

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université Abbes Laghrour Khenchela
Faculté des Sciences et de la Technologie
Département des Sciences de la Matière



Mémoire pour obtenir le diplôme de

Master en Physique

Théorie de la Matière Condensée : *Etude in silico*

Présenté par

Rayene MERAH et Houria DJEHFA

Jury :

Pr Tahar BENLECHEB	Université de Khenchela	Président
Dr Khireddine BOUDJEMAA	Université de Khenchela	Examineur
Dr Djohra BEDGHIOU	Université de Khenchela	Directrice de mémoire
Pr Abdecharif BOUMAZA	Université de Khenchela	Co-directeur de mémoire

Juillet 2021

Dédicace

A mon très cher grand-père qui vient tout juste de nous quitter, que ce travail soit le meilleur cadeau que je puisse lui offrir. Que Allah lui accorde sa miséricorde et l'accueille en son vaste Paradis.

A mes chers parents, qui n'ont jamais cessé de me soutenir et de m'encourager durant toutes mes années d'études, je ne saurai point les remercier comme il se doit.

A ma sœur Faiza et mes frères Djeber et Raouf.

Rayene Merah

إلى من كانت سبب في وجودي .. نبع الحنان التي لا تمل العطاء
إلى من رحمتي وربيتي وتعبت من اجل راحتي.. والدتي الحبيبة
إلى من سعى وشقى لأنعم بالراحة والهناء. الذي لم يبخل بشيء من أجلي لسلك طريق النجاح. الذي علمني أن
أرتقي سلم النجاح بحنكة وصبر. سندي والدي العزيز أظال الله في عمره
إلى مصدر فخري وعزتي ... إخوتي وأخواتي الأعزاء
إلى من سرنا سويًا ونحن نشق الطريق معًا نحو النجاح وتكتفنا يد بيد ونحن نقطف زهرة الصداقة والمودة
صديقاتي: ريان تسرين أية دنيا وابنها أمير حفظه الرحمن
إلى كل أصدقائي وزملائي طلبة كلية العلوم والتكنولوجيا جامعة خنشلة

حورية جحفة

Remerciements

الشكر الأول والأخر للظاهر والباطن لله سبحانه وتعالى الذي أتانا من العلم ما لم نكن نعلم ومنحنا الصبر والعقل لإتمام هذا العمل.

En premier lieu, nous tenons à remercier vivement notre directrice de mémoire, Dr Djohra BEDGHIOU, pour la confiance qu'elle nous a accordée en acceptant d'encadrer ce travail de Master, pour ses multiples conseils et pour toutes les heures (environ 20 réunions) qu'elle a consacrées à diriger cette initiation à la recherche. On aimerait également lui dire à quel point nous avons apprécié sa grande disponibilité et son respect sans faille des délais serrés de relecture des documents qu'on lui a adressés. Enfin, nous avons été extrêmement sensibles à ses qualités humaines d'écoute et de compréhension tout au long de ce travail de master.

Nos vifs remerciements vont également au professeur Abdecharif BOUMAZA pour avoir accepté de co-diriger notre travail de master.

Nous adressons également nos sincères remerciements et notre gratitude aux membres du jury Pr Tahar BENLECHEB et Dr Khireddine BOUDJEMAA, pour leur acceptation de lire et dévaluer notre mémoire.

Nous remercierons également tous les enseignants du département des sciences de la matière qui ont participé à notre formation, en particulier Dr Khireddine BOUDJEMAA.

Nous ne manquons pas non plus de remercier tous ceux qui nous ont aidés à accomplir et à compléter ce travail, de près ou de loin, avec beaucoup ou un peu, avec des prières ou un sourire.

Enfin nous adressons nos remerciements à Elkamel (père de Rayene) qui nous a appris à utiliser LaTeX et respecter les normes de la rédaction scientifique.

“La surface de la Terre est le rivage de l’océan cosmique. De là, nous avons appris la plupart de ce que nous savons. Récemment, nous avons pataugé un peu au large, assez pour humidifier nos orteils ou, tout au plus, nous mouiller les chevilles. . . L’eau semble invitante!”

Carl Sagan

“Le langage mathématique qui explique la mécanique quantique existe mais manque le lien avec le langage ordinaire qui, lui, ne peut en rendre compte.”

Werner Heisenberg

Nomenclature

IT	Isolant Topologique
SOC	Couplage Spin-Orbite
DFT	Density Functional Theory
BEC	Condensation de Bose-Einstein
SC	Semi-Conducteur
E_g	Gap
CASTEP	Cambridge Serial Total Energy Package
HF	Hartree-Fock
PHF	Post Hartree-Fock
MBPT	Many-Body Perturbation Theory
CC	Méthode de Clusters Couplés
CI	Interaction de Configuration
MCSCF	Multi-Configurational Self-Consistent Field
BZ	Zone de Brillouin
PP	Pseudo Potentiel
LDA	Approximation de la Densité Locale
GGA	Approximation de Gradient Généralisé
GGA+U	Generalised Gradient Approximation+Hubbard Term
TDOS	Total Density of States
PDOS	Partial Density of States
DM	Dynamique Moléculaire

Table des matières

Dédicace	ii
Remerciements	iii
Nomenclature	v
Liste des tableaux	ix
Liste des figures	xi
Introduction générale	1
1 Théorie de la Matière Condensée	3
1.1 Magnétisme	3
1.1.1 Spin	3
1.1.2 Classification des matériaux magnétiques	4
1.1.2.1 Matériaux Diamagnétiques	4
1.1.2.2 Matériaux Paramagnétiques	5
1.1.2.3 Matériaux Ferromagnétiques	6
1.1.2.4 Matériaux antiferromagnétiques	6
1.2 La supraconductivité	7
1.2.1 Paires de Cooper	8
1.2.2 L'effet Meissner	9
1.2.2.1 Equation de London	10
1.2.2.2 Champ critique	11
1.2.3 Effet Josephson	11
1.2.4 La superfluidité	12

1.2.4.1	Théorie de la BEC	14
1.2.4.2	Théorie de Landau	15
1.3	Les isolants topologiques	15
1.3.1	Topologie	16
1.3.2	Effet Hall quantique	17
1.3.3	Classification des isolants topologique	19
1.4	Conclusion	20
2	État de l'Art sur la Physique Théorique	21
2.1	Introduction	21
2.2	Problème à plusieurs corps du système moléculaire	22
2.2.1	Équation de Schrödinger	22
2.2.1.1	Équation de Schrödinger dépendante du temps	22
2.2.1.2	Équation de Schrödinger indépendante du temps	23
2.2.2	Approximation de Born-Oppenheimer	24
2.2.2.1	Grand Hamiltonien :	24
2.3	Le principe variationnel	27
2.4	Méthode Hartree-Fock	27
2.4.1	Méthodes post-Hartree-Fock	28
2.4.2	Méthode de la fonctionnelle densité DFT	30
2.4.2.1	Principe	30
2.4.2.2	Théorème de Kohn-Sham : Approche orbitalaire	30
2.4.2.3	Equations de Kohn et Sham	31
2.4.3	Approches ondes planes et pseudo potentiels	33
2.4.3.1	Ondes planes	33
2.4.3.2	Symétrie cristalline et théorème de Bloch	33
2.4.4	Théorie des bandes d'énergie	34
2.4.5	Approximation des pseudos-potentiels	35
2.4.5.1	Approximation de la Densité Locale LDA	36
2.4.5.2	Approximation de Gradient Généralisé GGA	37
2.4.5.3	Les fonctionnelles Hybrides	37
2.5	Conclusion	38

3 Résultats et Discussions	39
3.1 Introduction	39
3.2 Outils numériques	40
3.2.1 Materials studio	40
3.2.2 CASTEP	40
3.2.3 Dynamique Moléculaire Classique (DM <i>Ab initio</i>)	42
3.2.4 LaTeX	43
3.3 Méthodes de calcul	43
3.3.1 Généralités sur les composés :	
$Bi_{2-x}Sb_xTe_3$ et $Bi_2Te_{3-x}Se_x$	43
3.3.2 Calculs électroniques	46
3.3.2.1 Simulation de la structure de bandes en volume	46
3.3.2.2 Simulation de la structure de bandes du slab (001)	48
3.3.2.3 Density of States (DOS)	49
3.3.3 Calculs dynamiques	50
3.4 Résultats et Interprétations	50
3.5 Conclusion	56
Conclusion générale et perspectives	58
Bibliographie	60
Annexe A. Organigramme illustrant la méthode de la DFT	67
Annexe B. Organigramme illustrant la méthode de Hartree-Fock	68
Annexe C. Paramètres de la méthode DM	69
Annexe D. Fonctions d'onde et extrapolation de densité : méthode DM	70
Abstract	71
Résumé	72

Liste des tableaux

3.1	Ensembles thermodynamiques (E : Énergie, H : Enthalpie, N : Nombre de particules, P : Pression, T : Température et V : Volume)	43
3.2	Différents propriétés des IT : Bi_2Te_3 , Bi_2Se_3 et Sb_2Te_3	47
3.3	Résultats sans SOC	52
3.4	Résultats (slabs) sans SOC	52
3.5	Résultats avec SOC	52
3.6	Résultats (slabs) avec SOC	52
3.7	Résultats GGA Hubbard	52
3.8	Résultats (slabs) GGA Hubbard	52
3.9	Résultats dynamiques	52

Liste des figures

1.1	Moments magnétiques avec (à droite) et sans (à gauche) champ magnétique externe d'un matériau diamagnétique	5
1.2	Moments magnétiques avec (à droite) et sans (à gauche) champ magnétique externe d'un matériau paramagnétique	6
1.3	Le moment magnétique de chaque atome s'inverse avec celui de l'atome voisin (antiferromagnétisme).	7
1.4	Résistivité d'un supraconducteur en fonction de la température	9
1.5	Lévitacion magnétique (Diamagnétisme parfait)	10
1.6	Diagramme de phase d'un métal supraconducteur	12
1.7	Diagramme de phase de 4He à basses températures. 4He reste superfluide à température nulle si la pression est inférieure à 2,5 MPa	13
1.8	Le diagramme de phase de 3He à basses températures, Deux phases superfluides A et B de 3He , sont représentées	14
1.9	Une illustration du changement topologique et de la résultante état de surface	16
1.10	Résistance de Hall	18
1.11	Les états électroniques de la matière [Kane and Moore, 2011]	18
2.1	Bandes d'énergie : d'un conducteur, isolant et semi-conducteur	35
2.2	Pseudo-potentiel	36
3.1	Nombre de publications portant sur les matériaux à base de Bi_2Te_3 au cours des cinquante dernières années	44
3.2	Structure cristalline de Bi_2Se_3 avec trois vecteurs de réseau primitifs notés t_{123}	45
3.3	Première zone de Brillouin pour : (a) Bi_2Se_3 , (b) Bi_2Te_3 et (c) Sb_2Te_3 . .	48

3.4	Procédure suivie pour construire un slab (001) à partir de maille élémentaire du volume (Sb_2Te_3)	49
3.5	Résultats $-Bi_2Se_3$ et Bi_2Te_3-	53
3.6	Résultats (slabs) $-Bi_2Se_3$ et Bi_2Te_3	54
3.7	Résultats Sb_2Te_3 et Bi_2Te_3 (dynamique)	55

Introduction générale

La théorie de la matière condensée couvre un domaine très large qui va de la physique des solides à la physique de la matière molle en passant par les phases exotiques telles que les cristaux liquides ou les condensats de Bose-Einstein. Grâce aux outils de la mécanique quantique, il est possible de décrire avec précision un grand nombre des propriétés de la matière de l'échelle microscopique à l'échelle macroscopique. Une palette de comportements apparaît alors tels que le magnétisme ou la supraconductivité, avec des spécificités très diverses. L'intérêt pour le domaine de la matière condensée est sans cesse renouvelé avec la conception et l'étude de nouvelles classes de matériaux. Un exemple récent est celui des isolants topologiques qui sont qualifiés de matière non triviale, car contrairement à ce qui est observé dans la plupart des matériaux, leur transition de phase ne s'accompagne pas d'une brisure de symétrie.

Ainsi, la physique de la matière condensée s'intéresse à une grande variété d'états : phase supraconductrice manifestée par certains matériaux à basse température, les phases ferromagnétique, antiferromagnétique et ferrimagnétique des spins sur un réseau cristallin d'atomes, les verres de spins, liquide de spins. La diversité des systèmes et phénomènes à étudier fait de ce domaine le champ le plus actif de la physique contemporaine : un tiers de tous les physiciens s'identifient comme physicien de la matière condensée [Editor, sd]. Au sens large, le domaine de la matière condensée a été récompensé par de nombreux prix Nobel de physique depuis la création de celui-ci. Dans le but de se familiariser avec les notions de base de cette nouvelle discipline, le premier chapitre décrit brièvement le magnétisme, la supraconductivité ainsi que les isolants topologiques.

L'étude de la physique de la matière condensée implique des méthodes de physique théorique pour développer des modèles mathématiques qui aident à la compréhension de comportement physique. C'est pourquoi qu'un jeu d'outils théoriques basés sur la mécanique quantique sont introduits dans le chapitre 2. Nous commencerons par évo-

quer les différents modèles de référence permettant d'étudier la structure électronique de l'état fondamental d'un système moléculaire par une résolution approchée de l'équation de Schrödinger indépendante du temps. Ces méthodes peuvent être basées sur la fonction d'onde du système polyélectronique, ou sur la densité électronique (méthode DFT – Density Functional Theory). La description des approches employées pour résoudre les équations monoélectroniques de Kohn-Sham sera aussi abordée.

Le volet applicatif de ce Master, constituant le troisième chapitre de ce manuscrit, s'ouvre premièrement sur une description succincte des différents outils et techniques numériques utilisés. Dans cette partie, nous explorons la structure électronique en volume et des surfaces nues des phases binaires Bi_2Se_3 , Bi_2Te_3 et Sb_2Te_3 . Un des objectifs de ce mémoire est d'aboutir à une meilleure compréhension des phénomènes de supraconductivité topologique. En particulier, nous cherchons à mettre en évidence les paramètres liés à la structure électronique de surface dont dépend leur comportement quantique.

Chapitre 1

Théorie de la Matière Condensée

À des températures ambiantes, les particules sont si pleines d'énergie qu'elles vibrent, tournent et se déplacent aléatoirement dans l'espace. Au voisinage du zéro absolu la situation est très différente, les particules se calment pour atteindre leurs vitesses de centimètres par seconde, atteignant les états les plus bas de vibration et de rotation, et la matière présente des états inhabituels, des états non observés auparavant dans le monde de la physique : la supraconductivité apparaît, certains gaz liquéfiés deviennent superfluides, de nouvelles phases dites topologiques apparaissent etc. L'explication de ces phénomènes étranges apporte un nouvel éclairage dans des domaines que l'on aurait cru très éloignés, comme la dynamique des étoiles à neutrons ou l'évolution de l'univers après le *Big Bang* [Godfrin, 2000].

Ainsi, dans ce chapitre nous commençons par un petit rappel sur la notion de spin et la classification des matériaux magnétiques, des généralités sur la supraconductivité et la superfluidité et leurs propriétés. Ensuite nous présentons une nouvelle classe de matériaux qui a suscité récemment un énorme intérêt théorique et expérimental dans le domaine de la physique de la matière condensée et de la physique des semi-conducteurs : les isolants topologiques.

1.1 Magnétisme

1.1.1 Spin

En mécanique classique le mouvement d'un corps est décrit par deux composants, d'une part, un mouvement extrinsèque : son déplacement, d'autre part, un mouvement

intrinsèque : sa rotation sur lui-même. À chacun de ces mouvements du corps considéré est associée une grandeur cinématique spécifique : pour son déplacement, la quantité de mouvement, et pour sa rotation, le moment cinétique (ou angulaire) propre [Leblond, 2017].

Le spin est le moment angulaire ou cinétique intrinsèque des particules quantiques. Historiquement, la notion de spin a d'abord été introduite pour les électrons, par George Eugene Uhlenbeck et Samuel Abraham Goudsmit en 1925, pour rendre compte des propriétés particulières des spectres atomiques, notamment les dédoublements de raies [Lévy-Leblond, sd].

La nature quantique du spin se manifeste par la discontinuité de ses valeurs numériques possibles : elles sont « quantifiées ». Plus précisément, les valeurs du spin ne peuvent être que des multiples entiers ou demi-entiers de \hbar , la valeur du spin de l'électron est $\hbar/2$ on dit en général que son spin vaut $\frac{1}{2}$. Les protons et les neutrons ont aussi un spin $\frac{1}{2}$, le photon un spin de valeur 1 [Leblond, 2017].

La caractéristique la plus importante du spin est son lien avec le comportement des ensembles de quantons de même nature. Les quantons de spin demi-entier ne peuvent jamais coexister dans des états physiques individuels identiques, ils sont appelés les fermions, contrairement aux quantons de spin entier qui peuvent s'accumuler dans des états identiques, on les nomme bosons [Leblond, 2017].

1.1.2 Classification des matériaux magnétiques

Les matériaux présentent une grande diversité de comportements magnétiques qui peuvent être classés selon plusieurs critères, les principaux étant : l'existence ou non d'un état magnétique ordonné à basse température, le type d'ordre magnétique et le signe de la susceptibilité magnétique χ , définie comme $\chi = d\langle M \rangle / dB$ où $\langle M \rangle$ est l'aimantation moyenne et B le champ magnétique.

Les matériaux magnétiques sont soit des éléments simples appartenant à la famille des métaux de transition avec une couche électronique $3d$ incomplète (*Cr, Mn, Fe, Co, Ni*) ou à la famille des terres rares avec une couche électronique $4f$ incomplète (*Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm*), soit des alliages [Crépieux, 2019].

1.1.2.1 Matériaux Diamagnétiques

En raison de la chaleur et avec l'absence du champ magnétique externe, tout ou partie des dipôles sont impliqués dans un mouvement aléatoire et à chaque instant la valeur

moyenne des moments magnétiques de ces dipôles est nulle. Lorsqu'on place un certain matériau dans un champ magnétique externe, l'induction électromagnétique provoque un mouvement d'un électron autour du noyau et un dipôle magnétique d'origine inductive apparaît.

On parle de diamagnétisme (Figure 1.1) lorsque la direction du moment et le champ magnétique sont opposés l'un à l'autre, c'est-à-dire tous les électrons s'orientent dans le sens opposé au champ magnétique. Le matériau alors passe du point d'un champ élevé à celui d'un champ faible [Étienne Du Trémolet de Lacheisserie, 1999].

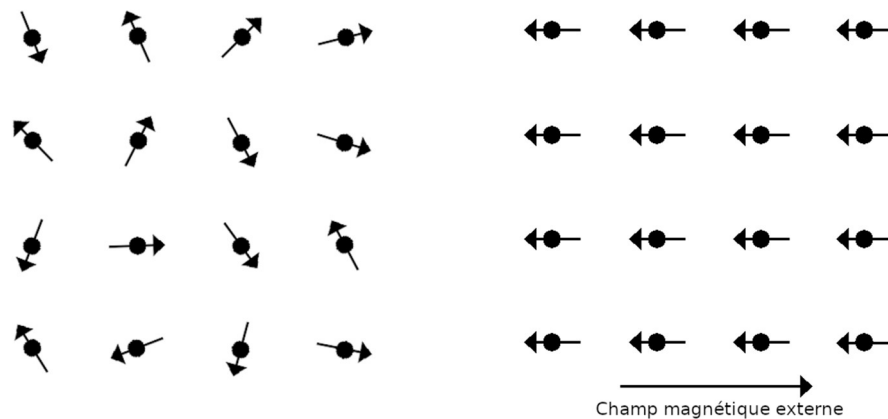


FIGURE 1.1 – Moments magnétiques avec (à droite) et sans (à gauche) champ magnétique externe d'un matériau diamagnétique

1.1.2.2 Matériaux Paramagnétiques

Dans l'autre groupe de substances, appelées matériaux paramagnétiques (Figure 1.2), chaque atome a un moment magnétique permanent, c'est-à-dire qu'une somme de moments magnétiques due au mouvement orbital des électrons et à leur rotation de spin n'est pas égale à zéro.

En même temps, en présence du champ magnétique ambiant, ces dipôles sont alignés avec le champ magnétique et le vecteur d'aimantation est dirigé le long du champ, le matériau et l'aimant sont alors attirés l'un vers l'autre. En conséquence, le champ augmente à l'intérieur du matériau paramagnétique et la susceptibilité est positive.

Comme dans le cas des matériaux diamagnétiques, le champ secondaire provoqué par ces dipôles est extrêmement faible et en l'absence de champ extérieur il disparaît [Étienne Du Trémolet de Lacheisserie, 1999].

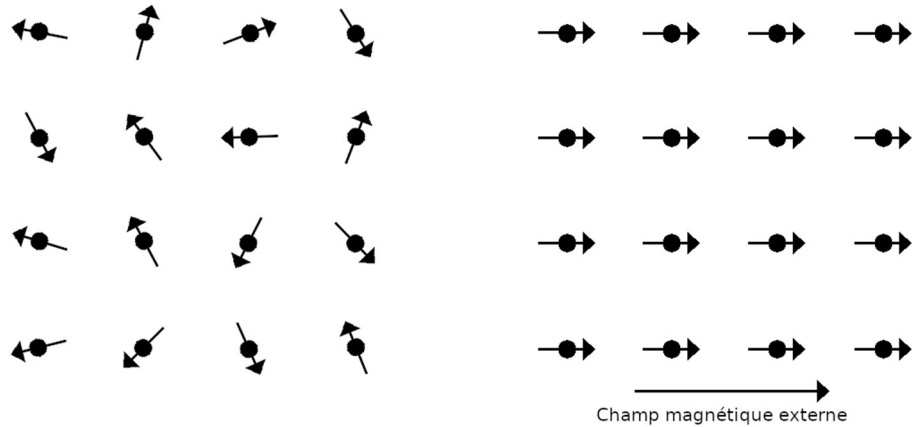


FIGURE 1.2 – Moments magnétiques avec (à droite) et sans (à gauche) champ magnétique externe d'un matériau paramagnétique

1.1.2.3 Matériaux Ferromagnétiques

Le matériau devient un aimant permanent même en l'absence de champ magnétique externe. Dans les champs magnétiques puissants, la magnétisation se rapproche d'une limite définie appelée saturation. Un solide ferromagnétique est constitué d'un grand nombre de petites régions, ou domaines, dans chacun desquels tous les moments magnétiques atomiques ou ioniques sont alignés. Si les moments résultants de ces domaines sont orientés au hasard, l'objet dans son ensemble n'affichera pas de magnétisme, mais à la présence d'un champ magnétique appliqué de l'extérieur et en fonction de sa force, les tournent l'un après l'autre et les domaines provoquent l'alignement [Britannica, 2014].

Les matériaux ferromagnétiques perdent leurs propriétés caractéristiques et cessent d'être magnétiques lorsqu'ils sont chauffés à une certaine température appelée point de Curie, qui est différente pour chaque substance, cependant, ils redeviennent ferromagnétiques lors du refroidissement [Britannica, 2014].

1.1.2.4 Matériaux antiferromagnétiques

C'est une forme de magnétisme dans laquelle les moments magnétiques des atomes voisins sont disposés de manière antiparallèle (Figure 1.3). Comme dans le cas du ferromagnétisme, il existe des matériaux qui présentent un ordre magnétique inférieur à une température critique. Ici, en raison du phénomène quantique, les atomes sont disposés de telle manière qu'ils forment une alternance de moments magnétiques dans des directions opposées. En conséquence, le matériau ne semble pas être aimanté, malgré l'ordre

magnétique prédominant qu'il contient [Futura, sd].

