

N° d'ordre :

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



UNIVERSITE DJILLALI LIABES  
FACULTE DES SCIENCES EXACTES  
SIDI BEL ABBES

# Thèse de Doctorat

Présentée par

Mme ZINE EL KELMA Rachida

*Spécialité: Physique*

*Option: Nanosciences des Matériaux*

*Intitulé*

**Étude *ab-initio* du ferromagnétisme dans les alliages  
à base de Fe pour l'électronique de spin**

Soutenu le.....2016 devant le jury composé de :

**Président :** AMERI Mohammed Professeur, U. SBA

**Examineurs:** BENTATA Samir Professeur, U. Mostaganem  
FERHAT Mohammed Professeur, USTO  
BOUADJEMI Bouabdellah MCA, U. Mostaganem  
ABBAR Boucif Professeur, U. SBA

**Encadreur :** BOUHAFS Bachir Professeur, U. SBA

Année universitaire 2015-2016

# Dédicace

*A cœur vaillant rien d'impossible  
A conscience tranquille tout est accessible  
Quand il y a la soif d'apprendre  
Tout vient à point à qui sait attendre  
Quand il y a le souci de réaliser un destin  
Tout devient facile pour arriver à nos fins  
Malgré les obstacles qui s'opposent  
En dépit des difficultés qui s'interposent  
Les études sont avant tout  
Notre unique et seul atout  
Ils représentent la lumière de notre existence  
Espérant des lendemains épiques  
Un avenir glorieux et magique  
Souhaitant que le fruit de nos efforts fournis  
Jour et nuit, nous mènera vers le bonheur fleuri*

Je dédie cette  
Thèse



### *A la mémoire de mon cher Père Bouhadjar*

*Aucune dédicace ne saurait exprimer l'amour, l'estime, le dévouement et le respect que j'ai toujours eu pour vous. Rien au monde ne vaut les efforts fournis jour et nuit pour mon éducation et mon bien être. Ce travail est le fruit de tes sacrifices que tu as consentis pour mon éducation et ma formation. J'espère que du monde qui est sien maintenant, il apprécie cet humble geste comme preuve de reconnaissance de la part d'une fille qui a toujours prié pour le salut de son âme. Puisse Dieu, le tout puissant, l'avoir en sa sainte miséricorde !*

### *A ma très chère mère*

*Affable, honorable, aimable : Tu représentes pour moi le symbole de la bonté par excellence, la source de tendresse et l'exemple du dévouement qui n'a pas cessé de m'encourager et de prier pour moi. Ta prière et ta bénédiction m'ont été d'un grand secours pour mener à bien mes études. Aucune dédicace ne saurait être assez éloquente pour exprimer ce que tu mérites pour tous les sacrifices que tu n'as cessé de me donner depuis ma naissance, durant mon enfance et même à l'âge adulte. Je te dédie ce travail en témoignage de mon profond amour. Puisse Dieu, le tout puissant, te préserver et t'accorder santé, longue vie et bonheur.*

### *A mon très cher mari Abdelkader*

*Mon cher mari est comme un père pour moi, les mots ne suffisent guère pour exprimer l'attachement, l'amour et l'affection que je porte pour vous. Quand je t'ai connu, j'ai trouvé l'homme de ma vie, mon âme sœur et la lumière de mon chemin. Ma vie à tes côtés est remplie de belles surprises. Tes sacrifices, ton soutien moral et matériel, ta gentillesse sans égal, ton profond attachement m'ont permis de réussir mes études. Sans ton aide, tes conseils et tes encouragements ce travail n'aurait j'aurais vu le jour. Que dieu réunisse nos chemins pour un long commun serein et que ce travail soit témoignage de ma reconnaissance et de mon amour sincère et fidèle.*

### *A mon très cher bébé Bouhadjar Abdel ali*

*Je te souhaite un avenir plein de joie, de bonheur, de réussite et de sérénité.*

*Je t'exprime à travers ce travail mes sentiments de fraternité et d'amour.*

### *A ma chère belle mère*

*Vous m'avez accueilli à bras ouverts dans votre famille. En témoignage de l'attachement, de l'amour et de l'affection que je porte pour vous. Je vous dédie ce travail avec tous mes vœux de bonheur, de santé. Puisse Dieu, le tout puissant, te préserver et t'accorder santé, longue vie et bonheur.*

### *A mes chers frères*

*Vous êtes dépensés pour moi sans compter. En reconnaissance de tous les sacrifices consentis par tous et chacun pour me permettre d'atteindre cette étape de ma vie. Avec toute ma tendresse*

### *A mes belles sœurs*

*Amaria, Dalila, Yamna et Halima*

*Merci de m'avoir accueilli parmi vous.*

*Puisse ce travail témoigner de ma profonde affection et de ma sincère estime.*

### *A mes proches et collègues*

*M.Samir, H.wahbie, mes deux chère hedjine « **Rahmouna et Marwa** » son oublie M.Faiza, rababe et son fiancé Mehdi, M.souad, B.nawel, H.wassila, S.omar. Je ne peux trouver les mots justes et sincères pour vous exprimer mon affection et mes pensées, vous êtes pour moi des frères, soeurs et des amis sur qui je peux compter. En témoignage de l'amitié qui nous uni et des souvenirs de tous les moments que nous avons passé ensemble, je vous dédie ce travail et je vous souhaite une vie pleine de santé et de bonheur.*

*Ces remerciement serais incomplets si je n'en adressais pas à «mes chère anges «**Zohra Beynassan et Zineb Rabab** ». Meilleurs vœux de succès dans vos études.*

*A tous les membres de ma famille, petits et grands Veuillez trouver dans ce modeste travail l'expression de mon affection*



# Remerciements

Je remercie le bon dieu de m'avoir donné la force et le courage nécessaire afin d'accomplir mes études.

Ce travail de recherche a été effectué au Laboratoire de Modélisation et Simulation en Sciences des Matériaux (LMSSM). Je tiens ici à rendre hommage au Professeur BOUHAFS Bachir, au-delà de son œuvre, a su offrir aux générations suivantes un cadre très privilégié pour s'épanouir dans la Recherche.

