. Il faut considérer deux bandes croisant le niveau de Fermi qui interagissent par un potentiel de répulsion donné par

$$V_{nm,\mathbf{k}\mathbf{k}'} = \begin{cases} V & \text{pour } |\varepsilon_{\mathbf{k}}| \text{ et } |\varepsilon_{\mathbf{k}'}| < \hbar\omega_c \text{ et } n \neq m \\ 0 & \text{sinon} \end{cases}, \quad (\text{I.8})$$

où V est une constante positive et $n, m = 1, 2$ sont les indices de bandes. Le zéro d'énergie est défini comme le niveau de Fermi. Le signe du potentiel est différent de la théorie BCS habituelle. De façon équivalente, il est possible d'utiliser une seule fonction de gap qui aura une certaine valeur autour de Γ et une autre autour de M . Il est cependant plus

simple de penser en terme de deux gaps distincts. Il faut généraliser un peu l'équation de gap (I.3) afin d'inclure plusieurs bandes:

$$\Delta_{i\mathbf{k}} = - \sum_j \sum_{\mathbf{k}'} \frac{\Delta_{j\mathbf{k}'}}{2\zeta_{j\mathbf{k}'}} V_{ij,\mathbf{k}\mathbf{k}'} \tanh(\zeta_{j\mathbf{k}'}/2k_bT) \quad (\text{I.9})$$

où i et j sont les indices de bandes et $\zeta_{i\mathbf{k}} = \sqrt{\varepsilon_{i\mathbf{k}} + \Delta_{i\mathbf{k}}}$. On peut transformer la somme sur les vecteurs d'ondes \mathbf{k} en intégrale sur l'énergie avec la relation $\sum_{\mathbf{k}} \rightarrow \int d\varepsilon N_i(\varepsilon)$ avec N_i la densité d'états de la bande i . On supposera que la densité d'état varie peu sur la plage d'énergie considérée afin de la sortir de l'intégrale. Pour le potentiel décrit par (I.8), on trouve que

$$\begin{aligned} \Delta_1 &= -VN_{F2}\Delta_2 \int_0^{\hbar\omega_c} d\varepsilon \frac{\tanh\left(\sqrt{\varepsilon^2 + \Delta_2^2}/2k_bT\right)}{\sqrt{\varepsilon^2 + \Delta_2^2}} \\ \Delta_2 &= -VN_{F1}\Delta_1 \int_0^{\hbar\omega_c} d\varepsilon \frac{\tanh\left(\sqrt{\varepsilon^2 + \Delta_1^2}/2k_bT\right)}{\sqrt{\varepsilon^2 + \Delta_1^2}}. \end{aligned} \quad (\text{I.10})$$

Près de la température critique $T \rightarrow T_c$, les deux gaps tendent vers zéro, alors

$$\begin{aligned} \Delta_1 &= -VN_{F2}\Delta_2 \int_0^{\hbar\omega_c} d\varepsilon \frac{\tanh(\varepsilon/2k_bT_c)}{\varepsilon} = -VN_{F2}\Delta_2 \int_0^{\hbar\omega_c/2k_bT_c} dx \frac{\tanh x}{x} \\ \Delta_2 &= -VN_{F1}\Delta_1 \int_0^{\hbar\omega_c} d\varepsilon \frac{\tanh(\varepsilon/2k_bT_c)}{\varepsilon} = -VN_{F1}\Delta_1 \int_0^{\hbar\omega_c/2k_bT_c} dx \frac{\tanh x}{x}. \end{aligned} \quad (\text{I.11})$$

L'intégrale se trouve également dans la théorie BCS habituelle et donne $\int_0^{a/2} \tanh x/x = \ln(Aa)$ où $A = 2e^\gamma/\pi \approx 1.13$ avec $\gamma \approx 0.577$ la constante d'Euler. On peut réécrire l'équation précédente sous forme matricielle

$$\begin{pmatrix} \Delta_1 \\ \Delta_2 \end{pmatrix} = \ln\left(\frac{1.13\hbar\omega_c}{k_bT_c}\right) \begin{pmatrix} 0 & -\lambda_2 \\ -\lambda_1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \Delta_1 \\ \Delta_2 \end{pmatrix}, \quad (\text{I.12})$$

où on a posé $\lambda_i = N_{Fi}V$, la constante de couplage. En diagonalisant la matrice, on trouve que le système a une constante de couplage efficace $\lambda_{\text{eff}} = \sqrt{\lambda_1\lambda_2}$. De plus, on a que

$\Delta_1/\Delta_2 = -\sqrt{\lambda_2/\lambda_1} = -\sqrt{N_{F2}/N_{F1}}$ ce qui indique que les deux gaps, qu'on a supposé de symétrie s , diffèrent par un signe, d'où le nom du modèle s_{\pm} . Il est intéressant de noter que le plus grand gap est associé à la bande ayant la plus faible densité d'états au niveau de Fermi, ce qui est contraire à la théorie BCS où une densité d'états élevée donne un grand gap. L'autre solution donne $\lambda < 0$ ce qui ne correspond pas à un appariement. Cette solution doit être rejetée.

Dans la limite où $T = 0$ maintenant, on trouve que

$$\Delta_i = -VN_j\Delta_j \int_0^{\hbar\omega_c} d\varepsilon \frac{1}{\sqrt{\varepsilon^2 + \Delta_j^2}} = -\lambda_j\Delta_j \sinh^{-1}\left(\frac{\hbar\omega_c}{\Delta_j}\right) \quad (\text{I.13})$$

pour $i \neq j$, ce qui est plus difficile à résoudre pour Δ . Cependant, il est possible de montrer que dans la limite du couplage faible, on a toujours $\Delta_1/\Delta_2 = -\sqrt{N_{F2}/N_{F1}}$ [45]. Plus d'expériences sont requises afin de déterminer si ce modèle explique adéquatement le gap des pnictures. La disparition du cylindre à Γ dans le LaFe_2P_2 lorsque le La remplace le Ba explique donc pourquoi le matériau ne montre pas de supraconductivité contrairement au BaFe_2P_2 . Si ce modèle est valide, il faut avoir les deux cylindres pour obtenir un gap non-nul et donc accéder à l'état supraconducteur.