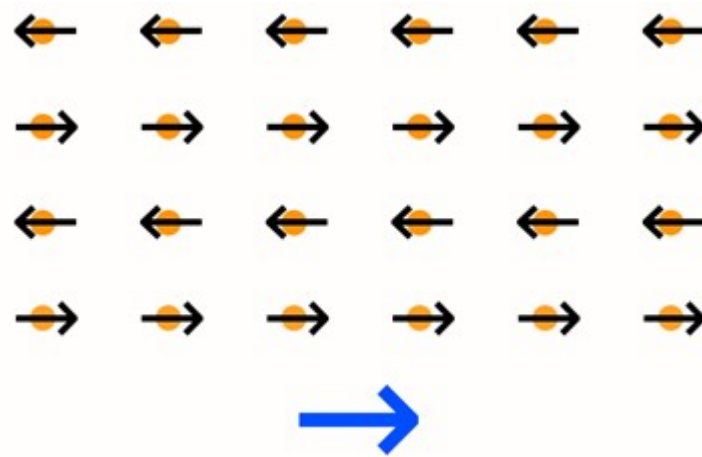


FIGURE 1.3 – Le moment magnétique de chaque atome s'inverse avec celui de l'atome voisin (antiferromagnétisme).

1.2 La supraconductivité

La supraconductivité d'un matériau est la première manifestation d'un état quantique à l'échelle macroscopique dans la matière condensée. Elle se caractérise par la perte de toute résistance électrique en dessous d'une température appelée température critique T_c . C'est ainsi qu'en 1911 Heike Kamerlingh Onnes¹ et son équipe ont découvert ce phénomène dans le mercure, lorsqu'ils le refroidirent en dessous de $4,20K$. Cette découverte fut rapidement suivie d'observations analogues dans l'étain ($T_c = 3,7K$) et le plomb ($T_c = 7,2K$) [van der Beek, 2012].

Si on les refroidit suffisamment, plus de la moitié des éléments de base de la classification périodique deviennent supraconducteurs, tout comme de nombreux autres matériaux plus complexes, tels que les alliages ou les oxydes [Bobroff, 2011].

En 1950, on découvre qu'en remplaçant un élément constituant le matériau supraconducteur par un isotope plus lourd, T_c diminue. Cet effet isotopique révèle que les vibrations du réseau cristallin (les phonons) jouent un rôle dans le mécanisme à l'origine de la supraconductivité, ceci a conduit à la théorie microscopique de John Bardeen, Leon Cooper et Robert Schrieffer (*BCS*) en 1957 [van der Beek, 2012].

1. Heike Kamerlingh Onnes (1853 -1926) physicien néerlandais. Prix Nobel en 1913 pour ses études des propriétés de la matière à basse température. Il a étudié à l'université de Groningue.

L'idée clef de *BCS* est qu'en dimension 3, la présence d'une interaction attractive V entre électrons dans le matériau, aussi faible soit-elle, rend instable l'état métallique normal. Cette attraction est possible grâce à l'effet de « sur-écranage » par les phonons de la répulsion coulombienne entre électrons [van der Beek, 2012].

1.2.1 Paires de Cooper

La supraconductivité s'explique par l'apparition d'une onde collective quantique, le condensat, formé par un très grand nombre d'électrons. Le principe d'exclusion de Pauli, l'une des règles de la physique quantique, n'autorise l'existence d'un tel condensat que si les ondes qui le composent sont portées par des particules appelées bosons. Malheureusement, les électrons sont des fermions. C'est cette difficulté qui a bloqué les physiciens pendant plus de 40 ans [Supraconductivité, sd].

A l'intérieur d'un supraconducteur, le comportement des électrons est très différent par rapport aux matériaux conducteurs généraux, les impuretés et le réseau sont toujours là, mais le mouvement des électrons supraconducteurs à travers les obstacles est tout à fait différent. Ils ne heurtent rien et ne créent aucune friction et transmettent de l'électricité sans perte de courant et sans perte d'énergie. Les premières recherches ont conclu que c'est la basse température proche du zéro absolu qui diminue considérablement les vibrations du réseau et cause la supraconductivité. Mais cette baisse de température prédit une lente diminution de la résistivité plutôt qu'une perte brusque de celle-ci [Dull, 1993].

Un électron dans un métal se comporte normalement comme une particule libre. L'électron est repoussé par les autres électrons en raison de leur charge négative, et il attire également les ions positifs qui composent le réseau du métal, les ions donc se déplacent légèrement vers l'électron, augmentant ainsi la densité de charge positive du réseau à proximité. Cette charge positive peut attirer d'autres électrons. À longue distance, cette attraction entre les électrons due aux ions déplacés, peut surmonter la répulsion des électrons et les amener à s'apparier [Malewar, 2019].

L'énergie de l'interaction d'appariement est assez faible, de l'ordre de $10^{-3}eV$. L'énergie thermique peut facilement rompre les paires, ce n'est qu'à très basse température, qu'un nombre important d'électrons se trouve dans des paires de Cooper.

Une paire de Cooper (ou paire *BCS*) est alors une paire d'électrons (ou d'autres fermions) liés ensemble à basse température d'une certaine manière [Malewar, 2019]. Les

paires de Cooper portent le nom du physicien Leon Cooper ²

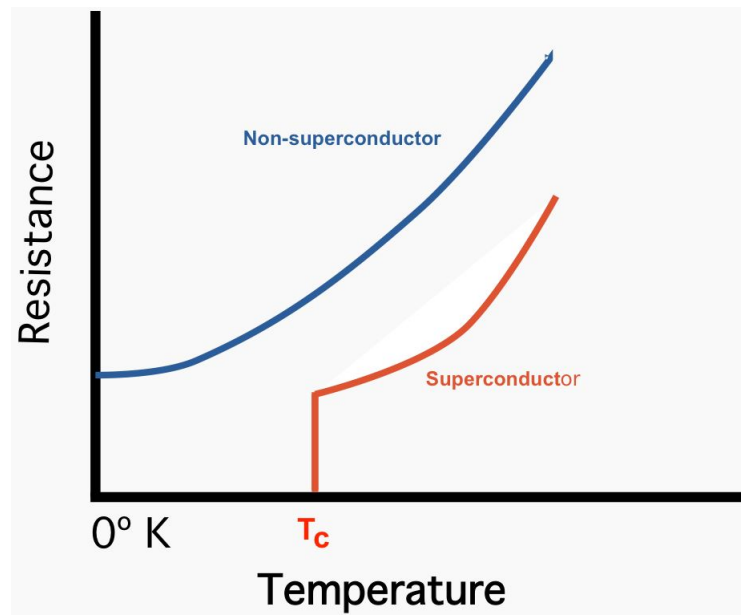


FIGURE 1.4 – Résistivité d’un supraconducteur en fonction de la température

L’application d’une tension électrique au supraconducteur fait bouger toutes les paires de Cooper, constituant un courant. Lorsque la tension est supprimée, le courant continue de circuler indéfiniment car les paires ne rencontrent aucune opposition. Lorsqu’un supraconducteur est réchauffé, ses paires de Cooper se séparent en électrons individuels, et le matériau devient normal ou non supraconducteur (Figure 1.4) [Britannica, 2017].

1.2.2 L’effet Meissner

L’effet Meissner est l’expulsion d’un champ magnétique d’un supraconducteur lors de sa transition vers l’état supraconducteur (Figure 1.5). Les physiciens allemands Walther Meissner et Robert Ochsenfeld ont découvert le phénomène en 1933 en mesurant la distribution du champ magnétique hors des échantillons d’étain et de plomb supraconducteurs. Cet effet est aussi nommé « diamagnétisme fort » ou encore « diamagnétisme parfait » car un tel supraconducteur a une susceptibilité magnétique élevée $\chi = -1$ par rapport aux autres matériaux diamagnétiques dont la susceptibilité est de l’ordre $\chi = -10^{-5}$ [Léonardy and Brausch, 2018].

Les échantillons, en présence d’un champ magnétique appliqué, ont été refroidis en dessous de ce qu’on appelle leur température de transition. Ils ont annulé presque tout

2. Leon Neil Cooper professeur de physique américain à Brown. Prix Nobel en 1972.

champ magnétique à l'intérieur. Quand on approche un aimant, les électrons qui les composent forment des boucles de courant électrique à la surface du supraconducteur, qui induisent à leur tour des champs magnétiques [Bobroff, 2011].

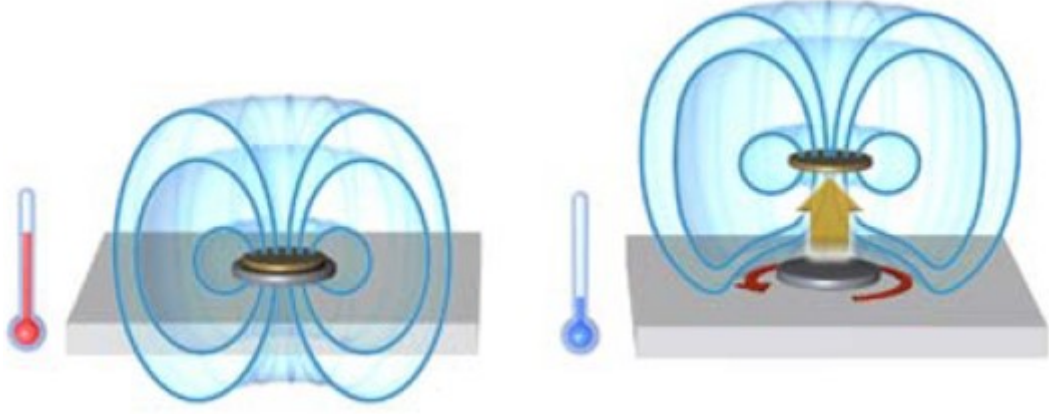


FIGURE 1.5 – Lévitation magnétique (Diamagnétisme parfait)

1.2.2.1 Equation de London

Cette théorie, réalisée par les frères London Fritz et Heinz en 1935, explique la forme qu'un champ magnétique doit avoir pour satisfaire les conditions fondamentales données dans l'effet Meissner.

L'équation de London peut être déduite de la deuxième loi de Newton et des équations de Maxwell :

$$q\vec{E} = m \frac{d\vec{v}}{dt} \quad (1.1)$$

$$\vec{E} = \frac{m}{n_s q^2} \frac{d\vec{J}}{dt} \quad (1.2)$$

En appliquant l'opérateur rotationnel sur les deux côtés de l'équation ci-dessus, on obtient :

$$\vec{\nabla} \times \vec{E} = \frac{m}{n_s q^2} \vec{\nabla} \times \frac{\partial \vec{J}}{\partial t} \quad (1.3)$$

et d'après l'équation de Maxwell :

$$\vec{\nabla} \times \vec{E} = \frac{m}{n_s q^2} \vec{\nabla} \times \frac{\partial \vec{J}}{\partial t} = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t} \quad (1.4)$$

on a :

$$\frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{m}{n_s q^2} \vec{\nabla} \times \vec{J} + \vec{B} \right) = 0 \quad (1.5)$$

$$\frac{m}{n_s q^2} \vec{\nabla} \times \vec{J} + \vec{B} = \text{constante} \quad (1.6)$$

La constante doit être nulle, car le champ magnétique et la densité de courant doivent être nuls à l'intérieur du supraconducteur :

$$\frac{m}{n_s q^2} \vec{\nabla} \times \vec{J} + \vec{B} = 0 \quad (1.7)$$

Ce qui donne :

$$\frac{m}{\mu_0 n_s q^2} \vec{\nabla} \times (\vec{\nabla} \times \vec{B}) + \vec{B} = 0 \quad (1.8)$$

$$-\frac{m}{\mu_0 n_s q^2} \nabla^2 \vec{B} + \vec{B} = 0 \quad (1.9)$$

$$\nabla^2 \vec{B} = \frac{1}{\lambda_L^2} \vec{B} \quad (1.10)$$

Où \vec{J} est la densité de courant, \vec{B} le champs magnétique et λ la longueur de pénétration de London

$$\lambda_L = \sqrt{\frac{m}{\mu_0 n_s q^2}} \quad (1.11)$$

1.2.2.2 Champ critique

A température $T = 0K$, lorsque le champ magnétique appliqué augmente, la supraconductivité diminue jusqu'à un point critique auquel le supra perd son caractère supraconducteur et devient un métal normal. Il existe donc un champ critique B_c (Figure 1.6) pour lequel la supraconductivité est détruite, même si la température est en dessous de la température critique T_c , cette valeur dépend du type du supraconducteur [Kim et al., 2018].

1.2.3 Effet Josephson

Quand deux supraconducteurs sont séparés par une très fine couche d'isolant électrique (de l'ordre de quelques nanomètres), l'onde quantique collective peut en quelque sorte déborder du supraconducteur, ce qui permet aux paires d'électrons de passer à travers l'isolant par un effet quantique appelé effet tunnel. En passant ainsi spontanément d'un supraconducteur à l'autre, des comportements spécifiques aux supraconducteurs sont observés tels que [Crépieux, 2019] :

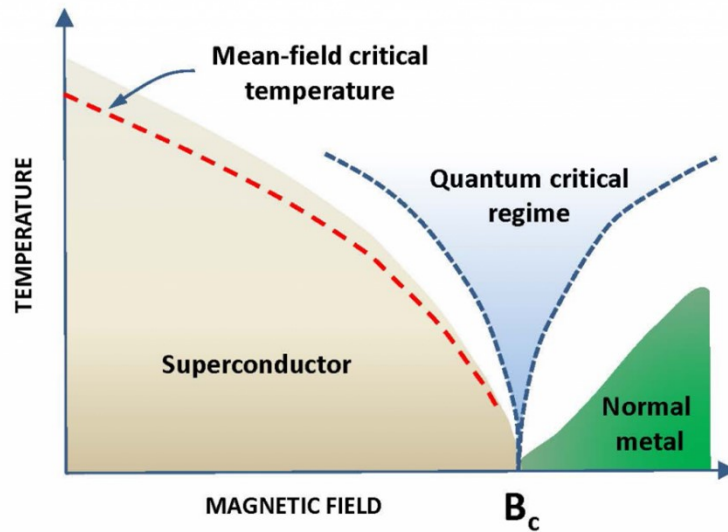


FIGURE 1.6 – Diagramme de phase d'un métal supraconducteur

- **L'effet Josephson continu** : avec l'apparition d'un courant continu en l'absence même d'une tension appliquée. Ce courant résulte de la différence entre les phases ϕ_L et ϕ_R des deux supraconducteurs formant la jonction.
- **L'effet Josephson alternatif** : avec l'apparition d'un courant oscillant dans le temps avec une fréquence $\omega_j = 2eV/\hbar$ lorsqu'une tension V constante est appliquée à la jonction.

1.2.4 La superfluidité

Comme la supraconductivité, où l'électricité peut circuler à travers des fils avec une résistance nulle, la superfluidité est aussi un phénomène quantique dans lequel un fluide peut s'écouler sans aucune perte d'énergie cinétique et avec une viscosité nulle. La première observation du phénomène a été faite simultanément dans le ${}^4\text{He}$ liquide en 1938 par deux groupes, Kapitza à Moscou et Allen et Misener à Cambridge [Balibar, 2007, Leggett, 1999].

La superfluidité peut être expliquée comme un effet de mécanique quantique qui se manifeste à une échelle macroscopique. Au lieu de la mécanique quantique, les objets macroscopiques obéissent aux règles de la physique classique. La raison en est qu'un échantillon macroscopique se compose d'un grand nombre de particules, et ses particules sont dans des états quantiques différents et on ne peut observer que leur comportement

moyen. La superfluidité fait une exception à cette règle générale. Dans les superfluides, un nombre macroscopique de particules est dans le même état quantique. Il s'ensuit que la sommation sur les particules ne conduit pas à un moyennage, mais produit une « fonction d'onde macroscopique » [Thuneberg, 2005].

Il était connu depuis quelques années auparavant, que l'hélium liquide ne gèle pas à des pressions ordinaires, car l'énergie cinétique de ses atomes devient suffisamment petite à de faibles températures pour confiner les atomes dans leurs sites de réseau, alors l'hélium ne se solidifie que sous une forte pression, mais il reste plutôt sous forme liquide même à des températures très proches du zéro absolu. En dessous d'une température caractéristique $2,17K$, qui est devenue connue sous le nom de «température lambda», le flux de chaleur n'est pas simplement proportionnel au gradient de température [Leggett, 1999].

Allen et Misener, et simultanément Kapitza, ont décidé de mesurer la résistance de flux d'hélium liquide serré dans des canaux étroits et soumis à une chute de pression, ils ont trouvé qu'au-dessus de la température lambda, l'hélium a montré un comportement qui pourrait être décrit en termes de viscosité conventionnelle, cette phase est appelée la phase « Hélium I » (Figure 1.7). En dessous du point lambda, le liquide s'écoule si facilement, et la transition de phase se manifeste par une discontinuité de la chaleur spécifique, c'est la phase « Hélium II » (Figure 1.8) [Leggett, 1999].

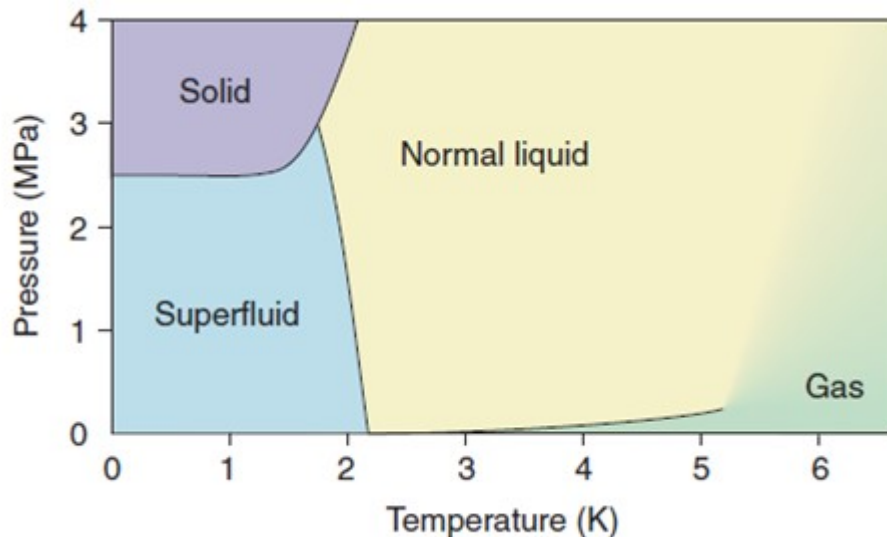


FIGURE 1.7 – Diagramme de phase de 4He à basses températures. 4He reste superfluide à température nulle si la pression est inférieure à $2,5 MPa$

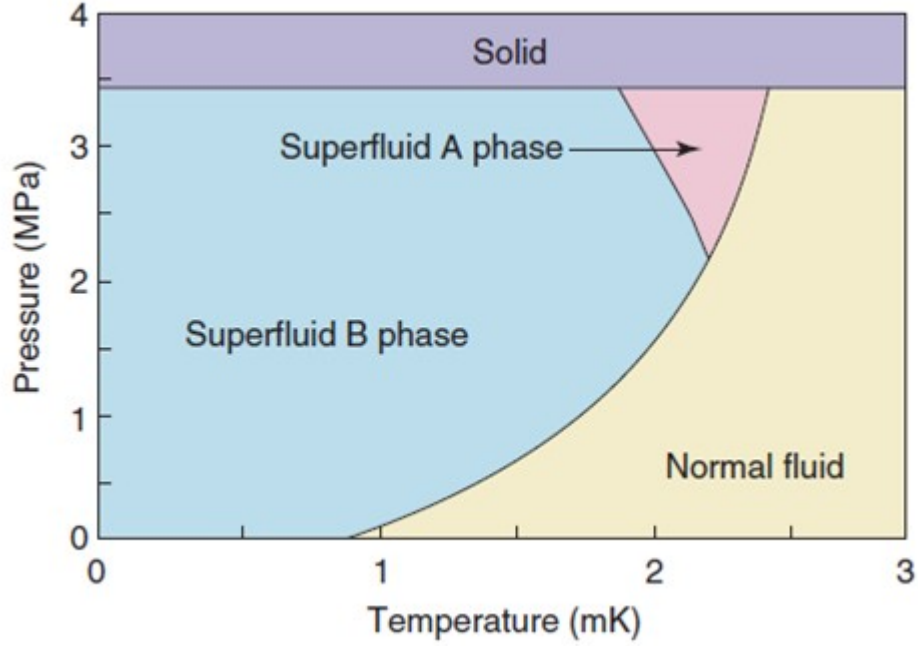


FIGURE 1.8 – Le diagramme de phase de ${}^3\text{He}$ à basses températures, Deux phases superfluides A et B de ${}^3\text{He}$, sont représentées

1.2.4.1 Théorie de la BEC

Quelques années après, Albert Einstein avait étudié le comportement thermodynamique d'un gaz d'atomes dont les interactions entre particules sont négligées, et avait montré qu'en dessous d'une température caractéristique, qui dépend de la masse et de la densité, tous les atomes doivent occuper un seul état quantique connu après sous le nom condensation de Bose-Einstein [Leggett, 1999]. Cet état quantique est très lié aux propriétés cohérentes collectives du condensat en superfluide. Et si les atomes de ${}^4\text{He}$ liquide sont traités comme un gaz parfait de Bose, sa température de BEC serait très proche de $T_b = 3.14K$.

Considérons une particule de masse m et d'impulsion p , son énergie est $E = p^2/2m$. Son état est représenté par la fonction d'onde à particule unique [Thuneberg, 2005] :

$$\psi(r) = \frac{1}{\sqrt{V}} \cdot \exp\left(\frac{i}{\hbar} p \cdot r\right) \quad (1.12)$$

La fonction d'onde d'un système à plusieurs corps $\Psi(r_1, r_2, \dots)$ est plus générale et dépend des coordonnées r_i de toutes les particules. Supposons que les particules sont des bosons, cela signifie que la fonction d'onde totale doit être symétrique avec le changement de n'importe quelle paire de particules. Dans le cas de deux particules : $\Psi(r_1, r_2) = \Psi(r_2, r_1)$,

et parce qu'il n'y a pas d'interaction entre les bosons, on peut montrer que l'occupation de l'état de la plus basse énergie devient macroscopique si la température T est inférieure à :

$$T = \frac{h^2}{2\pi m k_B} \left(\frac{N}{2612V} \right)^{2/3} \quad (1.13)$$

Où N est le nombre de particules, V le volume de système et k_B est la constante de Boltzmann.

1.2.4.2 Théorie de Landau

Théorie de Landau ou encore -l'hydrodynamique à deux fluides- est une théorie créée en 1941 par Landau basée sur l'hypothèse que l'hélium en dessous de T_k se compose de deux composants : le condensat (c'est-à-dire les atomes qui occupent l'état "spécial" d'une particule), et un fluide normal qui se comporte qualitativement comme un liquide ordinaire. Chaque composant a son propre champ de vitesse et de densité, de sorte que la densité totale est une somme des densités de ces deux composants :

$$p = p_s + p_n \quad (1.14)$$

et la densité de courant donnée comme ceci :

$$J = p_s v_s + p_n v_n \quad (1.15)$$

où p_s et v_s sont respectivement la densité et la viscosité du composant superfluide, p_n et v_n sont celles du fluide ordinaire [Schmitt, 2015, Thuneberg, 2005].