*Mes remerciements les plus profonds vont à mon directeur de thèse Mr BOUHAFS Bachir Professeur à l'Université de Sidi Bel-Abbès, qui m'a suivi tout au long de ce travail, la confiance qu'il m'a accordée, sa disponibilité, son aide et surtout sa compréhension. Ainsi il m'a toujours encouragé et précieusement conseillé. Je souhaite tout d'abord lui exprimer ma profonde gratitude.*

*Je tiens également à exprimer mes remerciements à Mr AMERI Mohammed, Professeur à l'Université de Sidi Bel-Abbès, de bien vouloir me faire l'honneur d'examiner et de présider le jury de cette thèse.*

*Je voudrais aussi remercier chaleureusement, le professeur ABBAR Boucif à l'Université de Sidi Bel-Abbès, le professeur FERHAT Mohamed à l'Université d'Oran, le professeur BENTATA Samir et le docteur BOUADJEMI Bouabdellah à l'Université de Mostaganem d'avoir accepté de participer à ce jury.*

*Je tiens également à exprimer mes remerciements aux membres du laboratoire de Modélisation et Simulation en Sciences des Matériaux (LMSSM) de l'université de Sidi Bel Abbés ainsi qu'à tous mes enseignants.*

*Ensuite je tiens à remercier tous ceux qui d'une façon ou d'une autre ont contribué à la réalisation de ce travail.*

# Abstract

## First part

First principles calculations, by means of the full-potential linearized augmented plane wave (FP-LAPW) method within the local spin density approximation (LSDA+U), were carried out for the structural, electronic and magnetic properties of the compounds  $\text{FeP}_2$ ,  $\text{FeAs}_2$  and  $\text{FeSb}_2$  in marcasite and  $\text{CuAl}_2$  structures. Our LSDA+U calculation shows that the first two compounds are indirect-gap semiconductors with an antiferromagnetic spin ordering, while for the third one it predicts a small hole-pocket at the R point with high metallicity and ferromagnetic ordering.

## Second part

We report structural parameters, magnetic ordering, and the electronic structure of the tetragonal and orthorhombic ternary iron arsenide compound; precisely  $\text{BaFe}_2\text{As}_2$ . Ab initio calculations are performed by means of the density functional theory (DFT) and the full-potential linearized augmented plane waves plus local orbitals method for both spin states. The local spin density (LSDA+U) and the generalized gradient (GGA-PBE+U) approximations are used to treat the exchange and correlation potentials. The results mainly show that orthorhombic  $\text{BaFe}_2\text{As}_2$  compound has an antiferromagnetic spin ordering. Both spin up and spin down polarizations are considered to investigate the band structure, density of states and electron charge density. High density of states population at the Fermi level reveals the metallic character of this material. The magnetism property arises essentially from the  $3d$  orbital of iron atom.

# Résumé

## Première Partie

Le calcul de la structure électronique et magnétique basés sur la théorie de la fonctionnelle de densité avec l'approximation de la densité locale de spin plus la correction Hubbard- $U$  (LSDA+ $U$ ) pour les composé  $\text{FeP}_2$ ,  $\text{FeAs}_2$  et  $\text{FeSb}_2$  dans les deux phase marcassite et  $\text{CuAl}_2$ . Les résultats montrent que les deux premiers composés sont des semi-conducteurs à gap indirect et avec un ordre de spin antiferromagnétique. tandis que pour le troisième avec une haute métallicité et l'ordre ferromagnétique.

## Deuxième Partie

En utilisant la méthode FP-LAPW, nous avons étudié la structure électronique du  $BaFe_2As_2$  dans la structure tétragonale et orthorhombique dans l'état non-magnétique et ferromagnétique, et aussi dans l'état antiferromagnétique pour la phase orthorhombique. L'énergie d'échange et corrélation a été traité en utilisant l'approximation de la densité local de spin (LSDA+U) et l'approximation de gradient généralisé (GGA-PBE+U)

Les résultats montrent que le composé  $BaFe_2As_2$  dans la phase orthorhombique a un ordre de spin antiferromagnétique. Les deux polarisations de spin up et de spin bas sont considérés pour étudier les structures de bande, densité d'états et densité de charge. La Haute population de la densité d'états au niveau de Fermi révèle le caractère métallique de ce matériau. La propriété magnétisme provient essentiellement des états 3d de l'atome de Fer.

**Mots clés;** Ferro-pnictides; LSDA+U; GGA+U; Spin-polarization; Electronic structure; Ferromagnetism.

# ملخص

## الجزء الاول

حساب التركيب الإلكتروني ومغناطيسي على أساس نظرية التقريب الكثافة الوظيفية مع كثافة تدور المحلية خلال هوبارد U للتصحيح CuAl. وأظهرت النتائج أن المركبين الأول و  $FeSb_2$  في مرحلتي MARCASITE و  $FeAs_2$  و  $FeP_2$  مركبات (2) LSDA+U) الثاني هي أشباه الموصلات مع فجوة غير مباشرة وترتيب مضاد الانجذاب المغناطيسي. في حين أن الثالث مع حالة حديدية عالية وترتيب مغناطيسي.

## الجزء الثاني

في هيكل رباعي الزوايا ومعين متعامد المحاور في  $BaFe_2As_2$ ، قمنا بدراسة التركيب الإلكتروني باستخدام طريقة LAPW-FP حالة غير مغناطيسية وبالمغناطيسية وأيضا في حالة مضاد الانجذاب المغناطيسي للمرحلة معيني متعامد المحاور. كان يعالج تبادل الطاقة. وأظهرت النتائج أن المركب GGA-MBG+U وتقريب التدرج المعمم LSDA+U وارتباط استخدام تقريب الكثافة تدور المحلية في المرحلة معيني متعامد المحاور لديه أجل تدور مضاد الانجذاب المغناطيسي. تدور تعتبر الاستقطاب اثنين من تدور  $BaFe_2As_2$  صعودا وهبوطا لدراسة الهياكل الفرقة، وكثافة الحالات وكثافة الشحنة. الكثافة السكانية العالية من حالات على مستوى فيرمي تكشف للذرة الحديد 3d الطابع المعدن، من هذه المواد الخاصة المغناطيسية تأتي، معظمها من حالة

# Sommaire

<b>Chapitre I : introduction .....</b>	<b>1</b>
<b>Chapitre II : Méthodes et concepts.....</b>	<b>6</b>
II. La théorie de la fonctionnelle de densité .....	7
II.1 Introduction .....	7
II.1.1 L'approximation de Born-Oppenheimer .....	7
II.1.2 L'approximation de Hartree .....	7
II.1.3 L'approximation de Hartree-Fock .....	7
II. 2 La Theorie de la fonctionnelle de densité (DFT) .....	8
II. 3 La méthode des ondes planes augmentées avec linéarisation et potentiel total .....	8
<b>Chapitre III : Résultats et interprétation .....</b>	<b>10</b>
III.1 Introduction .....	11
III.2 Détails de calcul .....	14
<b>Partie I : Les binaires.....</b>	<b>18</b>
III.I.1. Les propriétés structurales.....	18
III. I. 2. La structure de bande électronique des composés TX <sub>2</sub> .....	28
III. I.2.1. La structure de bande des composés TX <sub>2</sub> dans la phase marcassite et CuAl <sub>2</sub> ...	31
III.I.3. Les densités d'états .....	44
III.1.4. Les densités de charges .....	52
III.II.3 Le moment magnétique .....	59
<b>Partie II : L'alliage ternaire .....</b>	<b>60</b>
IV.II.1. Les propriétés structurales .....	60
IV.II.2 les propriétés électroniques .....	66
IV.II.2.1. La structure de bande .....	66
IV.II.2. 2. La densité d'états .....	69
IV.II.2.3. La densité de charge .....	73
IV.II.3 Le moment magnétique .....	75
<b>Conclusion .....</b>	<b>77</b>
<b>Références .....</b>	<b>80</b>

# Liste des figures

III.1 : Les différentes structures cristallines utilisées dans notre calcul (a) La phase Marcassite, (b) La phase $\text{CuAl}_2$ , dans l'état ferromagnétique .....	12
III.2 : Les différentes structures cristallines utilisées dans notre calcul pour le $\text{BaFe}_2\text{As}_2$ : (a) La phase tetragonale, (b) La phase orthorombique dans l'état ferromagnétique .....	13
III.3 : les six configurations magnétiques considérées pour la structure orthorhombique (a):AFM1, (b):AFM2, (c):AFM3, (d):AFM4, (e):AFM5, (f):AFM6.....	17
III.4: La configuration magnétique considérée pour la structure marcassite (AFM2). .....	17
III.I.1: Calcul non-magnétique (NM) de l'énergie totale en fonction du volume du $\text{FeAs}_2$ dans les deux structures marcassite et $\text{CuAl}_2$ .....	19
III.I.2: Calcul non-magnétique (NM) de l'énergie totale en fonction du volume du $\text{FeP}_2$ dans les deux structures, marcassite et $\text{CuAl}_2$ .....	20
III.I.3: Calcul non-magnétique (NM) de l'énergie totale en fonction du volume du $\text{FeSb}_2$ dans les deux structures, marcassite et $\text{CuAl}_2$ .....	21
III.I.4: Calcul non magnétique (NM), ferromagnétique (FM) et antiferromagnétique (AFM) de l'énergie totale en fonction du volume du $\text{FeAs}_2$ dans la phase marcassite. (a) : LSDA, (b) : LSDA+U. ....	23
III.I.5: Calcul non magnétique (NM), ferromagnétique (FM) de l'énergie totale en fonction du volume du $\text{FeAs}_2$ dans la phase $\text{CuAl}_2$ .....	23
III.I.6: Calcul non magnétique (NM), ferromagnétique (FM) et antiferromagnétique (AFM) de l'énergie totale en fonction du volume du $\text{FeP}_2$ dans la phase marcassite. (a) : LSDA, (b) : LSDA+U. ....	24
III.I.7: Calcul non magnétique (NM), ferromagnétique (FM) de l'énergie totale en fonction du volume du $\text{FeP}_2$ dans la phase $\text{CuAl}_2$ . ....	24
III.I.8: Calcul non magnétique (NM), ferromagnétique (FM) et antiferromagnétique (AFM) de l'énergie totale en fonction du volume du $\text{FeSb}_2$ dans la phase marcassite. (a) : LSDA, (b) : LSDA+U. ....	25
III.I.9: Calcul non magnétique (NM), ferromagnétique (FM) de l'énergie totale en fonction du volume du $\text{FeSb}_2$ dans la phase $\text{CuAl}_2$ . ....	25

III.I.10: Diagrammes de bandes d'énergie pour (a) un métal, (b) semi-conducteur, (c) semi-métal et (d) demi-métal. (X. L. Wang (2008), Réf. [1]).	28
III.I.11: La zone de Brillouin (BZ) de la structure $Pn\bar{m}$ (ci-dessus) et $CuAl_2$ (ci-dessous).	30
III.I.12: Calcul ferromagnétique (FM) de la structure de bande du $FeAs_2$ dans la structure marcassite en utilisant LSDA (a) spin up, et (b) spin down. La ligne horizontale montre l'énergie de Fermi.	34
III.I.13: Calcul ferromagnétique (FM) de la structure de bande du $FeAs_2$ dans la structure marcassite en utilisant LSDA+ $U$ ; (a) spin up, et (b) spin down. La ligne horizontale montre l'énergie de Fermi	34
III.I.14: Calcul antiferromagnétique de la structure de bande du $FeAs_2$ dans la structure marcassite en utilisant LSDA (a) spin up, et (b) spin down. La ligne horizontale montre l'énergie de Fermi	35
III.I.15: Calcul antiferromagnétique de la structure de bande du $FeAs_2$ dans la structure marcassite en utilisant LSDA+ $U$ (a) spin up, et (b) spin down. La ligne horizontale montre l'énergie de Fermi.	35
III.I.16: Calcul ferromagnétique (FM) de la structure de bande du $FeP_2$ dans la structure marcassite en utilisant LSDA (a) spin up, et (b) spin down. La ligne horizontale montre l'énergie de Fermi.	36
III.I.17: Calcul ferromagnétique (FM) de la structure de bande du $FeP_2$ dans la structure marcassite en utilisant LSDA+ $U$ (a) spin up, et (b) spin down. La ligne horizontale montre l'énergie de Fermi	36
III.I.18: Calcul antiferromagnétique de la structure de bande du $FeP_2$ dans la structure marcassite en utilisant LSDA (a) spin up, et (b) spin down. La ligne horizontale montre l'énergie de Fermi.	37
III.I.19: Calcul antiferromagnétique de la structure de bande du $FeP_2$ dans la structure marcassite en utilisant LSDA+ $U$ (a) spin up, et (b) spin down. La ligne horizontale montre l'énergie de Fermi.	37
III.I.20: Calcul ferromagnétique (FM) de la structure de bande du $FeSb_2$ dans la structure marcassite en utilisant LSDA (a) spin up, et (b) spin down. La ligne horizontale montre l'énergie de Fermi.	38
III.I.21: Calcul ferromagnétique (FM) de la structure de bande du $FeSb_2$ dans la structure marcassite en utilisant LSDA+ $U$ (a) spin up, et (b) spin down. La ligne horizontale montre l'énergie de Fermi.	38