1.3 Les isolants topologiques

Le comportement des électrons dans différents matériaux varie considérablement. Les premières «phases électroniques» de la matière à définir sont le conducteur électrique et l'isolant, puis viennent le semi-conducteur, l'aimant et des phases plus exotiques comme le supraconducteur.

Cependant, des travaux récents ont maintenant découvert une nouvelle phase électronique appelée : isolant topologique. Un isolant topologique est un matériau ayant une structure de bande de type isolant mais qui possède des états de surface métallique. Ces

matériaux sont donc isolants "en volume" et conducteurs en surface. Contrairement à presque toutes les autres phases de la matière, les isolants topologiques ont été théoriquement caractérisés avant d'être découverts expérimentalement [Kane and Moore, 2011].

1.3.1 Topologie

Le mot topologie vient de la contraction des noms grecs *topos* et *logos* qui signifient respectivement lieu et étude. La topologie est une branche des mathématiques qui traite des quantités qui sont invariantes sous des changements continus, elle est désormais présente dans énormément de domaines, couvrant la physique de la matière condensée à la cosmologie en passant par la photonique [Kane and Moore, 2011].

En physique, l'utilisation de la topologie ne s'effectue pas au niveau du matériau "physique" en lui-même ni à sa forme, mais au niveau de sa structure de bande du spectre d'énergie.

La topologie est de montrer qu'il est possible de déformer (par exemple) une tasse de café en un *bagel* de manière continue sans effectuer de découpage ni de collage. Le nombre de trous peut donc être assimilé à un invariant topologique, qui peut être utilisé pour grouper les objets en différentes classes (phases) [Moore, 2010]. Deux isolants ont la même phase topologique si leur structure de bande peuvent être transformée adiabatiquement l'un dans l'autre sans réduire le 'gap' [Autes and Yazyev, 2019].

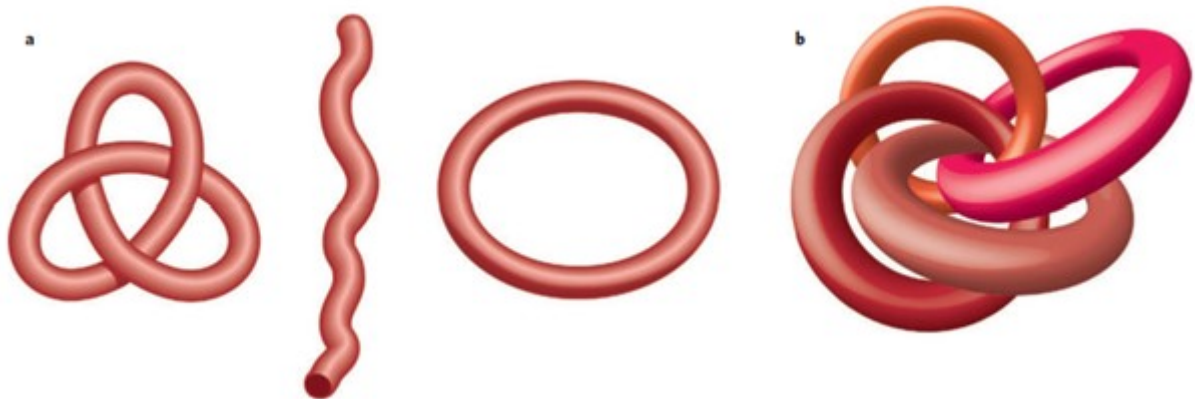


FIGURE 1.9 – Une illustration du changement topologique et de la résultante état de surface

Le nœud trèfle (à gauche) et la boucle simple (à droite) (Figure 1.9) représentent différents matériaux isolants : le nœud est un isolant topologique et la boucle est un isolant ordinaire. Parce qu'il n'y a pas de déformation continue par laquelle l'un peut être

converti en l'autre, il doit y avoir une surface où la corde est coupée, représentée comme une chaîne avec des extrémités ouvertes (centre) [Moore, 2010].

Une découverte majeure dans les années 1980 a été que les électrons qui sont confinés à deux dimensions et soumis à un champ magnétique fort et à très basse température, présentent un type d'ordre topologique complètement différent, qui sous-tend l'effet Hall quantique (l'état topologique le plus simple) [Moore, 2010].

1.3.2 Effet Hall quantique

Avant de parler de l'effet Hall quantique, il faut d'abord parler de l'effet Hall. En 1878, Edwin Hall³ a conçu une expérience visant à mesurer la magnétorésistance, c'est-à-dire le changement de la résistance électrique en raison du champ magnétique d'une fine feuille d'or, il a constaté que le champ magnétique en permanence modifie la distribution de charge, faisant ainsi défaut le galvanomètre connecté aux bords latéraux du conducteur. La différence de potentiel transversale entre les bords s'appelle la tension de Hall. L'amplitude et même le signe de la tension de Hall dépendent des propriétés du matériau du conducteur [Avron et al., 2003].

En 1980 Klaus von Klitzing⁴ étudiait la conductance de Hall d'un gaz d'électrons à très basses températures. Il a découvert, en essence, que la conductance de Hall, en fonction de l'intensité du champ magnétique appliqué normalement au gaz plan, présentait une séquence d'escaliers de larges plateaux. Avec une précision totalement inattendue, les valeurs successives de la conductance de Hall étaient des multiples entiers d'une constante fondamentale de la nature $e^2/h = 1/(25\,812.807\,572\ \Omega)$ [Avron et al., 2003].

La résistance de Hall (Figure 1.10) d'un gaz d'électrons à deux dimensions par rapport à la force du champ magnétique imposé normal au plan du gaz. On trouve une séquence quantifiée en escalier de conductances de Hall très précisément égale à ne^2/h , où n est l'entier qui caractérise chaque plateau [Avron et al., 2003].

Contrairement à l'effet Hall quantique, qui n'est visible que lorsqu'un champ magnétique puissant est présent, les isolants topologiques se produisent en l'absence de champ magnétique. Les électrons peuvent donc former un état de Hall quantique entraîné par des

3. Edwin Herbert Hall (1855 - 1938) physicien américain qui a découvert l'effet Hall en 1879. Il a étudié à l'Université Johns Hopkins.

4. Klaus von Klitzing (1943) physicien allemand. Prix Nobel en 1985 pour la découverte de l'effet Hall quantique. Il a étudié à l'université de technologie de Brunswick.

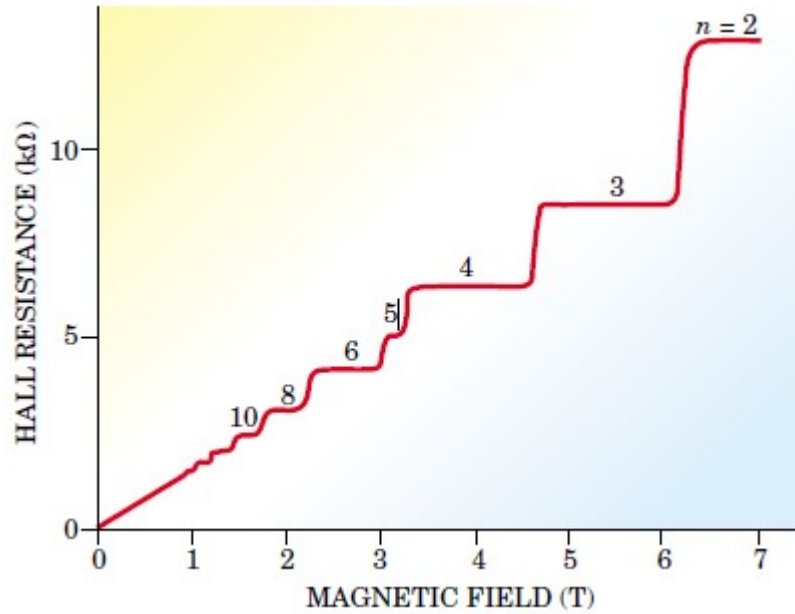


FIGURE 1.10 – Résistance de Hall

forces résultantes de leur mouvement à travers le réseau cristallin. Dans ces matériaux, le rôle du champ magnétique est joué par le couplage spin-orbite [Kane and Moore, 2011].

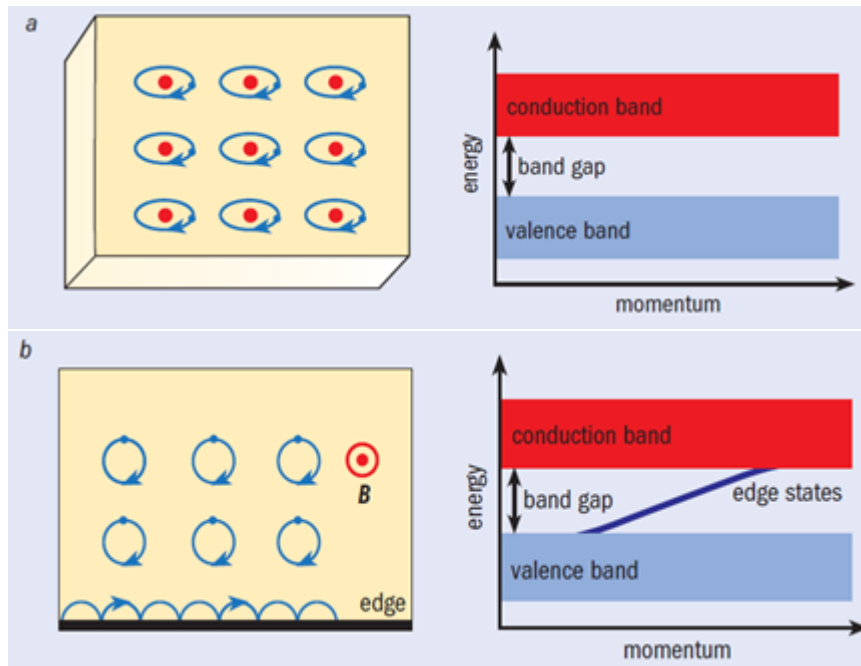


FIGURE 1.11 – Les états électroniques de la matière [Kane and Moore, 2011]

- a) L'état isolant est caractérisé par un intervalle d'énergie (Gap) séparant les états électroniques occupés et vides (Figure 1.11 a).
- b) Dans l'effet Hall quantique, le mouvement circulaire des électrons dans un champ

magnétique B , est interrompu par la limite de l'échantillon. Au bord, les électrons exécutent des « orbites sautées » comme illustré, conduisant finalement à une conduction parfaite dans une direction le long du bord (Figure 1.11 b).

Pour qu'un isolant topologique se forme, le couplage spin-orbite doit être suffisamment fort pour modifier la structure électronique de manière significative, ce qui suggère que les semi-conducteurs à éléments lourds et à faible bande interdite sont les candidats les plus prometteurs, et si la bande interdite est beaucoup plus grande que l'échelle d'énergie du couplage spin-orbite, alors le couplage spin-orbite ne pourra pas changer la phase [Moore, 2010].

États de bords

L'existence d'états dits états de bords (2D)/(surface 3D) protégés topologiquement, est l'une des caractéristiques les plus importantes des isolants topologiques. Le point important pour ces états de bords/surface est que toute perturbation, telles que des impuretés non magnétiques ou une interaction électron-électron, ne peut pas ouvrir le gap. Cette robustesse de l'isolant topologique contre les perturbations est appelée protection topologique [Kane and Moore, 2011].

Points de Dirac

Les contacts des bandes d'énergie ont été étudiés dès les premiers jours de la physique quantique et de la physique du solide. L'existence de tels points de contact dans les isolants topologiques et le graphène était également connue depuis les premières études de la mécanique quantique sur le graphite. Ces points ont été immédiatement mis au centre de l'attention des théoriciens et des expérimentateurs. Dans ces matériaux, à des énergies proches du niveau de Fermi, la bande de valence et la bande de conduction prennent la forme des moitiés supérieure et inférieure d'une surface conique, se rencontrent à ce qu'on appelle les points de Dirac [Kogan, 2012].

1.3.3 Classification des isolants topologique

- **Classement par dimensions** : Les IT peuvent être divisés en structures $2D$ et $3D$. L' IT $2D$, a un état de bord unidimensionnel tandis que l' IT $3D$, a un état topologique bidimensionnel $2D$. Par exemple, $ZrTe_5$, $HfTe_5$ et $HgCdTe$ sont des

isolants topologiques $2D$ avec gap large. Cependant, ils ont tendance à être adaptés principalement à la recherche expérimentale de sorte que leur valeur d'application est très limitée. En revanche, les IT $3D$ sont plus prometteurs car ils sont relativement stables et ont une phase chimique pure [Tian et al., 2017].

- **Classement par parité des points de Dirac** : L' IT peut être divisé en deux catégories : le faible IT et le fort IT . Pour les faibles IT tels que Sb_2Se_3 , la zone de surface de Brillouin a un nombre pair de points de Dirac. Quand il s'agit de IT fort, tels Bi_2Se_3 , Sb_2T_3 et Bi_2Te_3 . La zone de leur surface de Brillouin a un nombre impair de points de Dirac avec un état de surface métallique parfait [Tian et al., 2017].

1.4 Conclusion

Les isolants topologiques et les supraconducteurs sont intensément étudiés depuis quatre à cinq ans. C'est pourquoi la synthèse bibliographique porte essentiellement sur des articles récents, la plupart ayant été publiée l'année avant dernière. Cette étude a confirmé qu'actuellement les recherches portent essentiellement sur les effets quantiques exotiques des IT et SC . Cependant, l'hybridation de ces deux caractères quantiques inédites restent encore sujette à controverse.

Récemment, Bi_2Se_3 et Bi_2Te_3 ont montré un comportement d'isolant topologique jusqu'à des températures plus élevées que le matériau d'origine (Bi_xSb_{1-x}) (le premier isolant topologique tridimensionnel à avoir été identifié expérimentalement), avec des bandes interdites plus de $0,1eV$. La simplicité de leurs états de surface ouvre la possibilité de nombreuses expériences, certaines dont nous parlerons dans le troisième chapitre.

Chapitre 2

État de l'Art sur la Physique

Théorique

2.1 Introduction

La meilleure manière d'aborder les problèmes de la physique moderne est de retracer l'historique du chemin suivi par la théorie quantique. Ce chemin a commencé avec La publication de l'hypothèse du quantum de Planck en 1900 qui stipule que l'énergie ne pouvait être émise ou absorbée que par quanta discret d'énergie. Cinq ans plus tard, Albert Einstein utilise l'idée des quanta pour expliquer l'effet photoélectrique. En 1924 Louis de Broglie essaya d'étendre le dualisme entre description ondulatoire et description corpusculaire aux particules élémentaires de la matière [Heisenberg, 1971]¹.

Au début de 1926 Erwin Schrödinger réussit à déduire pour l'atome d'hydrogène les valeurs énergétiques des états stationnaires en tant que valeurs propres de son hamiltonien. Ce formalisme a donné des valeurs correctes pour l'atome d'hydrogène laissant les systèmes plus complexes (atomes lourds) comme paradoxe.

Dans ce chapitre nous montrons les différentes méthodes ou approximations utilisées pour calculer les propriétés électroniques dans les solides, en présentant la méthode de Hartree Fock qui peut être considérée comme un point de départ de résolution de l'équation de Schrödinger. Nous allons aussi montrer la théorie de la fonctionnelle densité (*DFT*).

1. Werner Karl Heisenberg (1901-1976) physicien allemand est l'un des fondateurs de la mécanique quantique, prix Nobel 1932. Il a étudié à l'université de Munich.

2.2 Problème à plusieurs corps du système moléculaire

2.2.1 Équation de Schrödinger

L'équation de Schrödinger² a deux formes, l'une dans laquelle le temps apparaît explicitement et décrit comment la fonction d'onde d'une particule qui évolue au fil du temps [Briggs and Rost, 2001]. La fonction d'onde se comporte comme une onde de sorte que l'équation est souvent appelée l'équation d'onde de Schrödinger dépendante du temps. L'autre forme est l'équation dans laquelle la dépendance temporaire a été "éliminée", elle est donc appelée l'équation Schrödinger indépendante du temps, elle décrit principalement quelles sont les énergies permises de la particule [Cresser, 2005].

2.2.1.1 Équation de Schrödinger dépendante du temps

la fonction d'onde d'une particule dans un puits de potentiel infini d'énergie fixe E , peut-être écrite comme une combinaison linéaire de fonctions d'onde de la forme :

$$\psi(x, t) = Ae^{i(kx - \omega t)} \quad (2.1)$$

Pour une particule libre de moment $p = \hbar k$ et d'énergie $E = \hbar \omega$ on a :

$$\frac{\partial^2 \psi(x, t)}{\partial x^2} = -k^2 \psi(x, t) \quad (2.2)$$

qui peut être écrit, en utilisant : $E = p^2/2m = \hbar^2 k^2/2m$

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \psi(x, t)}{\partial x^2} = \frac{p^2}{2m} \psi(x, t) \quad (2.3)$$

De même :

$$\frac{\partial \psi(x, t)}{\partial t} = -i\omega \psi(x, t) \quad (2.4)$$

Avec : $E = \hbar \omega$

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = \hbar \omega \psi(x, t) = E \psi(x, t) \quad (2.5)$$

2. Erwin Schrödinger (1887-1961) physicien, philosophe et théoricien scientifique autrichien. Il a permis le développement du formalisme théorique de la mécanique quantique, prix Nobel en 1933. Il a étudié à l'université de Vienne.

Nous généralisons maintenant cela à la situation dans laquelle il y a à la fois une énergie cinétique et une énergie potentielle : $E = p^2/2m + V(x)$ Alors :

$$E\psi(x, t) = \frac{p^2}{2m}\psi(x, t) + V(x)\psi(x, t) \quad (2.6)$$

où ψ est maintenant la fonction d'onde d'une particule qui se déplace en présence d'un potentiel $V(x)$.

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \psi(x, t)}{\partial x^2} + V(x)\psi(x, t) = i\hbar \frac{\partial \psi(x, t)}{\partial t} \quad (2.7)$$

qui est la fameuse équation (2.7) d'onde de Schrödinger dépendante du temps. La résolution puis l'analyse de ces solutions forment la base de la branche de la mécanique quantique connue sous le nom de la mécanique des ondes.

En général, les solutions de l'équation de Schrödinger dépendante du temps décrivent le comportement dynamique de la particule, dans un sens similaire à la manière dont l'équation de Newton $F = ma$ décrit la dynamique d'une particule en physique classique [Cresser, 2005].

Cependant, il y a une différence significative, en résolvant l'équation de Newton on peut déterminer la position d'une particule en fonction du temps, alors qu'en résolvant l'équation de Schrödinger, on obtient une fonction d'onde $\psi(x, t)$ qui nous indique (après avoir carré la fonction d'onde) la probabilité de trouver la particule dans une région de l'espace [Cresser, 2005, Squires, 2020].

2.2.1.2 Équation de Schrödinger indépendante du temps

Pour extraire la dépendance du temps de l'équation précédente on propose une solution à l'équation de l'onde de Schrödinger de la forme [Gorard, 2016] :

$$\psi(x, t) = \psi(x)e^{-iEt/\hbar} \quad (2.8)$$

où le temps et les coordonnées spatiales de la fonction d'onde complète $\psi(x, t)$ sont contenus dans des facteurs séparés.

Si maintenant nous substituons cette solution dans l'équation d'onde de Schrödinger

et nous utilisons les dérivées partielles, nous obtenons :

$$\begin{aligned}
-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \psi(x)}{\partial x^2} e^{-iEt/\hbar} + V(x)\psi(x)e^{-iEt/\hbar} &= i\hbar(-iE/\hbar)e^{-iEt/\hbar}\psi(x) & (2.9) \\
&= E\psi(x)e^{-iEt/\hbar}
\end{aligned}$$

Nous voyons maintenant que le facteur $e^{-iEt/\hbar}$ s'annule des deux côtés de l'équation, alors :

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \psi(x)}{\partial x^2} + V(x)\psi(x) = E\psi(x) \quad (2.10)$$

donc :

$$\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \psi(x)}{\partial x^2} + (E - V(x))\psi(x) = 0 \quad (2.11)$$

qui est l'équation de Schrödinger indépendante du temps (2.11).

2.2.2 Approximation de Born-Oppenheimer

2.2.2.1 Grand Hamiltonien :

Un solide est constitué d'un très grand nombre d'atomes qui eux-mêmes sont constitués d'un noyau central lourd chargé positivement (protons + neutrons), d'un nuage d'électrons de cœur chargé négativement et très fortement lié au noyau et de Z électrons faiblement couplés au noyau, appelés électrons de valence. Le solide peut donc être vu comme un réseau d'ions positifs immergés dans un gaz d'électrons de valence. Le système est alors décrit par le grand Hamiltonien [Crépieux, 2019].

$$H = H_{el} + H_{ions} + H_{el-ions} \quad (2.12)$$

avec :

$$H_{el} = -\sum_i \hbar^2 \frac{\nabla_i^2}{2m} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (2.13)$$

$$H_{ions} = -\sum_\alpha \hbar^2 \frac{\nabla_\alpha^2}{2M} + \frac{1}{2} \sum_{\alpha \neq \beta} \frac{Z^2 e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{R}_\alpha - \vec{R}_\beta|} \quad (2.14)$$

$$H_{el-ions} = -\sum_{i,\alpha} \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{R}_\alpha - \vec{r}_i|} \quad (2.15)$$

où ε_0 est la permittivité du vide et $\nabla_i^2 = \partial_{x_i}^2 + \partial_{y_j}^2 + \partial_{z_k}^2$. Les vecteurs $\vec{R}_{\alpha,\beta}, \vec{r}_{i,j}$ font référence aux positions des ions et des électrons de valence respectivement.

Le premier terme dans H_{el} correspond à l'énergie cinétique des électrons de valence de masse m , le second terme est le potentiel Coulombien répulsif entre ces électrons de valence de charge $-e$. Le premier terme dans H_{ions} correspond à l'énergie cinétique des ions de masse M tandis que le second terme est le potentiel Coulombien répulsif entre ces ions de charge $+Ze$. Enfin le terme $H_{el-ions}$ correspond au potentiel Coulombien attractif entre les électrons de valence et les ions [Crépieux, 2019].

Les degrés de liberté internes des ions ne doivent pas jouer de rôle important et les corrections relativistes doivent être négligeables. Et parce que $M \sim 10^4 m$, cela signifie que les électrons de valence se déplacent beaucoup plus rapidement que les ions.

Les calculs basés sur le grand Hamiltonien sont très rares, la raison principale est que leur équation de Schrödinger est très difficile à résoudre. La grande majorité des calculs des fonctions d'ondes moléculaires est basée sur la séparation de la dynamique des électrons de la dynamique des ions, cette approximation appelée **l'approximation de Born-Oppenheimer** développée en 1927 par Max Born et Robert Oppenheimer qui suppose que les électrons se déplacent beaucoup plus vite que les noyaux et donc seul le mouvement électronique doit être pris en compte, tandis que les coordonnées nucléaires sont fixes. Elle n'est valable que dans la limite $M \gg m$ [Crépieux, 2019].

La fonction d'onde qui décrit le système complet s'écrit comme le produit de deux fonctions d'onde :

$$\psi(r, R) = \psi_{el}(\vec{r}, \vec{R})\psi_{ions}(\vec{R}) \quad (2.16)$$

L'approximation de Born-Oppenheimer suppose également que la fonction d'onde $\psi_{el}(\vec{r}, \vec{R})$ vérifie l'équation de Schrödinger suivante :

$$(H_{el} + H_{el-ions})\psi_{el}(\vec{r}, \vec{R}) = E_{el}(\vec{R})\psi_{el}(\vec{r}, \vec{R}) \quad (2.17)$$

en partant de l'équation de Schrödinger pour le système global :

$$H\psi_{el}(\vec{r}, \vec{R}) = E\psi_{el}(\vec{r}, \vec{R}) \quad (2.18)$$

On trouve :

$$(H_{el} + H_{el-ions} + H_{ions})\psi_{el}(\vec{r}, \vec{R})\psi_{ions}(\vec{R}) = E\psi_{el}(\vec{r}, \vec{R})\psi_{ions}(\vec{R}) \quad (2.19)$$

En utilisant l'équation (2.17), nous obtenons :

$$(E_{el}(\vec{R}) + H_{ions})\psi_{el}(\vec{r}, \vec{R})\psi_{ions}(\vec{R}) = E\psi_{el}(\vec{r}, \vec{R})\psi_{ions}(\vec{R}) \quad (2.20)$$

Nous multiplions maintenant par $\psi_{el}^*(\vec{r}, \vec{R})$ à gauche de chacun des deux membres de cette équation et nous intégrons sur les positions de l'ensemble des électrons :

$$\begin{aligned} & \int d\vec{r}\psi_{el}^*(\vec{r}, \vec{R}) (E_{el}(\vec{R}) + H_{ions})\psi_{el}(\vec{r}, \vec{R})\psi_{ions}(\vec{R}) \\ &= \int d\vec{r}\psi_{el}^*(\vec{r}, \vec{R}) E\psi_{el}(\vec{r}, \vec{R})\psi_{ions}(\vec{R}) \end{aligned} \quad (2.21)$$

ce qui donne en utilisant la relation de fermeture :

$$(E_{el}(\vec{R}) + H_{ions}) \int d\vec{r}\psi_{el}^*(\vec{r}, \vec{R})\psi_{el}(\vec{r}, \vec{R})\psi_{ions}(\vec{R}) \quad (2.22)$$

ce qui donne l'équation de Schrödinger pour les ions dans le cadre de l'approximation de Born-Oppenheimer :

$$(E_{el}(\vec{R}) + H_{ions})\psi_{ions}(\vec{R}) = E\psi_{ions}(\vec{R}) \quad (2.23)$$

Et Comme le mouvement nucléaire n'est pas pris en compte dans cette équation, il est également possible de négliger l'énergie potentielle entre les noyaux [Götl, 2014], donc :

$$E = T^e + V^{pot} + E^{ee} \quad (2.24)$$

où T^e , V^{pot} sont l'énergie cinétique et l'énergie potentielle des électrons respectivement, tandis que E^{ee} représente l'interaction entre les électrons, ce dernier terme est le plus compliqué à traiter et posera les plus gros problèmes pour trouver une solution.

2.3 Le principe variationnel

En mécanique quantique, l'énergie de l'état fondamental d'une molécule est obtenue en minimisant l'expression de l'énergie suivante [Görtl, 2014] :

$$E = \min_{\Psi} \frac{\langle \Psi | H | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} \quad (2.25)$$

où Ψ est la fonction d'onde du système qui contient toutes les informations sur la structure électronique. Elle dépend des coordonnées spatiales $3n + 3N$ et aussi des coordonnées électroniques et du spin nucléaire (s_i, S_i) .

$$\Psi = \Psi(r_1, s_1, \dots, r_n, s_n, R_1, S_1, \dots, R_N, S_N) \quad (2.26)$$

2.4 Méthode Hartree-Fock

Nous avons vu précédemment que la fonction d'onde ne dépend pas seulement des coordonnées spatiales, mais aussi du spin. Cette quantité peut avoir deux valeurs : spin $+1/2$, spin $-1/2$ auxquelles on associe respectivement les fonctions de spin $\alpha(\omega)$ et $\beta(\omega)$ [Bedghiou, 2020]. L'ajout de la composante de spin nous amène à définir la notion de *spin-orbitale* $\varphi(x)$:

$$\varphi(x) = \psi(r)\alpha(\omega) \quad (2.27)$$

ou :

$$\varphi(x) = \psi(r)\beta(\omega) \quad (2.28)$$

elle se réécrit donc $\varphi(x_1, x_2, \dots, x_n)$ avec $x = (r, \omega)$.

L'une des premières et des plus simples approximations visant à résoudre le problème posé dans la section précédente est due à Hartree en 1927, dans cette approximation, la fonction d'onde à plusieurs électrons est écrite en tant que somme sur n orbitales mono-électroniques [Görtl, 2014] :

$$\Psi = \sum_{i=1}^n \varphi_i \quad (2.29)$$

En insérant cela dans l'expression de l'énergie et en utilisant le fait que la densité ρ est

une somme sur les carrés des fonctions d'onde d'une seule particule, conduit à :

$$E^{ee} = E^{Hartree} = \iint d^3r d^3r' \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} \quad (2.30)$$

Cette approche simple est loin d'être complète et conduit à de très grosses erreurs, car les électrons se déplacent indépendamment les uns des autres, ce qui contredit le principe de Pauli qui interdit l'occupation d'une orbitale par plus d'un électron [Görtl, 2014].

Pour cela il est possible de généraliser la formule précédente pour un système de N fermions, dans ce cas-là, la fonction d'onde à plusieurs électrons est antisymétrique c-à-d $\psi(x_1, x_2) = -\psi(x_2, x_1)$, elle peut être approximée comme un déterminant de Slater composé de fonctions d'onde à un électron [Sandler, 2018] :

$$|\Psi^{HF}(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_n)\rangle \frac{1}{\sqrt{N!}} = \begin{vmatrix} \varphi_1(\vec{x}_1) & \varphi_2(\vec{x}_1) & \cdots & \varphi_n(\vec{x}_1) \\ \varphi_1(\vec{x}_2) & \varphi_2(\vec{x}_2) & \cdots & \varphi_n(\vec{x}_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \varphi_1(\vec{x}_N) & \varphi_2(\vec{x}_N) & \cdots & \varphi_n(\vec{x}_N) \end{vmatrix}$$

où \vec{x} désigne les coordonnées spatiales et de spin d'un électron. Les orbitales de spin $|\varphi_i(\vec{r}_i)\rangle$ se composent des orbitales spatiales $|\psi_i(\vec{r}_i)\rangle$. Ce déterminant remplit maintenant la condition d'antisymétrie pour les électrons et l'énergie devient :

$$E^{ee} = E^{Hartree} + E^X = E^{Hartree} - \sum_{i < j} \iint d^3r d^3r' \frac{\varphi_i^*(r)\varphi_j^*(r')\varphi_i(r')\varphi_j(r)}{|r-r'|} \quad (2.31)$$

qui est l'expression bien connue de l'énergie Hartree-Fock [Görtl, 2014] en introduisant ce qu'on appelle l'**énergie d'échange** E^X .

2.4.1 Méthodes post-Hartree-Fock

La méthode HF avec le déterminant de Slater de toutes les orbitales occupées, néglige la corrélation entre les électrons, [Zlatar and Gruden, 2020]. Cela ressemble à un match de football, La position des différents joueurs ne dépend pas seulement de la position de la balle (dans le problème à plusieurs corps cela correspond au potentiel externe) mais aussi de la position des autres joueurs (c'est-à-dire les électrons dans notre cas) [Görtl, 2014]. Il est possible de généraliser encore plus la fonction d'onde, ceci est fait en l'écrivant comme

une combinaison linéaire de déterminants de Slater :

$$\Psi^{CI} = c^{(0)} S^{(0)} + \sum_{a=1}^n \sum_{k=n+1}^{\infty} c_{a,k}^{(1)} S_{a,k}^{(1)} + \sum_{\substack{a,b=1 \\ a \neq b}}^n \sum_{\substack{k,l=n+1 \\ k \neq l}}^{\infty} c_{a,b,k,l}^{(2)} S_{a,b,k,l}^{(2)} + \dots \quad (2.32)$$

Cette méthode est appelée l'interaction de configuration CI, c'est une méthode post-Hartree-Fock linéaire variationnelle pour la résolution de l'équation de Schrödinger non relativiste pour un système chimique quantique multiélectronique [Zlataar and Gruden, 2020], elle traite de toutes les orbitales à un seul atome occupés et inoccupés [Göttl, 2014].

La fonction d'onde Ψ^{CI} conduit à nouveau aux termes de Hartree et l'énergie d'échange, mais en plus un terme de la forme (2.33) est ajouté :

$$\iint d^3r d^3r' \frac{\phi_i^*(r) \phi_j^*(r') \phi_k(r') \phi_l(r)}{|r - r'|} \quad (2.33)$$

Cette nouvelle contribution conduit à nouveau à une expression énergétique adaptée :

$$E^{ee} = E^{Hartree} + E^X + E^C \quad (2.34)$$

Le nouveau terme E^C est ce qu'on appelle l'**énergie de corrélation**. Il existe d'autres méthodes post-HF qui peuvent être divisées en deux types [Bedghiou, 2020] :

- **Les méthodes de perturbation** telles que la théorie des perturbations multi corps (MBPT) et la méthode de clusters couplés (CC)
- **Les méthodes variationnelles** (ou bien Méthodes Multiconfigurationnelles) telles que l'interaction de configuration (CI), l'interaction de configuration multi référence (MRCI) et la méthode du champ auto cohérent multiconfigurationnelle (MCSCF).

Toutes les méthodes post-HF ont pour objectif de capturer la partie de la corrélation électronique manquante dans la formulation HF originale [Zlataar and Gruden, 2020], cependant ces méthodes présentent un inconvénient avec la taille du système, ce qui rend la résolution de ces problèmes pour des systèmes plus compliqués extrêmement coûteuse [Göttl, 2014].

Pour cette raison, il est nécessaire d'aborder le problème sous un angle différent : La DFT.

2.4.2 Méthode de la fonctionnelle densité DFT

2.4.2.1 Principe

Les méthodes de structure électronique traditionnelles tentent de trouver des solutions approximatives à l'équation de Schrodinger de N électrons en interaction se déplaçant dans un potentiel électrostatique externe. Cependant, cette approche présente de sérieuses limites même pour de très petits nombres N et les fonctions d'onde qui en résultent sont des objets compliqués et l'effort de calcul croît très rapidement avec l'augmentation de N , de sorte que la description de systèmes plus grands devient prohibitive [Görling, 1999].

Au cours des dernières décennies, la théorie fonctionnelle de la densité (DFT) était la plus efficace et la plus utilisée dans la physique de la matière condensée et en chimie quantique afin de décrire les propriétés des systèmes moléculaires. L'idée principale de la DFT est de décrire un système d'interaction à plusieurs corps par sa densité de particules au lieu de sa fonction d'onde à plusieurs corps, puisque la densité n est en fonction de seulement trois coordonnées spatiales (plutôt que des coordonnées $3N$ de la fonction d'onde), la théorie fonctionnelle de la densité est réalisable même pour les grands systèmes [Görling, 1999].

2.4.2.2 Théorème de Kohn-Sham : Approche orbitalaire

Les fondements de la théorie fonctionnelle de la densité sont les théorèmes de Hohenberg-Kohn et Kohn-Sham, dans l'état fondamental, la DFT s'intéresse aux systèmes de N électrons en interaction décrits par l'Hamiltonien :

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} + \hat{V}_{ee} \quad (2.35)$$

$$= - \sum_{i=1}^N \frac{\nabla_i^2}{2} + \sum_{i=1}^N V(\vec{r}_i) + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (2.36)$$

Le **premier théorème** de Hohenberg-Kohn stipule que l'état fondamental de tout système à plusieurs particules en interaction avec une interaction fixe donnée entre les particules est une fonction unique de la densité électronique $\rho(r)$. [Rindt and Gaastra-Nedea, 2015] qui détermine de façon unique la fonction d'onde et toutes les propriétés électroniques du système [Orio, 2007] :

$$E = \min_{\rho} [T[\rho] + V[\rho] + E^{XC}[\rho]] \quad (2.37)$$

qui ne dépend que de la densité de charge électronique r . Cela simplifie le problème, mais la forme exacte de l'énergie de corrélation d'échange E^{XC} est inconnue [Görtl, 2014].

Le **deuxième théorème** de Hohenberg-Kohn : L'énergie de l'état fondamental E_0 et la densité de l'état fondamental $n_0(r)$ d'un système caractérisé par le potentiel $V_0(r)$ peuvent être obtenues à partir d'un principe variationnel qui implique uniquement la densité. Le deuxième théorème de Hohenberg-Kohn définit une propriété importante de la fonctionnelle et confirme que "la densité électronique qui minimise l'énergie de la fonctionnelle globale est la véritable densité électronique correspondant aux solutions complètes de l'équation de Schrödinger" [Orio, 2007].

Alors on peut essayer de minimiser l'énergie en faisant varier la densité électronique, afin de trouver la densité électronique de l'état fondamental. Une fois la densité électronique de l'état fondamental connue, toutes les propriétés peuvent être calculées [Rindt and Gaastra-Nedea, 2015]. Pour toutes les autres densités on a :

$$E_0 = E_{V_0}[n_0] < E_{V_0}[n] \quad (2.38)$$

Il existe une fonctionnelle $F[n]$ telle que l'énergie fonctionnelle peut être écrite comme :

$$E_{V_0}[n] = F[n] + \int d^3r V_0(r)n(r) \quad (2.39)$$

L'égalité est valable lorsque la densité $n(r)$ est la densité de l'état fondamental, éventuellement dégénérée, pour le potentiel externe $V(r)$. La fonctionnelle $F[n]$ est universelle en ce sens que, pour une interaction particule-particule donnée, elle est indépendante du potentiel $V_0(r)$ du système particulier considéré, c'est-à-dire qu'elle a la même forme fonctionnelle pour tous les systèmes.

2.4.2.3 Equations de Kohn et Sham

Les théorèmes de Hohenberg et Kohn fournissent un cadre théorique permettant d'envisager la résolution de l'équation de Schrödinger via la densité électronique comme variable principale. L'énergie d'un système de N électrons en interaction est donc une fonctionnelle de la densité, la recherche de l'énergie de l'état fondamental peut être effectuée de manière itérative basée sur une loi variationnelle [Orio, 2007].

Afin de profiter de la puissance de la DFT, y compris les effets d'échange et de corréla-

tion, nous suivons la méthode de Kohn et Sham, qui consiste à cartographier le problème du système d'électrons en interaction dans un système fictif d'électrons sans interaction [Kohn and Sham, 1965]. Nous écrivons le problème variationnel pour la fonctionnelle de densité de Hohenberg-Kohn, en introduisant un multiplicateur de Lagrange μ :

$$\delta \left[F[n] + \int dr V_{ext}(r)n(r) - \mu \left(\int dr n(r) - N \right) \right] = 0 \quad (2.40)$$

Kohn et Sham ont séparé $F[n]$ en trois parties :

$$F[n] = T_s[n] + \frac{1}{2} \int dr dr' \frac{n(r)n(r')}{|r - r'|} + E_{XC}[n] \quad (2.41)$$

dans laquelle $T_s[n]$ est défini comme l'énergie cinétique d'un gaz sans interaction et $n[r]$ la densité, le deuxième terme est l'énergie électrostatique classique (Hartree), et le dernier terme représente l'énergie d'échange-corrélation qui contient l'énergie d'interaction électrostatique non classique et la différence entre les énergies cinétiques des systèmes en interaction et non en interaction.

Les deux premiers termes peuvent être traités simplement, tandis que le dernier terme, qui contient les effets du comportement complexe, peut être approximé en utilisant l'équation :

$$\frac{\delta T_s[n]}{\delta n(r)} + V_{KS}(r) + V_{ext}(r) = \mu \quad (2.42)$$

dans laquelle le potentiel de Kohn-Sham $V_{KS}(r)$ est donné par :

$$V_{KS}(r) = \int dr' \frac{n(r')}{|r - r'|} + V_{XC}(r) + V_{ext}(r) \quad (2.43)$$

et le potentiel de corrélation d'échange $V_{XC}(r)$ est :

$$V_{KS}(r) = \frac{\delta E_{XC}[n]}{\delta n(r)} \quad (2.44)$$

Pour trouver la densité d'état fondamental $n(r)$ pour ce système sans interaction, nous résolvons simplement les équations de Schrödinger à un électron :

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{KS}(r) \right] \psi_i(r) = \varepsilon_i \psi_i(r) \quad (2.45)$$

pour $\frac{1}{2}N$ états à particule unique $|\varphi_i\rangle$ avec les énergies ε_i , la densité est :

$$n(r) = 2 \sum_{i=1}^{N/2} |\varphi_i(r)|^2 \quad (2.46)$$

et l'énergie cinétique sans interaction $T_s[n]$ est :

$$T_s[n] = - \sum_{i=1}^{N/2} \int dr \psi_i^*(r) \nabla^2 \psi_i(r) \quad (2.47)$$

Donc L'énergie du système sans interaction (la somme des valeurs propres à un électron) est :

$$- \sum_{i=1}^{N/2} \varepsilon_i = T_s[n] + \int dr n(r) V_{KS}(r) \quad (2.48)$$

$$= T_s[n] + \int dr dr' \frac{n(r)n(r')}{|r-r'|} + \int dr n(r) V_{XC}(r) + \int dr n(r) V_{ext}(r)$$

2.4.3 Approches ondes planes et pseudo potentiels

2.4.3.1 Ondes planes

Quand les systèmes possèdent une ou plusieurs dimensions, le nombre d'électrons du système est lui aussi infini, donc on doit revenir aux systèmes périodiques où les ions sont disposés de manière régulière [Radjai, 2020].

$$V(\vec{r} + \vec{R}) = V(\vec{r}) \quad (2.49)$$

Le potentiel effectif de Kohn-Sham et la densité électronique sont ainsi périodiques et ont \vec{R} comme vecteur de translation :

$$V_{eff}(\vec{r} + \vec{R}) = V_{eff}(\vec{r}) \quad (2.50)$$

$$\rho(\vec{r} + \vec{R}) = \rho(\vec{r}) \quad (2.51)$$

2.4.3.2 Symétrie cristalline et théorème de Bloch

Les ondes de Bloch, d'après Félix Bloch, sont les fonctions d'ondes décrivant les états quantiques des électrons soumis à un potentiel périodique. C'est notamment le cas du

cristal parfait infini [Crépieux, 2019].

La fonction d'onde d'un électron dans un potentiel externe périodique peut être écrite comme le produit d'une onde plane $e^{i\vec{k}\vec{r}}$ et d'une fonction $U_{n\vec{k}}(\vec{r})$ ayant la périodicité du réseau cristallin :

$$\psi_{n\vec{k}}(\vec{r}) = U_{n(\vec{k})}(\vec{r})e^{i\vec{k}\vec{r}} \quad (2.52)$$

et :

$$U_{n\vec{k}}(\vec{r} + \vec{R}) = U_{n\vec{k}}(\vec{r}) \quad (2.53)$$

2.4.4 Théorie des bandes d'énergie

La théorie des bandes est un modèle quantique en physique des solides qui détermine les énergies possibles des électrons dans un solide et permet de comprendre de nombreuses propriétés des matériaux cristallins tels que la notion d'isolant et de conducteur et l'absorption optique.

De façon générale, ces électrons n'ont la possibilité de prendre que des valeurs d'énergie comprises dans un certain intervalle séparé par des «bandes» d'énergie interdites [Caléski, sd].

Dans un atome isolé, les électrons ne peuvent posséder que des valeurs discrètes bien définies (par contre dans le cas d'un électron parfaitement libre, il peut prendre n'importe quelle valeur positive), les électrons se répartissent, en obéissant au principe de Pauli. Quand on approche par la pensée N atomes (avec $N = 10^{23}$) pour construire un solide et qu'on oublie l'interaction entre les atomes, on est en droit de dire que chaque niveau atomique d'énergie ε_i donne naissance à N niveaux équivalents de même énergie, mais l'interaction entre les atomes, se fait sentir d'autant plus que la distance r entre atomes voisins est faible. A cause de ces interactions, le niveau atomique ε_i donne naissance à une bande d'énergie (Figure 2.1) [Caléski, sd].

Pour un système donné la première zone de Brillouin (1BZ) correspond à la cellule primitive du réseau réciproque. De la même façon que la cellule primitive dans l'espace direct contient toutes les informations utiles sur le cristal, la première zone de Brillouin contient tout ce dont nous avons besoin pour caractériser les propriétés de l'espace des vecteurs d'onde d'un solide [Crépieux, 2019].

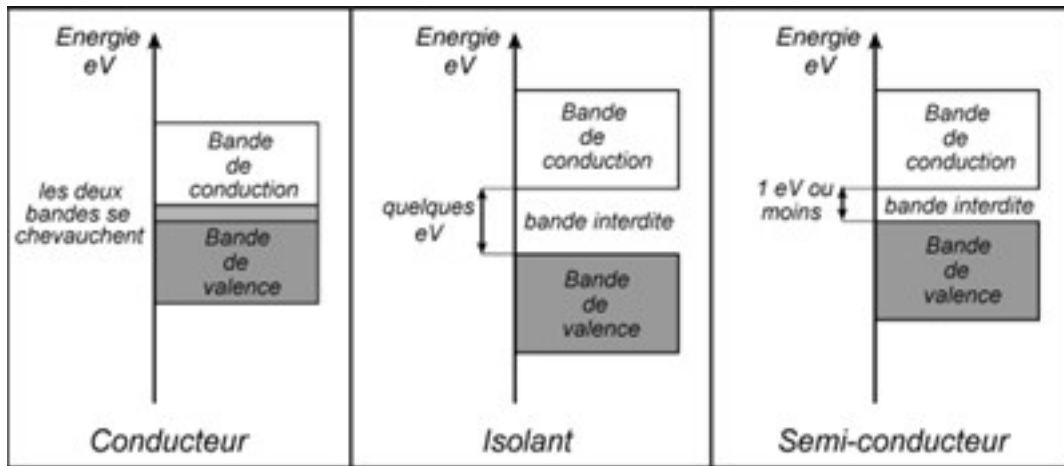


FIGURE 2.1 – Bandes d'énergie : d'un conducteur, isolant et semi-conducteur

2.4.5 Approximation des pseudos-potentiels

La méthode de pseudo-potentiel est une approximation qui permet de développer les fonctions d'ondes de valence sur un nombre réduit d'ondes planes, en remplaçant le potentiel d'interaction Coulombienne du noyau et l'effet des électrons de cœur (fortement liés) par un potentiel effectif qui interagissent seulement avec les électrons de valence. Le système donc sera traité comme : « ions + électrons de valence » au lieu de « noyau + électrons de cœur + électrons de valence ». Cette méthode réduit très considérablement le volume des calculs à effectuer par élimination des états de cœur qui présentent de fortes oscillations [Richard, 2002].

Pratiquement les pseudos-potentiels sont construits d'un certain rayon de coupure r_c (Figure 2.2) définissant une sphère à l'intérieur de laquelle sont localisés les électrons de cœur [Richard, 2002].