III.I.22: Calcul antiferromagnétique de la structure de bande du FeSb <sub>2</sub> dans la structure marcassite en utilisant LSDA (a) spin up, et (b) spin down. La ligne horizontale montre l'énergie de Fermi.....	39
III.I.23: Calcul antiferromagnétique de la structure de bande du FeSb <sub>2</sub> dans la structure marcassite en utilisant LSDA+ <i>U</i> (a) spin up, et (b) spin down. La ligne horizontale montre l'énergie de Fermi. ....	39
III.I.24 : Calcul non magnétique (NM) de la structure de bande du FeAs <sub>2</sub> dans la structure CuAl <sub>2</sub> en utilisant LDA. La ligne horizontale montre l'énergie de Fermi. ....	41
III.I.25: Calcul ferromagnétique (FM) de la structure de bande du FeAs <sub>2</sub> dans la structure CuAl <sub>2</sub> en utilisant LSDA (a) spin up, et (b) spin down. La ligne horizontale montre l'énergie de Fermi. ....	41
III.I.26: Calcul non magnétique (NM) de la structure de bande du FeP <sub>2</sub> dans la structure CuAl <sub>2</sub> en utilisant LDA. La ligne horizontale montre l'énergie de Fermi. ....	42
III.I.27: Calcul ferromagnétique (FM) de la structure de bande du FeP <sub>2</sub> dans la structure CuAl <sub>2</sub> en utilisant LSDA (a) spin up, et (b) spin down. La ligne horizontale montre l'énergie de Fermi. ....	42
III.I.28: Calcul non magnétique (NM) de la structure de bande du FeSb <sub>2</sub> dans la structure CuAl <sub>2</sub> en utilisant LDA. La ligne horizontale montre l'énergie de Fermi. ....	43
III.I.29: Calcul ferromagnétique (FM) de la structure de bande du FeSb <sub>2</sub> dans la structure CuAl <sub>2</sub> en utilisant LSDA (a) spin up, et (b) spin down. La ligne horizontale montre l'énergie de Fermi ....	43
III.I.30: Calcul spin-polarisé de la densité d'états totale et partielle du FeAs <sub>2</sub> dans la structure marcassite en utilisant (a) LSDA et (b) LSDA+ <i>U</i> . ....	45
III.I.31: Calcul antiferromagnétique de la densité d'états totale et partielle du FeAs <sub>2</sub> dans la structure marcassite en utilisant (a) LSDA et (b) LSDA+ <i>U</i> . ....	45
III.I.32: Calcul spin-polarisé de la densité d'états totale et partielle du FeP <sub>2</sub> dans la structure marcassite en utilisant (a) LSDA et (b) LSDA+ <i>U</i> . ....	46
III.I.33: Calcul antiferromagnétique de la densité d'états totale et partielle du FeP <sub>2</sub> dans la structure marcassite en utilisant (a) LSDA et (b) LSDA+ <i>U</i> . ....	46
III.I.34 : Calcul spin-polarisé de la densité d'états totale et partielle du FeSb <sub>2</sub> dans la structure marcassite en utilisant (a) LSDA et (b) LSDA+ <i>U</i> . ....	47
III. I. 35 : Calcul antiferromagnétique de la densité d'états totale et partielle du FeSb <sub>2</sub> dans la structure marcassite en utilisant (a) LSDA et (b) LSDA+ <i>U</i> . ....	47

III. I. 36 : Calcul de la densité d'états totale et partielle du FeAs <sub>2</sub> dans la structure CuAl <sub>2</sub> en utilisant (a) LDA et (b) LSDA. ....	49
III. I. 37 : Calcul de la densité d'états totale et partielle du FeP <sub>2</sub> dans la structure CuAl <sub>2</sub> en utilisant (a) LDA et (b) LSDA. ....	50
III. I. 38 : Calcul de la densité d'états totale et partielle du FeSb <sub>2</sub> dans la structure CuAl <sub>2</sub> en utilisant (a) LDA et (b) LSDA. ....	51
III.1.39 : La densité de charge dans l'état ferromagnétique (a) spin haut et (b) spin bas, du FeAs <sub>2</sub> calculée par LSDA dans le plan (110) de la structure orthorhombique. ....	53
III.1.40 : La densité de charge dans l'état ferromagnétique (a) spin haut et (b) spin bas, du FeAs <sub>2</sub> calculée par LSDA+U dans le plan (110) de la structure orthorhombique. ....	53
III.1.41 : La densité de charge dans l'état antiferromagnétique (a) spin haut et (b) spin bas, du FeAs <sub>2</sub> calculée par LSDA dans le plan (110) de la structure orthorhombique. ....	54
III.1.42 : La densité de charge dans l'état antiferromagnétique (a) spin haut et (b) spin bas, du FeAs <sub>2</sub> calculée par LSDA+U dans le plan (110) de la structure orthorhombique. ....	54
III.1.43 : La densité de charge dans l'état ferromagnétique (a) spin haut et (b) spin bas, du FeP <sub>2</sub> calculée par LSDA dans le plan (110) de la structure orthorhombique ....	55
III.1.44 : La densité de charge dans l'état ferromagnétique (a) spin haut et (b) spin bas, du FeP <sub>2</sub> calculée par LSDA+U dans le plan (110) de la structure orthorhombique ....	55
III.1.45 : La densité de charge dans l'état antiferromagnétique (a) spin haut et (b) spin bas, du FeP <sub>2</sub> calculée par LSDA dans le plan (110) de la structure orthorhombique ....	56
III.1.46 : La densité de charge dans l'état antiferromagnétique (a) spin haut et (b) spin bas, du FeP <sub>2</sub> calculée par LSDA+U dans le plan (110) de la structure orthorhombique ....	56
III.1.47 : La densité de charge dans l'état ferromagnétique (a) spin haut et (b) spin bas, du FeSb <sub>2</sub> calculée par LSDA dans le plan (110) de la structure orthorhombique ....	57
III.1.48 : La densité de charge dans l'état ferromagnétique (a) spin haut et (b) spin bas, du FeSb <sub>2</sub> calculée par LSDA+U dans le plan (110) de la structure orthorhombique.....	57
III.1.49 : La densité de charge dans l'état antiferromagnétique (a) spin haut et (b) spin bas, du FeSb <sub>2</sub> calculée par LSDA dans le plan (110) de la structure orthorhombique ....	58
III.1.50 : La densité de charge dans l'état antiferromagnétique (a) spin haut et (b) spin bas, du FeSb <sub>2</sub> calculée par LSDA+U dans le plan (110) de la structure orthorhombique ....	58
III.II.1 : La variation de l'énergie totale en fonction du volume pour le BaFe <sub>2</sub> As <sub>2</sub> , dans la structure tétragonale, (a) dans l'état non magnétique et ferromagnétique en utilisant l'approximation LDA et LSDA. (b) l'état non-magnétique et ferromagnétique en utilisant la GGA-PBE.....	62



III.II.2 : La variation de l'énergie totale en fonction du volume pour les états ferromagnétique FM et antiferromagnétique AFM, en utilisant les deux approximations LSDA (a) et GGA-PBE (b) .....	64
III.II.3 : Structure de bande avec le caractère $d$ de l'atome de fer du BaFe <sub>2</sub> As <sub>2</sub> tétragonale FM calculée par la LSDA .....	67
III.II.4: Structure de bande avec le caractère $d$ de l'atome de fer du BaFe <sub>2</sub> As <sub>2</sub> orthorombique AFM calculée par la LSDA.....	68
III.II.5: Les densités d'états totales et partielles du BaFe <sub>2</sub> As <sub>2</sub> tétragonale NM (LDA) .....	70
III.II.6 : Les densités d'états totales et partielles du BaFe <sub>2</sub> As <sub>2</sub> tétragonale FM calculées par (a) la LSDA et (b) GGA-PBE.....	71
III.II.8: Les densités d'états totales et partielles du BaFe <sub>2</sub> As <sub>2</sub> orthorhombique AFM2 calculées par (a) LSDA+ $U$ et AFM4 (b) GGA-PBE .....	72
III.II.9 : La densité de charge du BaFe <sub>2</sub> As <sub>2</sub> orthorhombique AFM2 (a) et AFM2 (b) dans le plan (110) calculé par la LSDA+ $U$ .....	74

# Liste des tableaux

III. 1: Le groupe spatial et les coordonnées Wyckoff des différentes structures cristallines utilisées dans notre calcul.....	12
III. 2 : Les configurations électroniques et les paramètres physiques des éléments. ....	16
III.I.1: Les paramètres du réseau de l'équilibre, paramètre interne ( $x, y$ ), les longueurs de liaison, modules de compressibilité ( $\mathbf{B}$ ) et leur dérivées ( $\mathbf{B}'$ ) pour le FeAs <sub>2</sub> dans la structure Marcassite et CuAl <sub>2</sub> dans l'état non magnétique, ferromagnétique et antiferromagnétique. ....	26
III.I.2: Les paramètres du réseau de l'équilibre, paramètre interne ( $x, y$ ), les longueurs de liaison, modules de compressibilité ( $\mathbf{B}$ ) et leur dérivées ( $\mathbf{B}'$ ) pour le FeP <sub>2</sub> dans la structure Marcassite et CuAl <sub>2</sub> dans l'état non magnétique, ferromagnétique et antiferromagnétique. ....	26
III.I.3: Les paramètres du réseau de l'équilibre, paramètre interne ( $x, y$ ), les longueurs de liaison, modules de compressibilité ( $\mathbf{B}$ ) et leur dérivées ( $\mathbf{B}'$ ) pour le FeSb <sub>2</sub> dans la structure Marcassite et CuAl <sub>2</sub> dans l'état non magnétique, ferromagnétique et antiferromagnétique. ....	27
III.I.4 : Les énergies de gap ( $E_g$ (eV)) calculées pour le FeAs <sub>2</sub> et FeP <sub>2</sub> dans la structure marcassite. ....	32
III.II.1: Les paramètres du réseau de l'équilibre, paramètre interne ( $z_{As}$ ), longueurs de liaison, modules de compressibilité ( $\mathbf{B}$ ) et leur dérivées ( $\mathbf{B}'$ ) pour le BaFe <sub>2</sub> As <sub>2</sub> dans la structure tétragonale dans l'état non magnétique et ferromagnétique.....	62
III.II.2 : Les paramètres du réseau de l'équilibre, paramètre interne ( $z_{As}$ ), longueurs de liaison, modules de compressibilité ( $\mathbf{B}$ ) et leur dérivées ( $\mathbf{B}'$ ) pour le BaFe <sub>2</sub> As <sub>2</sub> dans la structure orthorhombique dans l'état non magnétique, ferromagnétique et antiferromagnétique. ....	65

# Chapitre I :

Introduction générale

Les sciences Physiques tentent de comprendre, par l'expérimentation et par le développement de concepts et de théories, les phénomènes naturels de l'univers. Elles correspondent à l'étude des propriétés fondamentales de la matière, de l'énergie, de l'espace et du temps, et qui visent à expliquer l'ensemble des lois qui les régissent. OÙ la physique des matériaux une option de ces sciences, qui représente un rôle très important dans les applications technologiques modernes, et ce rôle ne fera que progresser dans beaucoup de domaines entre autre « **le magnétisme** », qui actuellement se présente dans la recherche scientifique un axe fort historique en constant renouvellement, en particulier avec l'émergence de l'électronique de spin ; c'est aujourd'hui un domaine particulièrement actif dans la physique de la matière condensée.

L'année 1988 présente la naissance de l'électronique de spin, par les équipes d'Albert Fert en France [2] et de Peter Grunberg en Allemagne [3], et pour laquelle le prix Nobel de Physique 2007 leur a été attribué. La notion de la spintronique est de placer des matériaux Ferromagnétiques sur le trajet des électrons et d'utiliser l'influence du spin sur la mobilité des électrons dans ces matériaux. Cette influence, d'abord suggérée par Mott en 1936 a été ensuite démontrée expérimentalement et décrite théoriquement à la fin des années 60 [4].

Dans les matériaux ferromagnétiques comme le fer, les bandes  $d$ , des électrons « up » et des électrons « down », sont dissymétriques, c'est-à-dire que les densités d'états électroniques pour les deux directions de spin sont différentes, on parle alors de spin majoritaires et spin minoritaires. Cela implique qu'un électron traversant un matériau ferromagnétique aura une probabilité de diffusion différente suivant son état de spin, s'exprimant par une différence de résistivité électrique des spins (spin up et spin down). Ainsi, un courant électrique, passant à travers un matériau ferromagnétique, perçoit sa quantité d'électrons avec spin up et spin down modifiée : on dit que le courant est polarisé en spin. Cet effet est à la base des phénomènes de Magnéto-Résistance Géante (GMR) et de Magnéto-Résistance Tunnel (TMR).

Le spin apparaît ordinairement à travers sa manifestation macroscopique, l'aimantation d'un matériau magnétique, utilisée pour stocker de l'information. Cette «électronique de spin» ou «spintronique» évolue vers les nano dispositifs hybrides associant semi-conducteurs et ferromagnétiques, et promet des applications à l'enregistrement, l'électronique, l'optoélectronique et l'information quantique. Récemment, l'électronique de spin est à la recherche de nouveaux matériaux permettant de répondre à un certain nombre d'applications technologiques qui conditionnent la réalisation de nouveaux dispositifs. Parmi ces matériaux, les matériaux supraconducteur qui désormais l'objet de nombreuses études scientifiques.

C'était dans les années 1911, que Kamerlingh Onnes un Physicien hollandais découvre le phénomène de la supraconductivité dont il est le leader. Père fondateur de liquéfaction de l'hélium, et par ces travaux expérimentales de mesure la résistivité des métaux dont il a révélé que chez le métal mercure refroidi à une température environ 4.2 K, perd sa résistivité électrique subitement, et subit une transition de phase vers un nouvel état de la matière qui l'a désigné par la supraconductivité. Les années 1950 [5, 6], ce voie étudier et expliquer ce phénomène de supraconductivité théoriquement par l'élaboration de la théorie standard (BCS) par Bardeen, Cooper et Schrieffer, basé sur la formation des paires d'électrons appelées (paires de Cooper), caractérisé par une liaison énergétique, le gap supraconducteur. Bednorz et Muler avec leur travaux au milieu des années 1980, ont révélés qu'une céramique à base de La-Ba-Cu-O en dessous d'une température critique ( $T_c$ ) élevée de 35 K [7] devenait supraconductrice, d'où des découvertes sur d'autres oxydes supraconducteurs à base de cuivre, où la théorie standard (BCS) d'hier ne s'appliquait pas aujourd'hui. Ce phénomène de supraconductivité a été trouvée dans les composés  $MgB_2$  à la température critique de 39 K [8], et cela dans le début des années 2000. De part sa haute température critique ( $T_c$ ), sa particularité par ces deux bandes au niveau de Fermi qui deviennent supraconductrices.