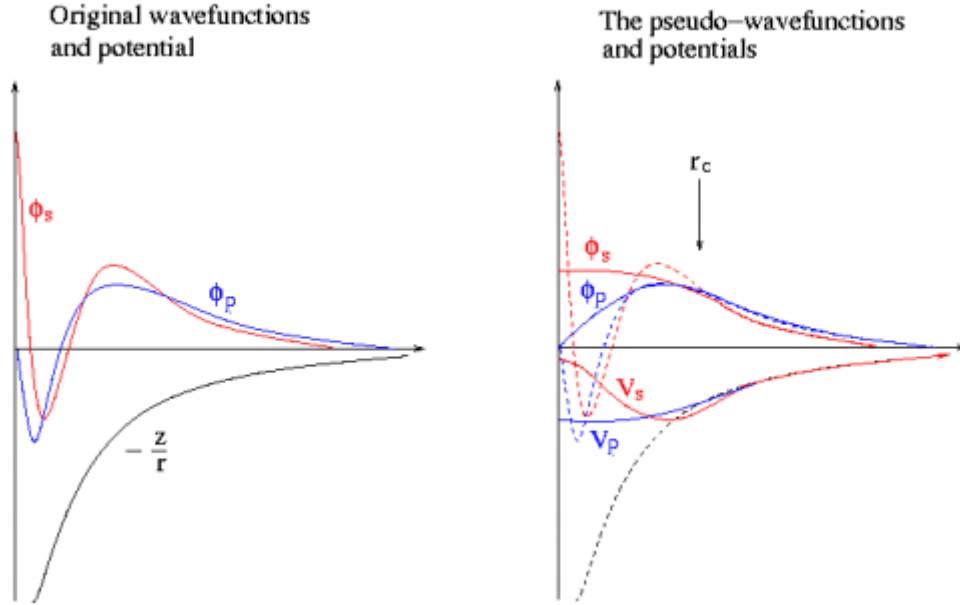


FIGURE 2.2 – Pseudo-potentiel

2.4.5.1 Approximation de la Densité Locale LDA

L'approximation de la densité locale LDA est l'approximation la plus importante et la plus utilisée pour résoudre le problème de la fonctionnelle d'échange et de corrélation. Il est admis que la densité électronique peut être traitée localement comme un gaz d'électron uniforme où la densité est une fonction qui varie très lentement. Dans cette approximation l'énergie d'échange–corrélation $\varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r})]$ d'un électron à une position r dans un gaz d'électrons inhomogène est la même que celle dans un gaz homogène de densité électronique identique à celle du point \vec{r} [Boualleg, 2012].

Cette approximation, qui consiste à supposer que la densité fluctue assez lentement, est proposée originellement par Kohn et Sham dans leur article en 1965 [Richard, 2002] est de la forme :

$$E_{ex}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \int \varepsilon_{ex}^{LDA}[\rho(\vec{r})]\rho(\vec{r})d^3r \quad (2.54)$$

où $\varepsilon_{ex}^{LDA}[\rho(\vec{r})]$ est l'énergie d'échange–corrélation par particule dans un système d'électrons homogène (c.à.d. un gaz uniforme d'électrons interagissant) de densité $\rho(\vec{r})$.

L'approximation de la densité locale LDA ignore complètement les corrections d'échange–corrélation à effectuer lorsque la densité électronique n'est plus localement homogène [Boualleg, 2012].

Cependant, la LDA est notamment efficace et son application aux atomes et aux

molécules, se justifie par le succès de ses applications numériques.

2.4.5.2 Approximation de Gradient Généralisé GGA

Dans cette fonctionnelle, l'énergie de corrélation d'échange dépend du gradient de la densité. Il s'agit donc d'une fonctionnelle semi-locale. Elle permet, non seulement de prendre en compte la valeur réelle de la densité de charge, mais elle a aussi tendance à mieux prendre en considération l'inhomogénéité de la densité que la LDA en introduisant dans l'énergie d'échange-corrélation des termes dépendant du gradient de la densité électronique [Richard, 2002]. Cela corrige de nombreuses erreurs dans LDA et permet désormais une description précise des systèmes non métalliques comme les molécules ou les surfaces d'oxyde [Görtl, 2014].

$$E_{ex}^{GGA}[\rho(\vec{r})] = \int f(\rho(\vec{r}), |\nabla(\rho(\vec{r}))|) d^3r \quad (2.55)$$

où f est une fonction de la densité locale et du gradient de la densité locale.

Il existe de nombreuses expressions pour décrire la fonctionnelle GGA suivant le choix de f comme les formes de Becke, de Perdew et wang (PBW) et la plus populaire Perdew, Burke et Enzerhoft (PBE). La fonctionnelle GGA donne une énergie d'échange corrélation plus faible que la LDA qui se traduit par un meilleur accord avec les valeurs expérimentales et tend généralement à une surestimation du paramètre de maille et du gap par rapport à la LDA [Richard, 2002].

2.4.5.3 Les fonctionnelles Hybrides

Proposées par Kohn et Sham en 1965, les fonctionnelles hybrides cherchent à incorporer la partie d'échange de la fonctionnelle E_{XC} de façon exacte, étant donné qu'elle est connue pour les orbitales de KS. Ainsi, des fonctionnelles hybrides ont été proposées comme un mélange des méthodes HF et DFT. Dans ce contexte, la fonctionnelle XC est une somme de potentiels KS correspondant à la partie semi-locale de la fonctionnelle, et une fraction de l'opérateur de potentiel de Fock, qui est spécifique de l'orbitale, provenant de la partie d'échange exacte [Grisolia, 2010] :

$$E_{XC}^{HYB} = \alpha E_X^{HF} + (1 - \alpha) E_X^{DFT} + E_C^{DFT} \quad (2.56)$$

Cette fonctionnelle donne des résultats remarquablement précis pour un grand nombre de systèmes. Il a également été démontré qu'elle permet, contrairement aux GGA, de décrire correctement les propriétés magnétiques de composés moléculaires de métaux de transition [Orio, 2007].

2.5 Conclusion

L'objectif de la physique quantique non relativiste est d'obtenir de l'équation de Schrödinger une solution qui soit la plus proche possible de la solution du système physique réel. Autrement dit, la physique théorique actuelle est incapable de décrire exactement la quasi-totalité des systèmes possédant un nombre d'électrons plus important, c'est pour cette raison qu'elle doit se contenter d'une solution approchée. De nos jours, le nombre des approximations en la matière est illimité, ce qui rend le choix d'une approximation optimale pour un tel système étape fastidieuse et compliquée. À base de ce que nous venons de voir au cours de ce chapitre, les outils de modélisation basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité associée aux ondes planes et aux pseudopotentiels semblent être une bonne échappatoire.

Chapitre 3

Résultats et Discussions

3.1 Introduction

Avec le développement de la science et de la technologie, l'exploration du monde microscopique s'est profondément développée, notamment dans le domaine de la physique de la matière condensée et des nanomatériaux. Les isolants topologiques (IT) sont une nouvelle classe de matériaux semi-conducteurs à bande interdite étroite caractérisée par la présence de fortes interactions spin-orbite (SOC) [Lawal et al., 2017]. L'étude de ces matériaux a été à l'origine inspirée par la robustesse à la diffusion des états de bord conducteurs dans les systèmes à effet Hall quantique. Cela a ouvert la voie à une nouvelle physique avec de nouveaux phénomènes électroniques pour des applications en spintronique, en informatique quantique, en thermoélectrique [Aguilera et al., 2013].

La famille formée par Bi_2Te_3 , Bi_2Se_3 , et Sb_2Te_3 est l'une des plus étudiées en raison de la simplicité de leurs états de surface et leurs excellentes propriétés thermoélectriques [Lind and Hausermann, 2005]. Leurs bandes interdites expérimentales comprises entre 0,15 et 0,30 eV en font de bons candidats pour les études expérimentales des effets topologiques et pour les applications à température ambiante [Aguilera et al., 2013].

En outre, la notion de matériaux supraconducteurs avec des paramètres d'ordre parfaitement séparés, mais qui supporte toujours les états de surface protégés topologiquement [Fu and Kane, 2008, Hasan and Kane, 2010], notamment dans le cas de l'isolant topologique Bi_2Te_3 , y compris les états liés de Majorana [Beenakker, 2013],[Alicea, 2012] fait actuellement l'objet de beaucoup d'attention. De tels systèmes mêlent deux paradigmes clés en physique de la matière condensée, à savoir la brisure spontanée de symétrie et

la topologie, qui devraient causer des phénomènes quantiques inhabituels avec même des analogies directes avec des concepts de la physique des hautes énergies, tels que les couplages d'axions [Qi et al., 2013].

Il apparaît alors que la compréhension de la supraconductivité topologique représente un enjeu scientifique et technologique considérable. A ces fins et au cours de ce chapitre, nous allons dans un premier temps, étudier les propriétés électroniques de trois isolants topologiques de référence : Bi_2Se_3 , Bi_2Te_3 et Sb_2Te_3 . Dans ce but, la simulation quantique de leurs structures de bandes accompagnées des PDOS sera réalisée au moyen de CASTEP en considérant différentes méthodes approximatives (DFT standard, DFT+SOC et GGA+U). Ensuite et à travers la Dynamique Moléculaire (DM), la supraconductivité de ces trois solides sera identiquement envisagée.

3.2 Outils numériques

3.2.1 Materials studio

BIOVIA Materials Studio est un logiciel complet de modélisation et de simulation développé et distribué par BIOVIA (anciennement Accelrys), conçu pour permettre aux chercheurs en science et chimie des matériaux de prédire et de comprendre les relations entre la structure atomique et moléculaire d'un matériau avec ses propriétés et son comportement. À l'aide de Materials Studio, des chercheurs de nombreux secteurs conçoivent des matériaux plus performants de tous types, notamment des catalyseurs, des polymères, des composites, des métaux, des alliages, des produits pharmaceutiques, des batteries, etc.

Au-delà de son aspect holistique, Materials Studio offre une collection diverse de codes pertinents destinés à la cristallographie (tels que : Morphology, Polymorph Predictor, Reflex, Reflex Plus, Reflex QPA et X-Cell), ainsi qu'à la modélisation quantique et dynamique moléculaire (tels que : Adsorption Locator, CASTEP, ONETEP, DMol3, Sorption, VAMP, QSAR, QSAR Plus, etc).

3.2.2 CASTEP

CASTEP (originaire de CAMbridge Serial Total Energy Package) est un progiciel académique et commercial à source partagée qui utilise la théorie fonctionnelle de la densité

avec une base d'onde plane pour calculer les propriétés électroniques des solides cristallins, des surfaces, des molécules et des liquides, matériaux amorphes issus des premiers principes, etc. CASTEP permet l'optimisation de la géométrie et la dynamique moléculaire à température finie avec des contraintes implicites de symétrie et de géométrie, ainsi que le calcul d'une grande variété de propriétés dérivées de la configuration électronique [CASTEP, sd].

En partant de la fonction d'onde à plusieurs corps, une approximation adiabatique est faite par rapport aux coordonnées nucléaires et électroniques (l'approximation de Born-Oppenheimer). Le code utilise également le théorème de Bloch, ce qui signifie qu'une fonction d'onde d'un système périodique a un facteur périodique de cellule et un facteur de phase. Le facteur de phase est représenté par une onde plane. À partir de l'utilisation du théorème de Bloch, il est idéal d'écrire la fonction d'onde en ondes planes pour le facteur périodique de cellule et le facteur de phase. A partir de là, les fonctions de base sont orthogonales et il est facile d'effectuer une transformée de Fourier d'un espace réel à un espace réciproque et vice versa [CASTEP, sd].

Les transformées de Fourier rapides sont utilisées dans tout le code CASTEP, tout comme la méthode de sommation d'Ewald pour les énergies coulombiques. Avec les ondes planes et les méthodes de diagonalisation itérative (via gradient conjugué ou algorithmes de Davidson bloqués), les pseudopotentiels sont essentiels au code CASTEP pour réduire les frais de calcul. Les pseudopotentiels remplacent le noyau atomique et les électrons du cœur par un potentiel numérique effectif [CASTEP, sd].

CASTEP est capable d'optimiser la géométrie atomique d'un système de plusieurs manières différentes. La valeur par défaut est BFGS, par laquelle une approximation de la matrice de Hesse est construite sur des étapes de minimisation électronique successives et utilisée pour trouver une direction de recherche à chacune. Une dynamique moléculaire amortie est également possible et souvent rapide à converger, parfois même plus rapide que le BFGS, en raison de l'extrapolation de la fonction d'onde. Cependant, le MD amorti est le plus souvent choisi plutôt que le BFGS en raison de la possibilité de contraintes ioniques non linéaires. Une autre alternative est le schéma FIRE, qui adopte à peu près la même approche que le MD amorti, mais basé sur une méthodologie légèrement différente [CASTEP, sd].

A titre de remarque, la licence académique gratuite a été étendue en 2019, à un usage

académique mondial (pas seulement dans les universités britanniques). Les utilisateurs commerciaux peuvent acheter CASTEP dans le cadre du package Materials Studio de Biovia.

Durant notre travail, nous avons utilisé, pour exécuter CASTEP, un PC de bureau de marque DELL modèle OPTILEX 7010 avec un processeur CORE i5 et une RAM de 4Go.

3.2.3 Dynamique Moléculaire Classique (DM *Ab initio*)

En Dynamique Moléculaire classique (DM), on fait l'hypothèse que les différentes configurations du système peuvent être générées par intégration des équations de mécanique classique de Newton [McCammon and C.Harvey, 1987]. Le résultat de cette intégration donne les trajectoires (positions) et les vitesses des atomes au cours du temps. L'algorithme permet de calculer l'accélération a_i s'appliquant sur chaque atome i de masse m_i :

$$F_i = m_i \times a_i$$

Les nombreuses méthodes analytiques de résolution des équations de Newton [Gunsteren and C.Berendsen, 1990],[Berendsen et al., 1984] supposent que les positions des atomes et les propriétés dynamiques du système (vitesses et accélérations) peuvent être développées en séries de Taylor. Nous utilisons souvent une méthode d'interpolation du deuxième ordre : la méthode de Verlet. La particularité de cet algorithme est que l'expression des vitesses n'y apparaît pas explicitement. Le couplage de la température au temps $t + \delta t$ s'effectue avec les vitesses à $t + \delta t/2$. D'autre part, le temps de calcul est directement lié au pas d'intégration δt . Plus celui-ci va être "élevé" plus le temps de calcul sera court. Ce pas doit rester petit devant la période de vibration la plus faible dans le système (en général les vibrations des liaisons $X - H$), soit une valeur de δt de l'ordre de $10 - 15s = 1fs$ [Schurhammer, 2008].

La dynamique moléculaire fournie par CASTEP est désignée par la vitesse de l'algorithme de Verlet et par l'intégration des équations de mouvement. Le pas du temps pris par défaut peut être supérieur à une $1fs$ afin d'assurer la stabilité et la conservation numérique des constantes de mouvement. L'efficacité de cette méthode est due principalement à l'intégration des fonctions d'onde au milieu des étapes de la simulation dynamique moléculaire, ainsi qu'à l'extrapolation de la densité de charge [Zair, 2010].

Variable d'état	Ensemble
T constante, P constante	NPT
E constante, V constant	NVE
P constante, H constante	NPH
P constante, V constant	NVT

TABLE 3.1 – Ensembles thermodynamiques (E : Énergie, H : Enthalpie, N : Nombre de particules, P : Pression, T : Température et V : Volume)

En principe, l'intégration des équations de Newton conserve l'énergie totale du système. En conséquence, si le volume V de la boîte ainsi que le nombre d'atomes N sont maintenus constants, on génère un ensemble microcanonique (N, V, E). Souvent, il est préférable de maintenir la température ou la pression constante durant la dynamique plutôt que l'énergie totale. On couple alors le système à un bain thermique ou de pression. Dans ce cas la température ou la pression deviennent des variables indépendantes dont on peut choisir la valeur, comme indiqué dans le Tableau 3.1 [CASTEP, sd].

3.2.4 LaTeX

LaTeX (**L**amport's **T**eX) est un langage et un système de composition de documents professionnels. Il s'agit d'une collection de macro-commandes destinées à faciliter l'utilisation du « processeur de texte » TeX de Donald Knuth. Pour rédiger notre mémoire, nous avons utilisé cet outil et programmé plus de mille lignes (instructions). L'utilisation de LaTeX est relativement compliquée suite à la richesse de ce langage, mais les documents produits sont exceptionnels et aucun autre outil ne peut l'égaliser.

3.3 Méthodes de calcul

3.3.1 Généralités sur les composés :



Parmi les nombreux matériaux IT rencontrés, ceux à base de bismuth ($Bi_{2-x}Sb_xTe_3$ et $Bi_2Te_{3-x}Se_x$) occupent une place primordiale dans la thématique de la supraconductivité topologique. En effet, ces matériaux, qui présentent un grand intérêt potentiel pour l'électronique de spin, sont toujours le centre d'intérêt de nombreuses recherches à travers le monde et font l'objet d'un nombre très important de publications scientifiques

[Rischau et al., 2013]. La Figure 3.1 représente le nombre de publications portant sur le « tellurure de bismuth » en fonction des années et montre clairement que cette dernière décennie a apporté un grand nombre d'études sur le composé [Lognoné, 2014]. Subséquemment, notre étude portera principalement sur trois composés binaires : Bi_2Se_3 , Bi_2Te_3 et Sb_2Te_3 .

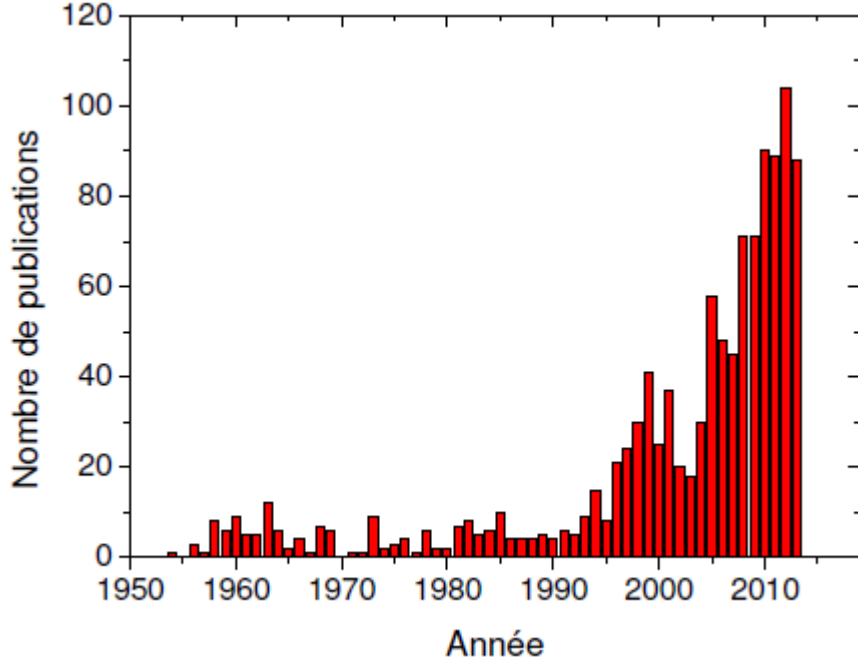


FIGURE 3.1 – Nombre de publications portant sur les matériaux à base de Bi_2Te_3 au cours des cinquante dernières années

(a) Propriétés structurales

Bi_2Se_3 , Bi_2Te_3 et Sb_2Te_3 partagent la même structure cristalline rhomboédrique avec le groupe spatial $D_{3d}^5 (R\bar{3}m)$ [Zhang et al., 2009], avec cinq atomes dans une cellule unitaire. Nous prenons Bi_2Se_3 comme exemple et montrons sa structure cristalline, la Figure 3.2 (a) présente des structures en couches avec un réseau triangulaire dans une couche. Il possède un axe trigonal (symétrie de rotation en trois fois), défini comme l'axe z, un axe binaire (symétrie de rotation en deux fois), défini en tant qu'axe des x, et un axe bisectrix (dans le plan de réflexion), défini en tant qu'axe y. Le matériau est constitué de couches de cinq atomes disposés dans la direction z, appelées couches quintuple [Mishra et al., 1997].

Chaque quintuple couche est composée de cinq atomes avec deux atomes de Se équivalents (désignés par $Se1$ et $Se'1$ sur la Figure 3.2 (c)), deux atomes de Bi équivalents

(désignés par $Bi1$ et $Bi'1$ sur la Figure 3.2 (c)) et par un troisième atome de Se (désigné par $Se2$ sur la Figure 3.2 (c)). Le couplage est fort entre deux couches atomiques dans une couche quintuple mais beaucoup plus faible, principalement de type van der Waals, entre deux couches quintuple. Les vecteurs à réseau primitif $t_{1,2,3}$ et les cellules unitaires rhomboédriques sont représentés sur la Figure 3.2 (a). Le site $Se2$ joue le rôle de centre d'inversion et lors d'une opération d'inversion, $Bi1$ est remplacé par $Bi'1$ et $Se1$ par $Se'1$. L'existence d'une symétrie d'inversion permet de construire des états propres avec une parité définie pour ce système [Zhang et al., 2009].

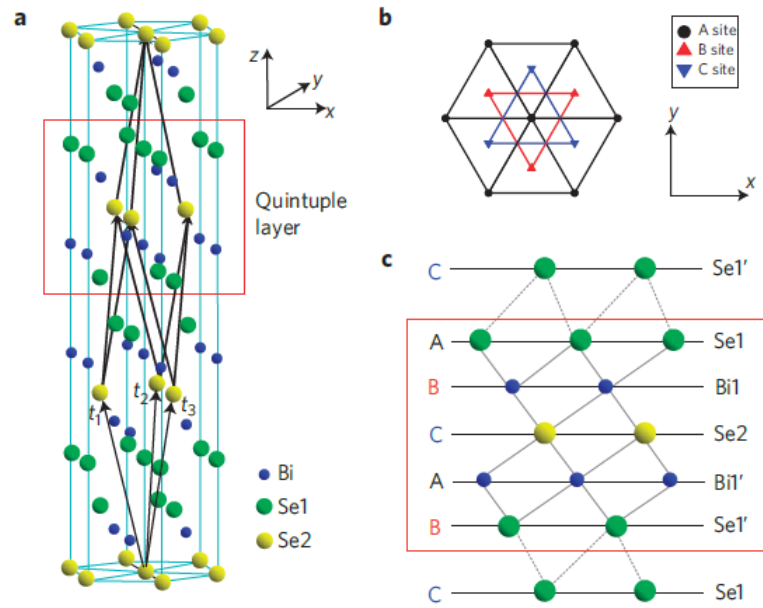


FIGURE 3.2 – Structure cristalline de Bi_2Se_3 avec trois vecteurs de réseau primitifs notés t_{123} .

Un quintuple couche avec $Se1 - Bi1 - Se2 - Bi'1 - Se'1$ est indiquée par le carré rouge. Vue de dessus le long de la direction z (b) . Le réseau de triangles dans une couche quintuple a trois positions différentes, notées A, B et C. Vue de côté de la structure de la couche quintuple (c). Dans la direction z , l'ordre d'empilement des couches atomiques Se et Bi est $-C (Se1') -A (Se1) -B (Bi1) -C (Se2) -A (Bi1') -B (Se1') -C (Se1)-$. La couche $Se1 (Bi1)$ peut être reliée à la couche $Se1'(Bi1')$ par une opération d'inversion dans laquelle les atomes de $Se2$ ont le rôle de centres d'inversion (Figure 3.2).

(b) Propriétés électroniques

Bi_2Te_3 avec Bi_2Se_3 et Sb_2Te_3 appartient à la famille des isolants topologiques 3D (IT). Ces matériaux présentent des états de surface métalliques protégés topologiquement et une structure électronique de volume isolant. Le comportement extraordinaire provenant du couplage spin-orbite (SOC) est responsable de la fermeture de la bande interdite en *bulk* à la surface. Les états électroniques de surface sont protégés par une symétrie d'inversion temporelle qui les rend robustes à toute perturbation [Jurczyszyn et al., 2020, Michiardi et al., 2014].