La découverte de cette classe de matériaux combinant le fer avec des pnictogènes (P, As et Sb) [9-12], ou chalcogènes (Se, Te) [13, 14] a donné une reconnaissance et une distinction à la supraconductivité dont elle est appelé génériquement 'les pnictures de fer', qui ne sont autres que des composés d'éléments de la quinzième colonne du tableau périodique (N, P, As, Sb, Bi), sont dites des supraconducteurs non –conventionnels à la température critique ( $T_c$ ) élevée et s'explique qu'en dessous de  $T_c$ , pouvant atteindre plusieurs dizaines de Kelvins, et leurs électrons s'assemblent par paires ainsi conduisant le courant sans dissipation d'énergie, d'où le devenir supraconducteur. Cet état possède en plus des propriétés physiques uniques à savoir l'expulsion de tout champ magnétique.

Les pnictures de fer ou l'appellation ainsi supraconducteurs non-conventionnels dont la particularité est basée sur la formation de paires d'électrons appelées (paires de Cooper) élaborée de la théorie standard (BCS), pouvant atteindre des hautes températures critiques ( $T_c$ ) comparativement aux supraconducteurs conventionnels, dû certainement en rapport aux liaisons électroniques mal élucidé, et ouvre ainsi des perspectives pour beaucoup de pratiques technologiques moderne. Ces matériaux 'pnictures de fer' font l'objet aujourd'hui à de nombreuses études et recherches dans le groupe des physiciens de la matière condensée et de nombreuses questions fondamentales restent toujours énigmes à savoir certains détails de la

configuration ou structure électronique proche du niveau de Fermi, le mécanisme de formation de paires d'électrons (paires de Cooper), ainsi de la symétrie du gap supraconducteur responsable de certaines propriétés physiques. Pour ce qui est des applications technologiques, elles touchent des domaines très variés allant de l'électronique (la réalisation des microprocesseurs), l'électricité (le transport de l'électricité sans déperdition d'énergie, pour les trains sur coussin magnétique, etc.), dans les accélérateurs de particules LHC (le grand collisionneur d'hadrons) jusqu'à la médecine (Résonance Magnétique Nucléaire « RMN »).

Tous les pnictures de fer présentent dans l'état normal une structure cristallographique tétragonale et supraconducteur, un passage structurale vers une phase orthorhombique suit la transition magnétique. Comme ils partagent plusieurs propriétés électroniques, dues à la présence des orbitales  $3d$  du Fer près du niveau de Fermi. À l'heure actuel les pnictures de fer sont présentés par quatre grandes familles de composés à savoir: les composées de types  $RE(O_{1-x}F_x)FePn$ , où RE représente un élément terre rare de la famille des lanthanes [9], appartenant à la famille 111, dont elle est la première à être découverte. L'état supraconducteur existe également dans les composées où le nickel est substitué au Fer. De nombreuses études théoriques existent sur ces composées tout en calculant leur structure électronique par différentes méthodes. Toutefois, la synthèse des cristaux de la famille 1111 reste encore très difficile par leur taille de l'ordre d'une centaine de microns, ce qui rend leur étude expérimentale difficile. Encore, pour les composées dopées en fluor, une incertitude sur le taux effectif de dopage existe toujours. La deuxième découverte en juillet 2008 est la famille 11 [13] comprenant les matériaux  $FeSe_{1-x}$ [13],  $FeSe_{1-x}Te_x$ [15] et  $FeTe_{1-x}S_x$ [16]. Le composé  $FeSe_{1-x}$  est supraconducteur à la température critique ( $T_c$ ) = 8 K, et atteint  $T_c = 27$  K sous pression [17]. Ces composés se distinguent des autres familles de pnictures de fer par la présence de fortes corrélations électroniques. La troisième famille, découverte en septembre 2008, est la famille 122, dont les composées sont de type  $ATFe_2As_2$ , où AT représente un élément de la famille des alcalino-terreux (Ba, Sr, Eu ou Ca) [18]. Ces composés deviennent supraconducteurs une fois dopés en trous, tout en substituant le Potassium au Baryum ou au Strontium [19], ou en électrons, en substituant le Cobalt [20] ou le Nickel [21] au Fer. La supraconductivité apparait ainsi lors du dopage iso-valent, en substituant le ruthénium au Fer [22] ou le Phosphore à l'arsenic [23] et qui sont à priori très différents. Puisque on attendait des phénomènes physiques très divers une fois en apportent des porteurs de charge dans les plans supraconducteurs, ou dans les plans intermédiaires ; tout en présentant des diagrammes de phases toujours identiques dont les températures critiques  $T_c$  se montrent du même ordre pour l'un de ces types de substitution.

Cela ce voie dans cette famille 122 dont la plus haute température critique ( $T_c$ ) est de 38 K, obtenue pour le composé  $Ba_{1-x}K_xFe_2As_2$ ,  $x = 0.4$  [19]. La phase supraconducteur apparait une fois appliquer sur un composé non dopé, une pression hydrostatique, et pour des températures voisines des températures critiques ( $T_c$ ) sous dopage ( $T_c=29$  K dans  $BaFe_2As_2$  [24]). Cependant cette troisième famille 122 de pnictures de fer dans leur synthèse se fait avec une grande qualité monocristalline, doté d'une large littérature en leur sujet. La quatrième famille découverte en décembre 2008, est la famille 111, avec de composés de types AFeAs, où A est un alcalin (Li, Na) [25]. Ces derniers présentent un état supraconducteur sans dopage, doté d'une grande pureté cristalline rendant leur étude expérimental intéressante. Le composé LiFeAs est supraconducteur sous  $T_c=18$  K, et pour NaFeAs, sa  $T_c$  peut aller jusqu'à 25 K [26].

Le but de notre travail consiste à la contribution aux études ab-initio du ferromagnétisme dans les alliages à base de Fer pour l'électronique de spin. Pour cette raison, nous sommes basé sur le calcul des propriétés électroniques et magnétiques de l'alliage ternaire  $BaFe_2As_2$ , dans les deux phases tétragonale et orthorhombique et pour différents états magnétiques, en utilisant la méthode des ondes planes augmentées avec linéarisation et potentiel total (FP-LAPW) qui est basée sur la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT). Nous avons commencé par étudier les propriétés des binaires, en particulier, Arsenic, Phosphore et Antimoine de Fer, ( $FeAs_2$ ,  $FeP_2$  et  $FeSb_2$ ) de la famille des pnictogènes.

Ce manuscrite est organisé comme suit :

- Dans le deuxième chapitre, nous fournissons l'ensemble des concepts théoriques nécessaires à la compréhension de la méthode de calcul utilisée, à savoir la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Ainsi nous rappelons le principe de la méthode FP-LAPW, ainsi que le calcul de la densité de charge électronique, et les bases du code WIEN2K, l'application directe de la méthode.

- Le troisième chapitre englobe les détails de calcul ainsi que les résultats obtenus dans ce travail avec leurs interprétations pour les binaires : Arsenic, Phosphore et Antimoine de Fer, ( $FeAs_2$ ,  $FeP_2$  et  $FeSb_2$ ) de la famille des pnictogènes et pour l'alliage ternaire  $BaFe_2As_2$ .

- Finalement, une conclusion générale, résumant les principaux résultats de ce travail.

# Chapitre II :

Méthodes et concepts



## II. La théorie de la fonctionnelle de densité

### II.1 Introduction

Afin de comprendre la structure électronique et magnétique des composées binaires et de l'alliage ternaire, nous avons étudié ces matériaux pour différentes états magnétique avec des méthodes ab-initio (premier principe) dans le cadre de la fonctionnelle de la densité DFT [27-29], qui est basée sur la résolution de l'équation de Schrödinger «  $H\psi=E\psi$  ».

Le problème général peut être posé sous la forme d'une équation de mouvement de toutes les particules présentes dans le cristal. La résolution de cette équation permet d'obtenir une énergie totale de façon précise et déduire d'autres propriétés. L'hamiltonien exact du cristal résulte de la présence des forces électrostatiques d'interaction.

La solution de l'équation de Schrödinger conduit à la résolution d'un problème à N corps, et elle n'est accessible qu'au près de certaines approximations.

#### II.1.1 L'approximation de Born-Oppenheimer

L'approximation de Born-Oppenheimer [30] consiste à séparer les coordonnées des électrons et des noyaux et de simplifier ainsi l'équation de Schrödinger. Ils ont négligé le mouvement des noyaux par rapport aux électrons puisque la masse du noyau est supérieur à celle de l'électron. Donc le problème devient purement électronique et néglige les vibrations du réseau; ce qui donne à cette approximation le nom d'adiabatique. Cependant, le problème est plus simple que l'original, mais toujours difficile à résoudre.

#### II.1.2 L'approximation de Hartree

L'approximation de Hartree [31] vient compléter celle de Born-Oppenheimer, elle consiste à chercher les fonctions propres de l'hamiltonien sous la forme approchée, elle est basée sur l'hypothèse d'électrons libres, ce qui revient à ne pas tenir compte des interaction entre les électrons et les états de spin, d'où le principe d'exclusion de Pauli n'est pas pris en compte.

#### II.1.3 L'approximation de Hartree-Fock

L'approximation de Hartree- Fock a été adopter dans les années 1930 [32], et introduite pour prendre en compte le spin des électrons pour la résolution de l'équation de Schrödinger. Hartree – Fock [33], expriment la fonction d'onde sous la forme d'un déterminant dite déterminant de Slater.

## II.2 La théorie de la fonctionnelle de densité (DFT)

La DFT est basée sur le théorème de Hohenberg et Kohn [27] qui ont montré que le potentiel extérieur est représenté par une fonctionnelle de la densité électronique  $\rho(\mathbf{r})$ , et que la densité vraie de l'état fondamental est la densité qui minimise la fonctionnelle  $F(\rho)$ .

L'utilisation de la DFT passe par les équations de Kohn et Sham [28]. La résolution de ces équations nécessite l'intervention de plusieurs approximations telles que ; L'approximation de la densité locale polarisée en spin LSDA [34, 35] pour traiter des systèmes magnétiques et l'approximation de LSDA+ $U$  [36, 37] qui se différencie de la LSDA par une correction de type Hubbard pour le traitement des électrons fortement corrélés. Dans plusieurs cas la LSDA a donné des résultats fiables, mais dans certain cas elle était en contradiction avec l'expérimental. Pour cette raison le gradient de la densité d'électron a été introduit conduisant à l'approximation du gradient généralisé (GGA) [38, 39].

## II.3 La méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (FP-LAPW)

Cette méthode est développée par Anderson [40], c'est une amélioration de la méthode des ondes planes augmentées APW élaborée par Slater [41] qui a subdivisé l'espace en deux régions, les sphères muffin-tin et la région interstitielle où les fonctions d'onde du cristal sont des solutions radiales de l'équation de Schrödinger à l'intérieur des sphères MT et des ondes planes dans la région interstitielle. Mais le problème dans cette méthode était d'assurer la continuité de la fonction d'onde à la surface des sphères MT, alors Anderson a modifié cette méthode en représentant la fonction d'onde à l'intérieur des sphères par une combinaison linéaire des fonctions radiales et de leurs dérivées par rapport à l'énergie, donnant ainsi naissance à la méthode FP-LAPW [42]. Mais avec cette procédure, les calculs perdent en précision, par rapport à la méthode APW qui reproduit elle-même les fonctions d'ondes très correctement et nécessite un temps de calcul plus grand. Sing [43] a introduit l'idée des orbitales locales LO, les quelles en plus de l'amélioration de la flexibilité variationnelle, permettent le traitement efficace des états semi-cœurs pareils, ils sont locaux dans le sens qu'ils sont complètement confinés dans les sphères MT. Mais l'addition des orbitales locales augmente la taille de la série de base de la LAPW. Sjösted [44] a proposé la méthode APW+lo qui combine une bonne représentation de la APW et LAPW+ LO.

La méthode LAPW rencontre des difficultés pour traiter quelques états, tels que les états de valence  $d$  et  $f$ . Il est d'avantage alors de traiter ces états avec l'APW+lo et garder l'utilisation de LAPW pour tous les autres états.

Il est mieux d'utiliser ces fonctions de bases supplémentaires où elles sont utiles, comme une approche qui mène à une série de base mixée LAPW / APW+lo qui est un choix recommandé dans la version WIEN2k [45].