Les isolants topologiques Bi_2Te_3 avec Bi_2Se_3 et Sb_2Te_3 sont des matériaux semi-conducteurs à faible bande interdite, entre (0,15-0,30 eV) [Aguilera et al., 2013] et leur gap dépend fortement de l'interaction spin orbite (SOC). Cependant, les méthodes de la théorie fonctionnelle de la densité (DFT) ont sous-estimé la bande interdite mais ils sont pratiques pour le calcul de surfaces réalistes basées sur LDA ou GGA [Lawal et al., 2017].

(c) Propriétés thermiques

Bi_2Te_3 et ses alliages avec Bi_2Se_3 et Sb_2Te_3 sont la classe la plus importante des matériaux thermoélectriques car ils ont la plus haute efficacité connue près de la température ambiante, malgré de nombreuses tentatives pour découvrir de meilleurs matériaux [T.Witting et al., 2019].

Le Tableau 3.2 montre les différentes propriétés et les paramètres de ces trois isolants topologiques¹.

3.3.2 Calculs électroniques

Avant d'entamer cette partie, il faut souligner que tous les paramètres structurels "*Input Structure*" adoptés au cours de cette étude ont été extraits de la collection en libre accès de *Crystallography Open Database*.

3.3.2.1 Simulation de la structure de bandes en volume

La première étape dans notre procédure de calcul est la simulation de la structure de bande de systèmes considérés, qui permet de vérifier que nos systèmes sont bien isolants en

1. [1][Tian et al., 2017], [2][Wang et al., 2017], [3][Kong et al., 2013], [4][Zhu et al., 2016], [5][Mohyedin et al., 2020], [6][Michiardi et al., 2014], [7][Lamuta et al., 2016], [8][Zhang et al., 2009]

Propriétés	Types	Bi_2Se_3	Bi_2Te_3	Sb_2Te_3
Physiques	Densité [1]	7.51 g/cc	7.73 g/cc	6.44 g/cc
	M [1]	654.84 g/mol	800.76 g/mol	626.32 g/mol
	Couleur [1]	Noir	Gris	Gris
	T_c	4.4 K [3]	3.4 K [2]	3 K [4]
Electriques	Gap	0.33 eV [5]	0.13 eV [6]	0.2-0.3 eV [7]
	Mobilité [1]	600 cm ² /V.S	1140 cm ² /V.S	275 cm ² /V.S
	Pts de Dirac [1]	1	1	1
Thermiques	Conductivité [1]	2.40 W/m.K	3.00 W/m.K	1.65 W/m.K
	Pt de fusion [1]	706	585	622
Structurales	Groupe	$R\bar{3}m$	$R\bar{3}m$	$R\bar{3}m$
	a	4.137 Å° [5]	4.38 Å° [1]	4.076 Å° [8]
	c	28.493 Å° [5]	30.45 Å° [1]	29.83 Å° [8]

TABLE 3.2 – Différents propriétés des IT : Bi_2Te_3 , Bi_2Se_3 et Sb_2Te_3

volume. Plus précisément, cette structure de bande est la structure de bande dite de Kohn-Sham obtenue en résolvant les équations de Kohn-Sham vue au chapitre 2. En résolvant ces équations pour différents vecteurs d'ondes k de la zone de Brillouin, les valeurs propres (donc les énergies) obtenues permettent de construire la structure de bande. En effet, il est nécessaire de s'assurer que nos systèmes sont isolants en volume pour que l'isolation topologique puisse définie comme nous l'avons évoqué au chapitre 1.

En premier lieu, les calculs *ab initio* pour Bi_2Se_3 , Bi_2Te_3 et Sb_2Te_3 ont été effectués dans le cadre de l'approximation généralisée du gradient sans polarisation de spin au moyen de la fonctionnelle de PBE (GGA-PBE). Le pseudo-potentiel OTFG Ultrasoft, impliqué dans le code CASTEP, est utilisé avec une grille à points k prise égale à $7 \times 7 \times 7$, $7 \times 7 \times 7$ et $7 \times 7 \times 2$ respectivement, à valeur de coupure de l'énergie cinétique (cutoff) fixée à environ 340 eV (Tableau 3.3). Ainsi, nous avons choisi de suivre les chemins de la zone de Brillouin déterminés par la méthode Monkhorst-Pack et illustrés sur la Figure 3.3.

Dans un second temps, la littérature théorique et expérimentale montre que les interactions spin-orbites générés par des atomes lourds, en l'occurrence : Bi , Se et Te , ont un impact intrinsèque sur les propriétés électroniques des isolants topologiques [Lamuta et al., 2016]. De plus, elle montre également que les interactions coulombiennes entre les électrons $3d$ sont mal décrites par la DFT standard. Or la structure de bande de nos systèmes est principalement déterminée par les états $3d$ des atomes de Bi , Se et Te . Pour pallier ces insuffisances, le couplage spin-orbite (SOC) est inclus dans les calculs listés dans le Tableau

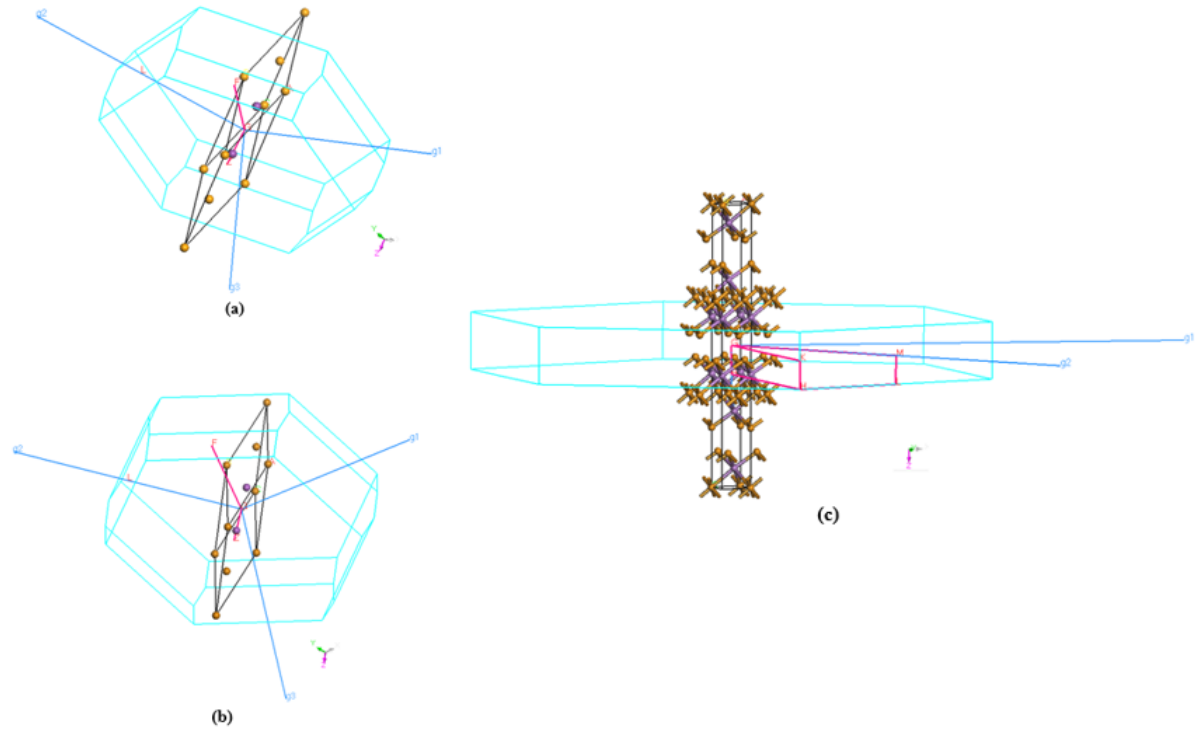


FIGURE 3.3 – Première zone de Brillouin pour : (a) Bi_2Se_3 , (b) Bi_2Te_3 et (c) Sb_2Te_3

3.5 d'une part, d'autre part nous avons eu recours à la DFT + U ($U = 4$ eV)) qui repose sur le modèle de Hubbard et qui prend mieux en compte les interactions coulombiennes entre électrons fortement corrélés (Tableau 3.7).

3.3.2.2 Simulation de la structure de bandes du slab (001)

Comme nous l'avons vu précédemment, un isolant topologique est un matériau isolant en volume, qui présente cependant un caractère conducteur via des états électroniques de surface. En conséquence, la présence de telle surface engendre en général l'apparition d'un nouveau type d'états électroniques dont les fonctions d'ondes sont localisées à la surface et décroissent exponentiellement dans le volume (états de surface) [Habibi, 2012]. Lorsqu'on s'intéresse à la structure électronique de surface il est alors pratique d'utiliser une représentation adaptée à la surface, autrement dit, on parle de "Slab".

Un slab est constitué d'un empilement fini de couches monoatomiques dans la direction perpendiculaire à la surface considérée. La périodicité dans le plan de surface permet d'appliquer le théorème de Bloch et de définir une zone de Brillouin de surface telle que les vecteurs d'onde k aient uniquement une composante. Le nombre de couches est

déterminé de telle manière à avoir un comportement volumique du matériau au centre du slab. Il doit être aussi suffisamment épais pour que les deux surfaces ainsi formées ne soient pas en interaction. En outre, lorsqu'on utilise une méthode basée sur un développement en ondes planes, la périodicité imposée dans la direction perpendiculaire à la surface (axe z) nécessite de répéter périodiquement les slabs. La distance entre les slabs doit être suffisamment grande pour qu'ils n'interagissent pas entre eux [Habibi, 2012].

Cette méthode est particulièrement adaptée aux calculs de structure électronique des surfaces et nous l'avons utilisée systématiquement. En termes pratiques, CASTEP offre la possibilité de cliver la surface (001) de chacun de nos échantillons, puis la transformer en slab (empilement d'un certain nombre de plans atomiques séparés par un espace de vide modélisant une surface) comme indique la Figure 3.4. Une fois que les slabs soient construits, nous procéderons à une étude détaillée de leurs structures de bandes en suivant la même procédure optée ci-dessus (DFT standard, SOC et DFT+U) (Tableaux 3.4, 3.6 et 3.8) (Figure 3.4).

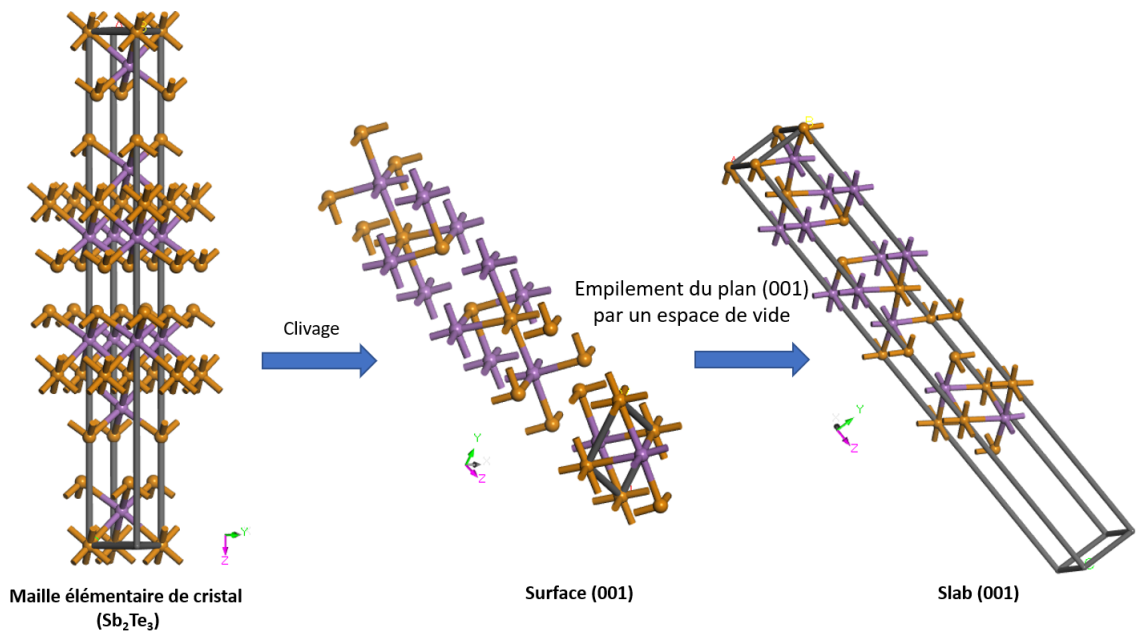


FIGURE 3.4 – Procédure suivie pour construire un slab (001) à partir de maille élémentaire du volume (Sb_2Te_3)

3.3.2.3 Density of States (DOS)

Toujours en termes d'analyse électronique, les courbes de densité d'états électroniques totale (TDOS, Total Density of States) et de densité d'états électroniques partielle (PDOS,

Partial density of states) sont un outil nécessaire. La TDOS présente le nombre d'états monoélectroniques en fonction de l'énergie sous la forme d'un histogramme. Les PDOS sont basées sur l'analyse de populations de Mulliken [Mulliken, 1955] et réalisées par projection des orbitales monoélectroniques sur une base d'orbitales atomiques localisées autour des différents noyaux de la maille. Les PDOS permettent d'obtenir une identification approximative du type d'orbitales constituant chaque bande, à savoir s , p , d , ou f selon les atomes constitutifs de chaque système.

3.3.3 Calculs dynamiques

Au point de vue thermique, la température critique du Bi_2Te_3 est estimé à $3.4K$ [Zhang et al., 2009]. Cela signifie que la supraconductivité de ce composé commencera à apparaître à partir de cette basse température. Dès que la notion de température est introduite, il est nécessaire alors de définir l'état thermodynamique dans lequel se trouve notre système. En effet, le système a été relaxé par une dynamique moléculaire de $100 ps$ dans l'ensemble NPT avec un temps d'intégration de $1fs$, l'algorithme de Verlet étant utilisé pour intégrer les équations du mouvement, le système a été thermostaté à $3,4K$ par le thermostat d'Andersen. Ensuite, la structure de bandes et la DOS en volume ainsi que du Slab (001) ont été envisagés (Tableau 3.9).

3.4 Résultats et Interprétations

Une première comparaison entre les valeurs du gap obtenues au cours de cette étude, $E_g(Bi_2Se_3) = 0,058 eV$, $E_g(Bi_2Te_3) = 0.322 eV$ et $E_g(Sb_2Te_3) = 0.088 eV$ et celles issues des travaux précédents $E_g(Bi_2Se_3) = 0,24-0,35 eV$, $E_g(Bi_2Te_3) = 0,08-0,21 eV$ et $E_g(Sb_2Te_3) = 0.088 = 0,20 - 0,30 eV$ (Tableau 3.2), révèle que la DFT standard a échoué dans la description du comportement semi-conducteur du Bi_2Se_3 et Sb_2Te_3 . En revanche, elle est parvenue à bien estimer le gap du Bi_2Te_3 . Ces résultats peuvent sembler surprenant puisque l'on s'attend à ce que les gaps soient élevés ($E_g > 4eV$, caractère intrinsèque des isolants).

Comme prévu, le gap du Sb_2Te_3 obtenu en impliquant le couplage spin-orbite $E_g(Sb_2Te_3) = 0,254 eV$ concorde bien avec les données bibliographiques. Cependant, le gap semble important par rapport aux résultats obtenus pour les deux autres systèmes $E_g(Bi_2Se_3) =$

0,775 eV, $E_g(Bi_2Te_3) = 0,379$ eV. D'autre part, une correction de type GGA+U sert effectivement à optimiser les valeurs de gap données par GGA $E_g(GGA+U) = 0,362$ eV mais seulement dans le cas du Bi_2Se_3 .

Dans ce qui suit, nous prenons comme exemple la structure de bande de Bi_2Se_3 . La Figure 3.5 montre la structure de bande de Bi_2Se_3 sans et avec SOC, respectivement. En comparant les deux parties de la figure, on voit clairement que le seul changement qualitatif induit par l'activation de SOC est une fonction anti-croisement autour du point, ce qui indique une inversion entre la bande de conduction et la bande de valence due aux effets de SOC, ce qui suggère que Bi_2Se_3 est un isolant topologique. Pour établir fermement la nature topologique de ce matériau, nous suivons la méthode proposée par [Fu and Kane, 2008]. Ainsi, nous calculons le produit des parités de la fonction d'onde de Bloch pour les bandes occupées à tous les moments invariants dans le temps Γ , F, L, Z dans la zone de Brillouin.

Comme on pouvait s'y attendre, nous trouvons qu'au point, la parité d'une bande occupée est modifiée à l'activation de la touche SOC, alors que la parité reste inchangée pour toutes les bandes occupées à l'autre moment F, L, Z. Le système sans SOC étant garanti être un isolant trivial, nous concluons que Bi_2Se_3 est un isolant topologique puissant. Le même calcul est effectué pour les deux autres matériaux, à partir desquels nous trouvons que Sb_2Te_3 et Bi_2Te_3 sont également des isolants topologiques puissants. On constate également qu'une inversion entre la bande de conduction et la bande de valence se produit au point Γ .

Les Figure 3.6 et 3.7 montrent la DOS de surface (001) pour les trois systèmes. Pour Bi_2Se_3 , Bi_2Te_3 et Sb_2Te_3 , on peut clairement voir les états de surface topologiques qui forment un seul cône de Dirac au point Γ . Ainsi, le calcul de l'état de surface s'accorde bien avec l'analyse de parité globale et confirme de manière concluante le caractère topologiquement non trivial des trois matériaux. Par-dessus le marché, la densité d'états électroniques partielles (PDOS) indique que, dans la structure Sb_2Te_3 , la bande de valence est dominée principalement par la contribution des états Te 5p, alors que la bande de conduction est caractérisée par une contribution majeure des orbitales hybrides Sb 5p et Te 5p (ce qui concorde bien avec les travaux de [Hadi et al., 2015])

	Gap	K-points	Fonctionnelle	Pseudopotential	Temps
Bi_2Se_3	0.058 eV	$7 \times 7 \times 7$	GGa-PBE	OTFG ultrasoft	7.66 min
Bi_2Te_3	0.322 eV	$7 \times 7 \times 7$	GGa-PBE	OTFG ultrasoft	5.56 min
Sb_2Te_3	0.088 eV	$7 \times 7 \times 2$	GGa-PBE	OTFG ultrasoft	12.18 min

TABLE 3.3 – Résultats sans SOC

	slabs-Gap	K-points	Fonctionnelle	Pseudopotential	Temps
Bi_2Se_3	0.677 eV	$7 \times 3 \times 2$	GGa-PBE	OTFG ultrasoft	9.76 min
Bi_2Te_3	0.341 eV	$6 \times 6 \times 2$	GGa-PBE	OTFG ultrasoft	3.69 min
Sb_2Te_3	0 eV	$7 \times 7 \times 1$	GGa-PBE	OTFG ultrasoft	16.95 min

TABLE 3.4 – Résultats (slabs) sans SOC

	Gap	K-points	Fonctionnelle	Pseudopotential	Temps
Bi_2Se_3	0.775 eV	$1 \times 1 \times 1$	GGa-PBE	Norme conserving	99.79 min
Bi_2Te_3	0.379 eV	$7 \times 7 \times 7$	GGa-PBE	Norme conserving	79.44 min
Sb_2Te_3	0.254 eV	$7 \times 7 \times 7$	GGa-PBE	Norme conserving	209.32 min

TABLE 3.5 – Résultats avec SOC

	slabs Gap	K-points	Fonctionnelle	Pseudopotential	Temps
Bi_2Se_3	0,00 eV	$7 \times 3 \times 2$	GGa-PBE	Norme conserving	408.02 min
Bi_2Te_3	0.094 eV	$6 \times 6 \times 2$	GGa-PBE	Norme conserving	279.30 min
Sb_2Te_3	-	-	-	-	-

TABLE 3.6 – Résultats (slabs) avec SOC

	Gap	K-points	Fonctionnelle	Pseudopotential	Temps
Bi_2Se_3	0.362 eV	$6 \times 6 \times 6$	LDA+U	Norm conserving	3.72 min
Bi_2Te_3	0.626 eV	$6 \times 6 \times 2$	LDA+U	Norm conserving	41.20 min
Sb_2Te_3	0.041 eV	$5 \times 5 \times 2$	LDA+U	OTFG ultrasoft	25.12 min

TABLE 3.7 – Résultats GGA Hubbard

	slabs Gap	K-points	Fonctionnelle	Pseudopotential	Temps
Bi_2Se_3	0.121 eV	$5 \times 5 \times 2$	LDA+U	Norm conserving	47.18 min
Bi_2Te_3	0.175 eV	$5 \times 5 \times 2$	LDA+U	Norm conserving	71.06 min

TABLE 3.8 – Résultats (slabs) GGA Hubbard

	Gap	Gap(slab)	Fonctionnelle	T	P	n.steps	Temps
Bi_2Te_3	0.582 eV	0.063 eV	GGA	3.4K	12 Gpa	0.1	4086.53 min

TABLE 3.9 – Résultats dynamiques

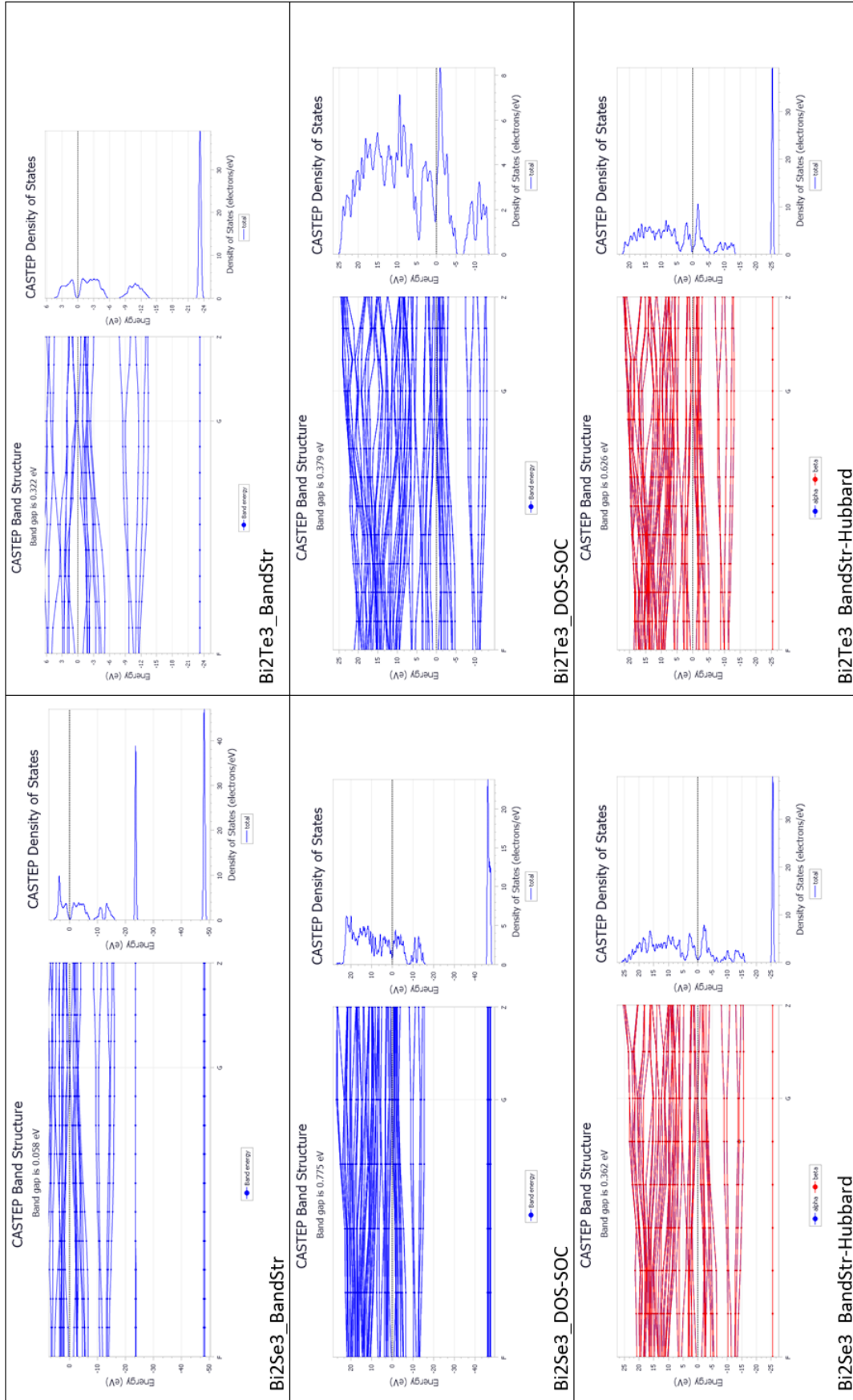


FIGURE 3.5 – Résultats Bi_2Se_3 et Bi_2Te_3

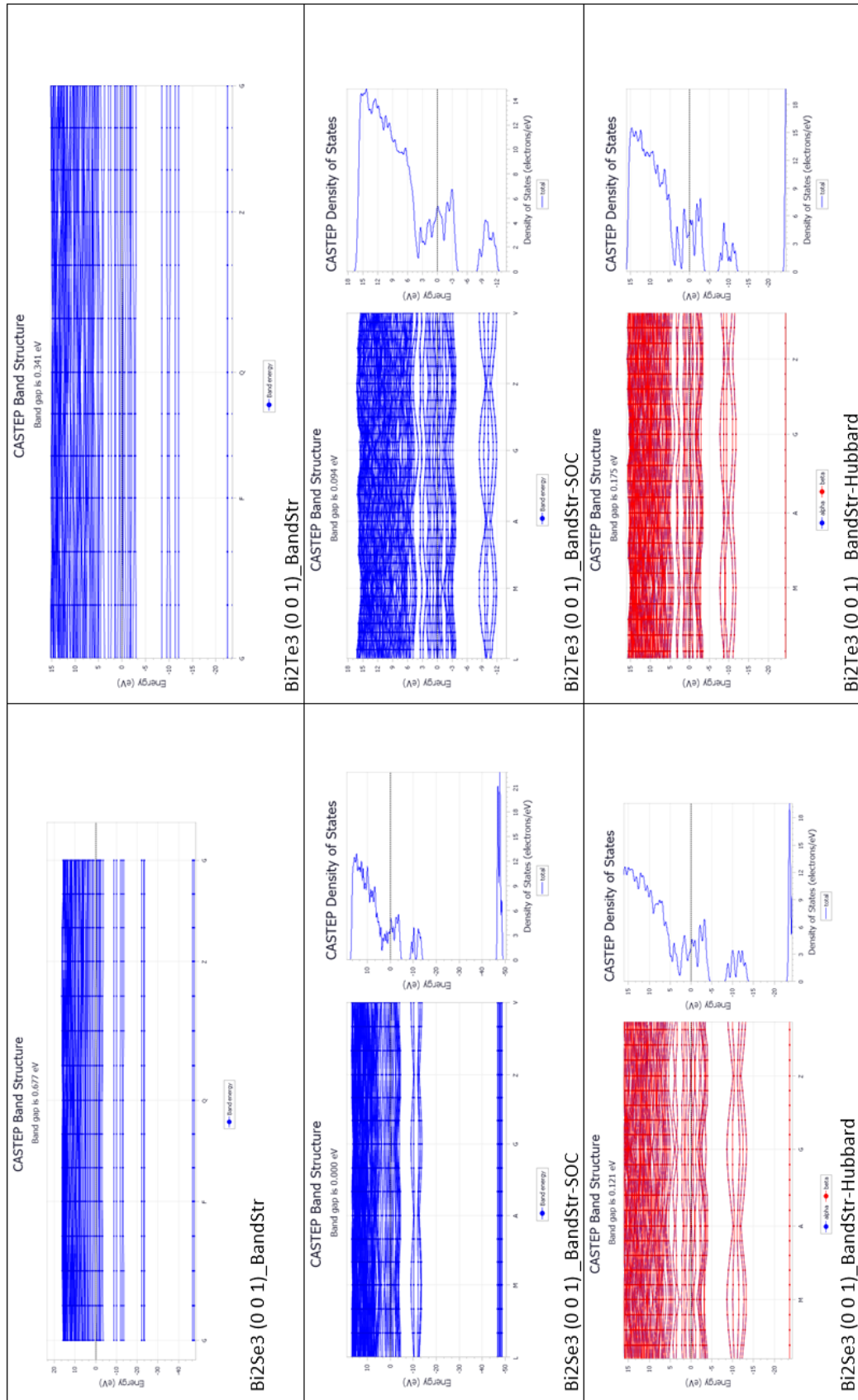


FIGURE 3.6 – Résultats (slabs) - Bi_2Se_3 et Bi_2Te_3

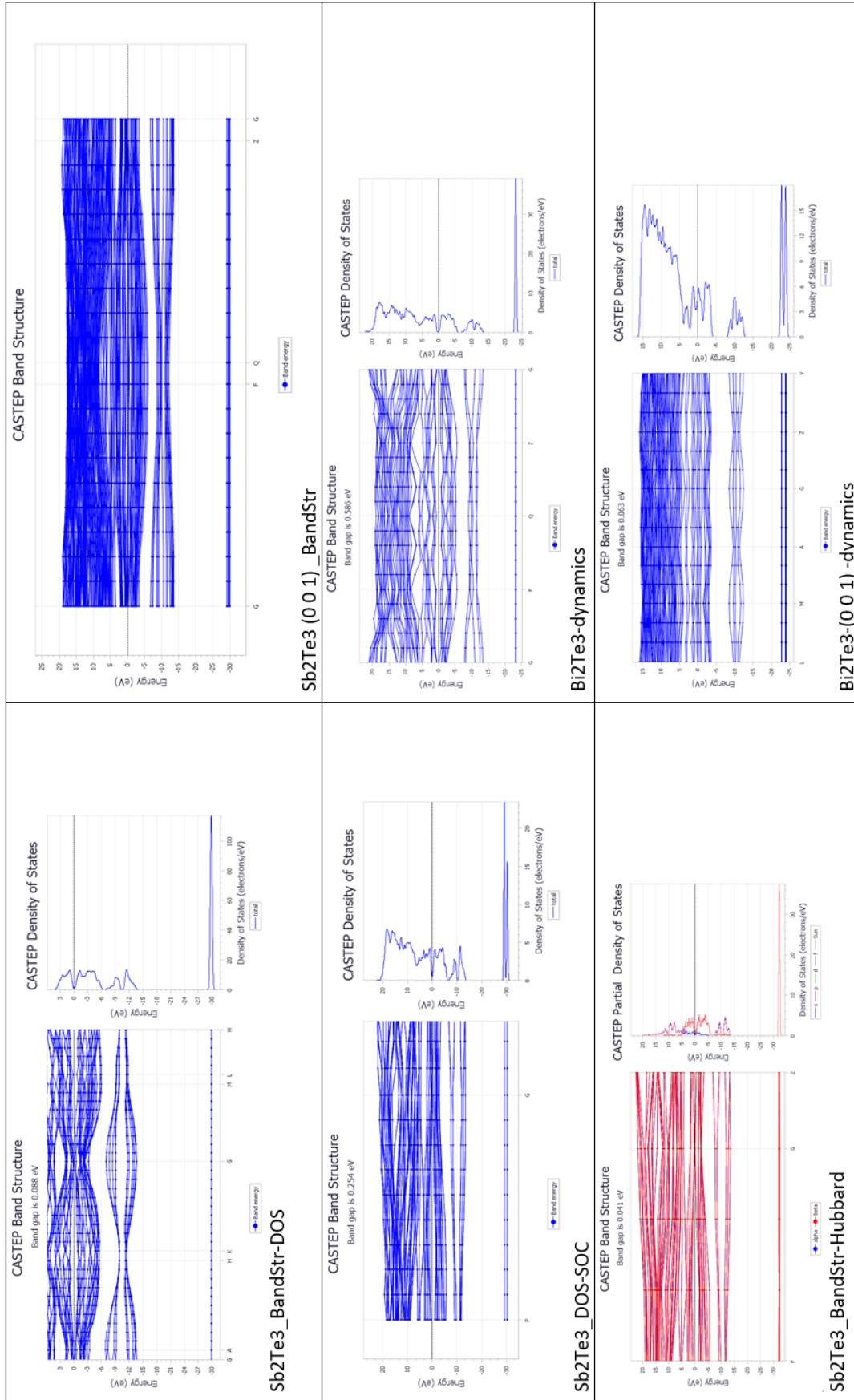


FIGURE 3.7 – Résultats Sb_2Te_3 et Bi_2Te_3 (dynamique)

3.5 Conclusion

Nous avons appliqué la DFT en association avec des ondes planes et la méthode des pseudopotentiels afin d'étudier les propriétés électroniques de trois isolants topologiques différents, à savoir : Bi_2Se_3 , Bi_2Te_3 et Sb_2Te_3 . En effet, la structure électronique qui comprend la structure des bandes d'énergie et la densité d'états électroniques totale et partielle ont été calculées par le biais du code CASTEP. D'autre part, l'existence d'états de surface topologiques est l'une des propriétés les plus importantes des isolants topologiques. Pour voir explicitement les caractéristiques topologiques des trois systèmes, nous avons simulés les états de surface de ces trois systèmes sur la base d'un calcul quantique *ab initio*. A ces fins, nous avons construit des slabs (001) en divisant le système semi-infini de chaque IT en une plaque de surface d'épaisseur finie et la partie restante en bloc.

Le calcul de la structure électronique des solides présente à priori des inconvénients et des obstacles insurmontables : en effet, la taille du système rend la résolution de l'équation de Schrödinger *a priori* impossible (un cristal correspond à un nombre d'atomes et donc d'orbitales de l'ordre du nombre d'Avogadro, alors que la résolution de l'équation de Schrödinger à quelques centaines d'atomes demande déjà des efforts de calcul considérables). De plus, le découpage pose des problèmes : en effet, pour une maille élémentaire, il n'est pas possible d'ignorer les interactions avec les autres mailles adjacentes, et c'est le cas aussi pour les slabs.

En réalité, un élément vient prendre à contre-pied ces difficultés évidentes : la symétrie des cristaux associée à la translation. Pour les solides parfaits, les opérations de translation ajoutent de nouvelles conditions sur la structure de la fonction d'onde. Les symétries du groupe cristallin peuvent encore renforcer les contraintes sur la fonction d'onde. Ce nouvel avantage vient alors en grande partie contre-balancer l'inconvénient d'avoir un système étendu. Par ailleurs, il faut avouer que ce genre de simulation exige un outil informatique puissant (*Cluster*), ce qui malheureusement n'est pas le cas.

En conclusion, cette étude a réussi parfaitement à détecter l'aspect isolant topologique de Bi_2Se_3 , Bi_2Te_3 et Sb_2Te_3 malgré le fait qu'elle ait failli à propos de la détermination d'un dispositif calculatoire adéquat bien estimant le gap de trois systèmes à la fois (chaque approximation est efficace seulement pour un tel composé). Le plus frappant est le décalage en énergie du gap qui apparaît ici entre les valeurs calculées en appliquant la DFT standard, DFT+SOC et GGA+U. Faute de temps, la supraconductivité de trois systèmes

n'a pu être envisagée (pourtant que le stade de la DM a été bien lancé), ce qui signifie qu'on est encore loin de répondre à notre problématique principale : comment peut-on créer une supraconductivité topologique dont la température critique est élevée ?

Conclusion générale et perspectives

Ce travail a retracé notre contribution à l'application de méthodes de physique quantique à des systèmes condensés. Cette contribution se rapporte autant à des applications théoriques, qu'à la vérification de nouveaux protocoles calculatoires prédictifs et à l'application de cette méthodologie à la description de matières exotiques présentant un intérêt ès sciences des matériaux et ès sciences du vivant. Plus particulièrement, les propriétés liées à la supraconductivité topologique de ces systèmes ont été notre cible tout au long de ce mémoire.

Ce mémoire s'articule principalement autour de trois chapitres :

Le premier chapitre portait, quant à lui, sur une synthèse bibliographique concernant la théorie de la Matière condensée. Cet état de l'art a permis de positionner l'orientation de ce travail et a fourni les bases nécessaires à la compréhension de la supraconductivité topologique. Au vu de ce qui précède, il a été conclu qu'à l'instar des isolants, qui possèdent des phases topologiques caractérisées par des états de bords de Dirac, les supraconducteurs montrent des phases topologiques avec des états de bords dits de Majorana. Les supraconducteurs 2D ont une frontière 1D qui devrait naturellement générer des états de bords de Majorana avec une dispersion de type Dirac. Des fermions de Majorana devraient alors exister au cœur des vortex dans de tels supraconducteurs topologiques. Les travaux récents tentent à confronter ces prédictions théoriques sur plusieurs systèmes.

La deuxième partie de ce manuscrit a consisté en une introduction descriptive des méthodes quantiques de résolution approchée de l'équation de Schrödinger via des stratégies basées sur la fonction d'onde ou la densité électronique. Il a été noté que l'étude théorique des solides nécessite une grande précision de calcul, ce qui est généralement très coûteux. De ce point de vue, les méthodes de calcul basées sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) sont particulièrement intéressantes puisqu'elles offrent un coût de calcul relativement faible.

Cependant, ces méthodes sont incapables de décrire correctement les effets de la corrélation à longue portée. Les méthodes corrélées basées sur le calcul explicite de la fonction d'onde (méthodes post-Hartree-Fock) traitent, quant à elles, explicitement ces effets mais présentent un coût de calcul beaucoup plus élevé. Une approche intéressante est la combinaison de ces deux familles de méthodes, notamment par séparation de l'interaction biélectronique, afin de tirer le meilleur parti de chacune en précision et en coût de calcul.

Finalement, le dernier chapitre a mis l'accent sur le comportement topologique de trois IT de référence : Bi_2Se_3 , Bi_2Te_3 et Sb_2Te_3 . Nos résultats apportés par les calculs DFT ont permis de confirmer l'existence des états de surface simples et robustes constitués d'un seul cône de Dirac au point Γ . De plus, nous avons prédit que Bi_2Se_3 présente un écart énergétique non trivial topologiquement de $0,3 \text{ eV}$, ce qui est supérieur à l'échelle d'énergie de la température ambiante.

Suite à ce travail, différentes perspectives seront envisagées :

Cette étude a permis d'en apprendre davantage sur le comportement topologique de Bi_2Se_3 , Bi_2Te_3 et Sb_2Te_3 à température ambiante, de nombreuses choses en revanche restent à faire dans ce domaine. La plus importante d'entre elle, est l'investigation de leurs propriétés supraconductrices en suivant la méthode proposée par [Hinojosa-Romero et al., 2017]. Cette dernière repose principalement sur l'équation suivante :

$$T_c = 1.13 \Theta_D \exp \left[\frac{-1}{N(E_F)V_0} \right]$$

où Θ_D est la température de Debye, $N(E_F)$ est la densité électronique des états, E_F est le niveau de Fermi et V_0 est le potentiel d'appariement de Cooper.

Il semble alors que cette méthode exige le passage d'abord par les simulations vibrationnelles réalisées souvent par le biais des spectres phonon, en l'occurrence, faits au moyen de CASTEP et DMlo3 en parallèle.

Bibliographie

- [Aguilera et al., 2013] Aguilera, I., Friedrich, C., Bihlmayer, G., and Blügel, S. (2013). Gw study of topological insulators Bi_2Se_3 , Bi_2Te_3 , and Sb_2Te_3 : Beyond the perturbative one-shot approach. *Physical Review B*, 88.
- [Alicea, 2012] Alicea, J. (2012). New directions in the pursuit of majorana fermions in solid state systems. *Reports on Progress in Physics*, 75(7) :076501. DOI : 10.1088/0034-4885/75/7/076501.
- [Autes and Yazyev, 2019] Autes, G. and Yazyev, O. V. (2019). *Computational Materials Discovery*, chapter Discovery of Novel Topological Materials Via High-throughput Computational Search, pages 392–422. The Royal Society of Chemistry. DOI : 10.1039/9781788010122.
- [Avron et al., 2003] Avron, J. Y., Osadchy, D., and Seiler, R. (2003). A topological look at the quantum hall effect. *Physics Today*, 56 :38–42. DOI : 10.1063/1.1611351.
- [Balibar, 2007] Balibar, S. (2007). The discovery of superfluidity. *Journal of Low Temperature Physics*, 146 :441–470.
- [Bedghiou, 2020] Bedghiou, D. (2020). *Étude Théorique des Propriétés Optiques du Dioxyde de Titane*. PhD thesis, Abbes Laghrour University of Khenchela, Algeria.
- [Beenakker, 2013] Beenakker, C. (2013). Search for majorana fermions in superconductors. *Annual Review of Condensed Matter Physics*, 4(1) :113–136. DOI : 10.1146/annurev-conmatphys-030212-184337.
- [Berendsen et al., 1984] Berendsen, H., Postma, J., van Gunsteren, W., DiNola, A., and Chem, J. (1984). Molecular dynamics with coupling to an external bath. *Chemical Physics*, 81(8) :3684–3690. DOI : 10.1063/1.448118.
- [Bobroff, 2011] Bobroff, J. (2011). Une supraconductivité magnétique? *La Recherche*, (456) :56–59.

- [Boualleg, 2012] Boualleg, M. (2012). Étude des propriétés vibrationnelles et thermodynamiques des composés : Na₂S, Na₂Se, Na₂Te. Master's thesis, Université de Guelma.
- [Briggs and Rost, 2001] Briggs, J. S. and Rost, J. M. (2001). On the derivation of the time-dependent equation of schrödinger. *Foundations of Physics*, 31 :693–712.
- [Britannica, 2014] Britannica (2014). Ferromagnetism. *Encyclopedia Britannica*. URL : <https://www.britannica.com/science/ferromagnetism>.
- [Britannica, 2017] Britannica (2017). Bcs theory. *Encyclopedia Britannica*. URL : <https://www.britannica.com/science/BCS-theory>.
- [Caléski, sd] Caléski, D. (s.d.). Théorie des bandes d'énergie. *Universalis Encyclopedia*. URL : <https://www.universalis.fr/encyclopedie/theorie-des-bandes-d-energie/>.
- [CASTEP, sd] CASTEP (s.d.). <http://www.castep.org>.
- [Cresser, 2005] Cresser, J. (2005). *Interference and Diffraction and Wave Mechanics*, chapter 6. The Shrödinger Wave Equation. Macquarie University, Australia, <https://physics.mq.edu.au/jcresser/Phys201.html>.
- [Crépieux, 2019] Crépieux, A. (2019). *Introduction à la Physique de la Matière Condensée : Propriétés électroniques*. Dunod, Paris.
- [Dull, 1993] Dull, R. W. (1993). *A Teachers Guide to Superconductivity*. Largo High School Largo Florida.
- [Editor, sd] Editor (s.d.). Condensed matter physics jobs : Careers in condensed matter physics, physics today jobs (version du 27 mars 2009 sur l'internet archive), 27 mars 2009.
- [Fu and Kane, 2008] Fu, L. and Kane, C. (2008). Superconducting proximity effect and majorana fermions at the surface of a topological insulator. *Physical Review*, 100(9) :096407. DOI :10.1103/PhysRevLett.100.096407.
- [Futura, sd] Futura (s.d.). Antiferromagnétisme. *FUTURA SCIENCES*. URL : <https://www.futura-sciences.com/sciences/definitions/physique-antiferromagnetisme-4731/>.
- [Görtl, 2014] Görtl, F. (2014). *Density Functional Theory as a Key Approach in Surface Chemistry and Heterogeneous Catalysis*, volume 7, pages 405–420.
- [Godfrin, 2000] Godfrin, H. (2000). L'univers étrange du froid : A la limite du zéro absolu. In *Université de Tous les Savoirs, UTLS'2000*, volume 228, France. Canal-U.

- [Gorard, 2016] Gorard, J. (2016). Deriving the time-independent schrödinger equation. *Physics Education, IOP Publishing*, 51(6). DOI : 10.1088/0031-9120/51/6/063003.
- [Grisolia, 2010] Grisolia, M. (2010). *Étude de structure électronique et de processus dynamiques de systèmes chimiques complexes*. PhD thesis, Université de Toulouse, France.
- [Görling, 1999] Görling, A. (1999). Density-functional theory beyond the hohenberg-kohn theorem. *Physical Review A*, 59 :3359–3374. DOI : 10.1103/PhysRevA.59.3359.
- [Gunsteren and C.Berendsen, 1990] Gunsteren, W. and C.Berendsen, H. J. (1990). Computer simulation of molecular dynamics : methodology, applications, and perspectives in chemistry. *Chem. Int. Ed. Engl*, 29 :•992–1023.
- [Habibi, 2012] Habibi, P. (2012). *Propriétés électroniques, magnétiques et de transport de la surface de chrome Cr(001). Modélisation d’images de microscope à effet tunnel polarisé en spin*. PhD thesis, Université Pierre et Marie Curie-Paris VI.
- [Hadi et al., 2015] Hadi, M. A., Alam, M. A., Roknuzzaman, M., Nasir, M. T., Islam, A. K. M. A., and Naqib, S. H. (2015). Structural, elastic, and electronic properties of recently discovered ternary silicide superconductor Li_2IrSi_3 : An ab initio study. *Chinese Physics B*, 24(11). DOI : 10.1088/1674-1056/24/11/117401.
- [Hasan and Kane, 2010] Hasan, M. Z. and Kane, C. (2010). Colloquium : Topological insulators. *Rev. Mod. Phys.*, 82(4) :3045–3067.
- [Heisenberg, 1971] Heisenberg, W. (1971). *Physique et Philosophie*. Albin Michel.
- [Hinojosa-Romero et al., 2017] Hinojosa-Romero, D., Rodriguez, I., Valladares, A., Valladares, R. M., and Valladares, A. (2017). Possible superconductivity in bismuth (111) bilayers. its electronic and vibrational properties from first principles. *MRS Advances*, 3. DOI : 10.1557/adv.2018.119.
- [Jurczyszyn et al., 2020] Jurczyszyn, M., M.Sikora, M.Chrobakand, and Jurczyszyn, L. (2020). Studies of surface states in Bi_2Se_3 induced by the bise substitution in the crystal subsurface structure. *Applied Surface Science*, 528. DOI : 10.1016/j.apsusc.2020.146978.
- [Kane and Moore, 2011] Kane, C. and Moore, J. (2011). Topological insulators. *Physics World*, February, 2011.
- [Kim et al., 2018] Kim, H., Gay, F., Maestro, A. D., Sacépé, B., and Rogachev, A. (2018). Pair-breaking quantum phase transition in superconducting nanowires. *Nature Physics*, 14 :912–917.

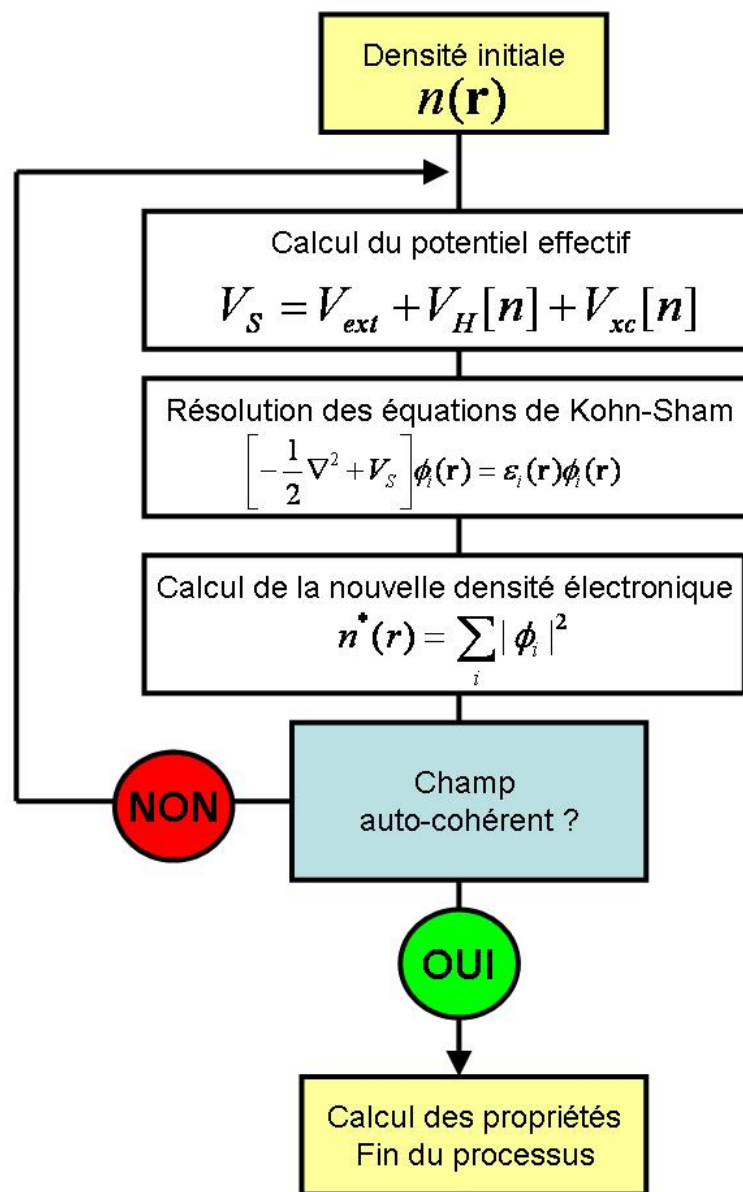
- [Kogan, 2012] Kogan, E. (2012). Why dirac points in graphene are where they are?
- [Kohn and Sham, 1965] Kohn, W. and Sham, L. J. (1965). Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Physical Review, American Physical Society*, 140(4A) :A1133–A1138.
- [Kong et al., 2013] Kong, P. P., Zhang, J. L., Zhang, S. J., Zhu, J., Liu, Q. Q., Yu, R. C., Fang, Z., Jin, C. Q., Yang, W. G., Yu, X. H., Zhu, J. L., and Zhao, Y. S. (2013). Superconductivity of the topological insulator Bi₂Se₃ at high pressure. *IOP Publishing*. DOI : 10.1088/0953-8984/25/36/362204.
- [Lamuta et al., 2016] Lamuta, C., Campi, D., Cupolillo, A., Aliev, Z., Babanly, M., Chulkov, E., Politano, A., and Pagnotta, L. (2016). Mechanical properties of bi₂te₃ topological insulator investigated by density functional theory and nanoindentation. *Scripta Materialia*. DOI : <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2016.04.036>.
- [Lawal et al., 2017] Lawal, A., Shaari, A., Ahmed, R., Ali, M., and Jarkoni, N. (2017). Electronic and optical properties of bi₂se₃ topological insulator : A promising absorbing layer for broadband photodetector. *ARPN Journal of Engineering and Applied Sciences*, 12 :5880–5886.
- [Leblond, 2017] Leblond, J.-M. (2017). Qu'est donc le spin? *Pour La Science*, (473).
- [Leggett, 1999] Leggett, A. J. (1999). Superfluidity. *Reviews of Modern Physics*, 71(2) :318–323.
- [Lind and Haussermann, 2005] Lind, H. and Haussermann, S. L. U. (2005). Structure and bounding properties of (bi₂se₃)_m (bi₂)_n stucks by first principles density functional theory. *Physical Review B*, 72. DOI : 10.1103/PhysRevB.72.184101.
- [Lognoné, 2014] Lognoné, Q. (2014). *Optimisation des propriétés thermoélectrique des matériaux de la famille Bi₂Te_{3-x}Se_x*. PhD thesis, CAEN.
- [Léonardy and Brausch, 2018] Léonardy, L. and Brausch, S. (2018). L'effet Meissner. In *Printemps des Sciences*, volume 18.
- [Lévy-Leblond, sd] Lévy-Leblond, J.-M. (s.d.). Spin. *Universalis Encyclopedia*. URL : <https://www.universalis.fr/encyclopedie/spin/>.
- [Malewar, 2019] Malewar, A. (2019). Introducing a new state of matter : a cooper pair metal. *Science*. URL : <https://www.techexplorist.com/introducing-new-state-of-matter-cooper-pair-metal/27792/>.

- [McCammon and C.Harvey, 1987] McCammon, J. and C.Harvey, S. (1987). *Dynamics of Proteins and Nucleic Acids*. Cambridge University Press, Cambridge.
- [Michiardi et al., 2014] Michiardi, M., Aguilera, I., Bianchi, M., de Carvalho, V. E., Ladeira, L. O., Teixeira, N. G., Soares, E. A., and Christoph Friedrich, and Stefan Blugel, a. P. H. (2014). Bulk band structure of Bi_2Te_3 . *Physical Review B, American Physical Society*, 90(7).
- [Mishra et al., 1997] Mishra, S. K., Satpathy, S., and Jepsen, O. (1997). Electronic structure and thermoelectric properties of bismuth telluride and bismuth selenide. *IOP Publishing*, 9(2) :461–470. DOI : 10.1088/0953-8984/9/2/014.
- [Mohyedin et al., 2020] Mohyedin, M. Z., Taib, M. F. M., Radzwan, A., Mustaffa, M., Shaari, A., Hassan, O. H., Ali, A. M. M., and Haq, B. U. (2020). Enhanced mechanism of thermoelectric performance of Bi_2Se_3 using density functional theory. *Materials for Renewable and Sustainable Energy*, 9. DOI : 10.1007/s40243-020-00176-4.
- [Moore, 2010] Moore, J. E. (2010). The birth of topological insulators. *Nature*, 464 :194–198. DOI : <https://doi.org/10.1038/nature08916>.
- [Mulliken, 1955] Mulliken, R. S. (1955). Electronic population analysis on lcao–mo molecular wave functions. *Chemical Physics*, 23 :1830–1840.
- [Orio, 2007] Orio, M. (2007). *Etude par la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité des propriétés électroniques et magnétiques de complexes de fer. Application aux systèmes de types Catalase et Fer-Soufre*. PhD thesis, Université Joseph-Fourier - Grenoble I.
- [Qi et al., 2013] Qi, X.-L., Witten, E., and Zhang, S.-C. (2013). Axion topological field theory of topological superconductors. *Phys. Rev. B, American Physical Society*, 87(13) :134519. DOI : 10.1103/PhysRevB.87.134519.
- [Radjai, 2020] Radjai, M. (2020). *Etude Abinitio des propriétés structurales,élastiques et électroniques des composés de Zintl*. PhD thesis, Université Ferhat Abbas de Setif.
- [Richard, 2002] Richard, N. (2002). Actinides et terres rares sous pression : Approche pseudopotentiel. Technical Report CEA-R-6003, Commissariat à l’Energie Atomique - France.
- [Rindt and Gaastra-Nedea, 2015] Rindt, C. and Gaastra-Nedea, S. (2015). Luisa f. cabeza. In Cabeza, L. F., editor, *Advances in Thermal Energy Storage Systems*, Wood-

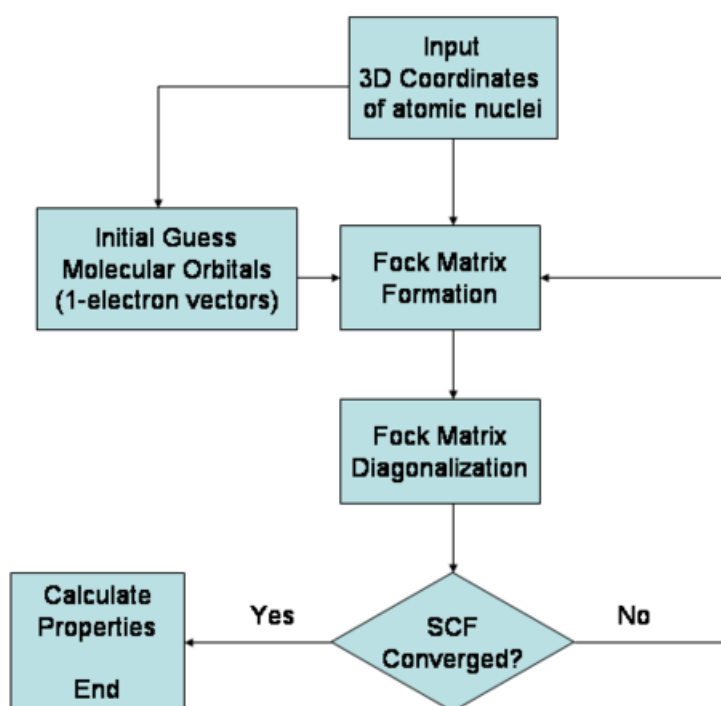
- head Publishing Series in Energy, pages 375–415. Woodhead Publishing. DOI : <https://doi.org/10.1533/9781782420965.3.375>.
- [Rischau et al., 2013] Rischau, C. W., Leridon, B., Fauqué, B., Metayer, V., and van der Beek, C. J. (2013). Doping of Bi_2Te_3 using electron irradiation. *Physical Review B, American Physical Society APS*, 88(20). DOI : [10.1103/physrevb.88.205207](https://doi.org/10.1103/physrevb.88.205207).
- [Sandler, 2018] Sandler, I. (2018). Theoretical investigation of the photodissociation of solvated phenol. Master’s thesis, University of Vienna, Austria.
- [Schmitt, 2015] Schmitt, A. (2015). *Introduction to Superfluidity :Field-theoretical Approach and Applications*. Lecture Notes in Physics. Springer International Publishing.
- [Schurhammer, 2008] Schurhammer, R. (2008). *Simulations par dynamique moléculaire de la solvatation et du comportement interfacial d’espèces hydrophobes*. PhD thesis, l’Université Louis Pasteur de Strasbourg.
- [Squires, 2020] Squires, L. (2020). Quantum mechanics. *Encyclopedia Britannica*.
- [Supraconductivité, sd] Supraconductivité (s.d.). Pairs de cooper : L’union fait la force. <http://www.supraconductivite.fr/fr/index.php?p=supra-explication-cooper>.
- [Thuneberg, 2005] Thuneberg, E. (2005). Superfluidity. In Bassani, F., Liedl, G. L., and Wyder, P., editors, *Encyclopedia of Condensed Matter Physics*, pages 128–133. Elsevier, Oxford. URL : <https://doi.org/10.1016/B0-12-369401-9/00710-5>.
- [Tian et al., 2017] Tian, W., Yu, W., Shi, J., and Wang, Y. (2017). The property, preparation and application of topological insulators : A review. *Materials*, 10(7) :814. DOI : [10.3390/ma10070814](https://doi.org/10.3390/ma10070814).
- [Étienne Du Trémolet de Lacheisserie, 1999] Étienne Du Trémolet de Lacheisserie (1999). *Magnétisme II : matériaux et applications*. EDP Sciences.
- [T.Witting et al., 2019] T.Witting, I., C.Chasapis, T., Ricci, F., Peters, M., A.Heinz, N., Hautier, G., and Snyder, G. (2019). The thermoelectric properties of bismuth telluride. *Advanced Electronic Materials*, 5(6).
- [van der Beek, 2012] van der Beek, K. (2012). Supraconductivité. *Reflets de la Physique. Société Française de Physique*.
- [Wang et al., 2017] Wang, Z., Ye, T., and Mani, R. G. (2017). Magnetotransport response in the 3d topological insulator Bi_2Te_3 with indium superconducting electrodes. *IOP Publishing*, 864 :012040. DOI : [10.1088/1742-6596/864/1/012040](https://doi.org/10.1088/1742-6596/864/1/012040).

- [Zair, 2010] Zair, N. (2010). Calcul des propriétés physiques des nanoparticules de nitrate d'ammonium en utilisant les méthodes ab initio dynamique moléculaire. Master's thesis, Université Hassiba Benbouali Chlef.
- [Zhang et al., 2009] Zhang, H., Liu, C.-X., Qi, X.-L., Dai, X., Fang, Z., and Zhang, S.-C. (2009). Topological insulators in Bi_2Se_3 , Bi_2Te_3 and Sb_2Te_3 with a single Dirac cone on the surface. *Nature Physics*, 5 :438–442. DOI : 10.1038/nphys1270.
- [Zhu et al., 2016] Zhu, J., Zhang, J., and Kong, P. (2016). Superconductivity in topological insulator Sb_2Te_3 induced by pressure. *Scientific Reports*, 3. DOI : 10.1038/srep02016.
- [Zlatar and Gruden, 2020] Zlatar, M. and Gruden, M. (2020). Chapter 2 : Introduction to ligand field theory and computational chemistry. In *Practical Approaches to Biological Inorganic Chemistry*, pages 17–67. Elsevier, second edition. DOI : <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-64225-7.00002-X>.

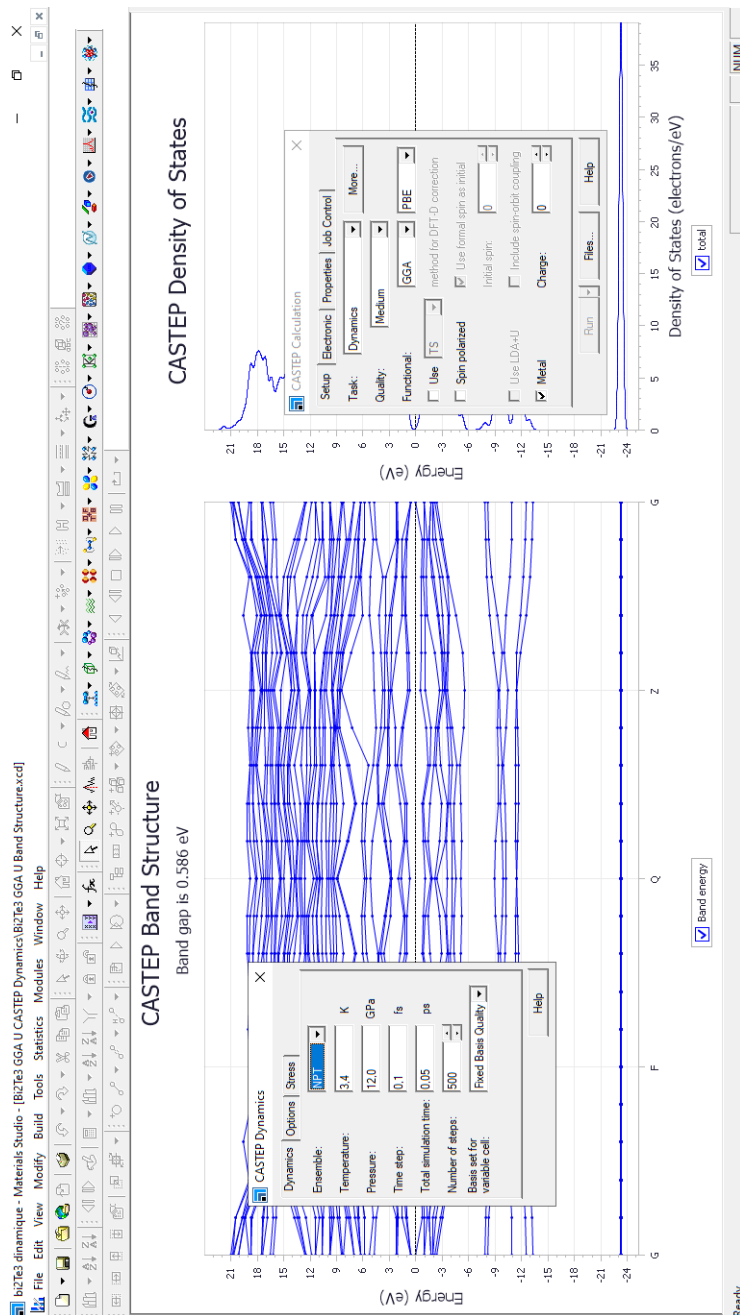
Annexe A. Organigramme illustrant la méthode de la DFT



Annexe B. Organigramme illustrant la méthode de Hartree-Fock



Annexe C. Paramètres de la méthode DM



Annexe D. Fonctions d'onde et extrapolation de densité : méthode DM

Wavefunctions and density extrapolation

The main idea behind the interpolation schemes is to provide a good starting model of the electronic structure for the SCF optimization, after the geometry change. This can be achieved by using the multi-linear extrapolation as proposed by Arias et al. (1992).

The problem with wavefunction interpolation is that wavefunctions may be multiplied by an arbitrary phase factor or ordered in different ways in two contiguous steps. So, before the extrapolation is performed, the two subspaces $\{\Psi_{n,\mathbf{k}}(t)\}$ and $\{\Psi_{n,\mathbf{k}}(t-dt)\}$ are aligned so that $\sum_{n,\mathbf{k}} |\Psi_{n,\mathbf{k}}(t) - \Psi_{n,\mathbf{k}}(t-dt)|$ is minimized.

Then the wavefunctions at the next time step, $t+dt$, can be written as:

Eq. CASTEP 31

$$\Psi_{n,\mathbf{k}}(t + dt) = \Psi_{n,\mathbf{k}}(t) + \alpha [\Psi_{n,\mathbf{k}}(t) - \Psi_{n,\mathbf{k}}(t - dt)] + \beta [\Psi_{n,\mathbf{k}}(t - dt) - \Psi_{n,\mathbf{k}}(t - 2dt)]$$

and similarly for the charge density:

Eq. CASTEP 32

$$\rho(t + dt) = \rho(t) + \alpha [\rho(t) - \rho(t - dt)] + \beta [\rho(t - dt) - \rho(t - 2dt)]$$

The coefficients α and β are calculated by determining the best quadratic extrapolation of the atomic positions. This extrapolation scheme not only speeds up the calculation but also improves conservation of the constant of motion and dramatically reduces the "electronic drag" effect (Payne et al., 1992).

An improvement suggested by Alfe (1999) recognizes the fact that the charge density is mostly determined by the superposition of the atomic charge densities. Therefore one can write:

Eq. CASTEP 33

$$\rho(t) = \rho_{at}(t) + \delta\rho(t)$$

where $\rho(t)$ is the self-consistent charge density at time t , and $\rho_{at}(t)$ is the sum of the atomic charge densities. The charge at time $t+dt$ is simply extrapolated as:

Eq. CASTEP 34

$$\rho(t + dt) = \rho_{at}(t + dt) + \delta\rho(t + dt)$$

where the change of $\delta\rho$ is given by:

Eq. CASTEP 35

$$\delta\rho(t + dt) = \delta\rho(t) + \alpha [\delta\rho(t) - \delta\rho(t - dt)] + \beta [\delta\rho(t - dt) - \delta\rho(t - 2dt)]$$

Abstract

Topological insulators (TI) are a new class of narrow bandgap semiconductor materials characterized by the presence of strong spin-orbit interactions (SOC). The family formed by Bi_2Te_3 , Bi_2Se_3 , and Sb_2Te_3 is one of the most studied due to the simplicity of their surface states and their excellent thermoelectric properties. In this thesis we have explored the electronic structure in volume and the surfaces of the binary phases Bi_2Se_3 , Bi_2Te_3 and Sb_2Te_3 . Using the DFT method through CASTEP, we were able to confirm the existence of simple and robust surface states made up of a single Dirac cone at the point Γ . In addition, we predicted that Bi_2Se_3 exhibits a topologically non-trivial energy deviation of 0.3 eV, which is greater than the energy scale of ambient temperature.

Keywords : Bismuth selenide Bi_2Se_3 ; Bismuth telluride Bi_2Te_3 ; Antimony telluride Sb_2Te_3 ; Topological insulator (TI); Gap; Superconductor; Critical temperature (T_c).

ملخص

العوازل الطوبولوجية هي فئة جديدة من مواد أشباه الموصلات ذات فجوة الحزمة الضيقة التي تتميز بوجود تفاعلات تدور في مدار قوي SOC. العائلة المشكّلة بواسطة Bi_2Te_3 , Sb_2Te_3 , Bi_2Se_3 هي واحدة من أكثر العائلات التي تمت دراستها نظرا لبساطة حالاتها السطحية وخصائصها الكهرو حرارية الممتازة. في هذه المذكرة، قمنا بدراسة البنية الإلكترونية في الحجم وأسطح الطور الثنائي للمركبات: Sb_2Te_3 , Bi_2Te_3 , Bi_2Se_3 باستخدام طريقة DFT. من خلال CASTEP، تمكنا من تأكيد وجود حالات سطحية، بسيطة وقوية تتكون من مخروط Dirac واحد عند النقطة Γ ، بالإضافة إلى ذلك توقعنا أن يظهر Bi_2Se_3 انحرافا طوبولوجيا للطاقة بمقدار: 0.3eV وهو أعلى من مقياس الطاقة لدرجة الحرارة المحيطة.

كلمات مفتاحية: سيلينيوم البيزموت Bi_2Se_3 ; تيلوريد البيزموت Bi_2Te_3 ; أنتيمون تيلوريد Sb_2Te_3 ؛

عازل طوبولوجي؛ فجوة؛ موصل فائق؛ درجة الحرارة الحرجة.

Résumé

Les isolants topologiques (IT) sont une nouvelle classe de matériaux semi-conducteurs à bande interdite étroite caractérisée par la présence de fortes interactions spin-orbite (SOC). La famille formée par Bi_2Te_3 , Bi_2Se_3 , et Sb_2Te_3 est l'une des plus étudiées en raison de la simplicité de leurs états de surface et leurs excellentes propriétés thermoélectriques. Dans ce mémoire nous avons exploré la structure électronique en volume et des surfaces des phases binaires Bi_2Se_3 , Bi_2Te_3 et Sb_2Te_3 . En utilisant la méthode DFT par le biais de CASTEP, nous avons pu confirmer l'existence des états de surface simples et robustes constitués d'un seul cône de Dirac au point Γ . De plus, nous avons prédit que Bi_2Se_3 présente un écart énergétique non trivial topologiquement de 0,3 eV, ce qui est supérieur à l'échelle d'énergie de la température ambiante.

Mots-clés : Sélénure de bismuth Bi_2Se_3 ; Tellure de bismuth Bi_2Te_3 ; Tellure d'antimoine Sb_2Te_3 ; Isolant topologique (IT); Gap; Supraconducteur; Température critique (T_c).