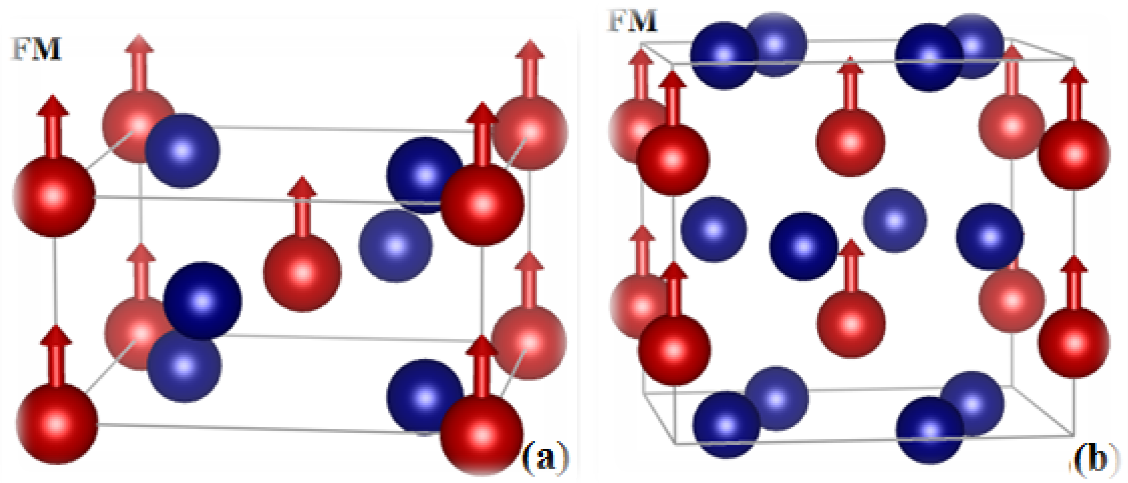
# Chapitre III :

## Résultats et Interprétations

### III.1. Introduction

Les composés  $\text{FeX}_2$  ( $X = \text{P}, \text{As}$  et  $\text{Sb}$ ) sont membres d'une grande famille avec la composition chimique  $\text{TX}_2$ , où  $T$  est un élément de transition et  $X$  soit un pnictogène ( $\text{P}, \text{As}$  et  $\text{Sb}$ ) ou un chalcogène ( $\text{S}, \text{Se}$  and  $\text{Te}$ ), ils ont une propriété semi-conductrice avec un faible gap [46-48], qui pourrait être potentiellement appliqué pour modéliser des systèmes électroniques dans la physique des matériaux. Aux conditions ambiantes ces composés cristallisent dans la structure marcassite ( $Pn\bar{m}$ ,  $Z = 2$ ) [49-51]. D'après les travaux théoriques et expérimentales, à divers températures ou pressions, ces composés subissent une transition structural de la phase marcassite ( $Pn\bar{m}$ ,  $Z = 2$ ) à la phase  $\text{CuAl}_2$  ( $I4/m\bar{c}m$ ,  $Z = 4$ ), avec un changement de l'état semi-conducteur vers l'état métal [52-56]. La représentation de la maille élémentaire marcassite est donnée dans la Figure. III.1 (a), et celle de la maille élémentaire  $\text{CuAl}_2$  correspondant dans la Figure. III.1 (b).

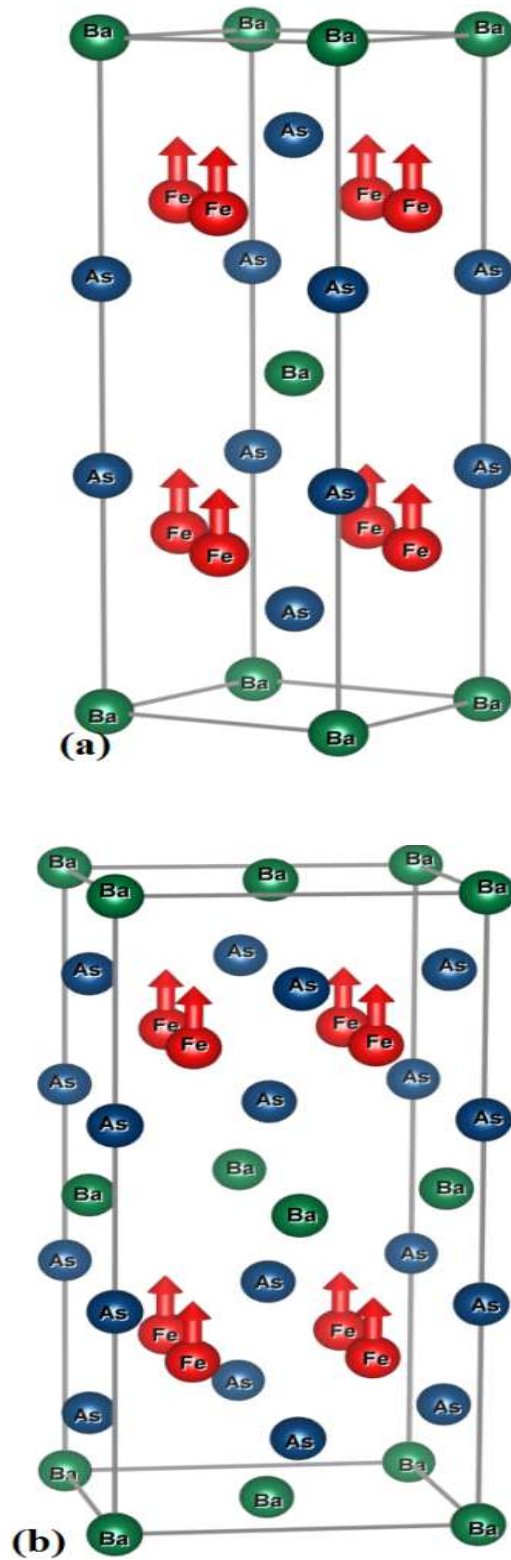
La structure cristallographique de  $\text{BaFe}_2\text{As}_2$  est tétragonale et appartient au groupe d'espace  $I4/m\bar{m}m$  dans l'état métallique. Cela signifie que les axes cristallins sont tous orthogonaux entre eux, et que  $a=b \neq c$  ; la maille est en outre corps-centrée. Il y a deux unités chimiques  $\text{BaFe}_2\text{As}_2$  par maille élémentaire tétragonale (soit une par nœud). D'après les travaux expérimentales [57], à une température proche de 140 K le système subit une transition structurale vers une phase orthorhombique du groupe d'espace  $Fm\bar{m}m$ . Cette transition structurale est suivie par un changement d'ordre magnétique [58]. L'ordre antiferromagnétique a été observé par la diffraction en poudre des neutrons [59, 60] et par la diffusion des neutrons [61]. La maille orthorhombique est face-centrée, et décrite dans une base tournée de  $45^\circ$  par rapport à la maille tétragonale. Il y a donc quatre nœuds par maille et une seule entité  $\text{BaFe}_2\text{As}_2$  par nœud. La représentation de la maille élémentaire tétragonale non-primitive est donnée en Figure. III.2 (a), et la maille élémentaire orthorhombique correspondant dans la Figure. III.2 (b). Les paramètres cristallographiques du système non-dopé dans chacune de ces phases sont donnés dans le Tableau III.1.



**Figure. III.1** : Les différentes structures cristallines utilisées dans notre calcul (a) la phase marcassite, (b) la phase  $\text{CuAl}_2$ , dans l'état ferromagnétique.

**Tableau III.1** : Le groupe spatial et les coordonnées Wyckoff des différentes structures cristallines utilisées dans notre calcul.

Matériaux	Groupe spatial	Atome	X	Y	Z
<b>BaFe<sub>2</sub>As<sub>2</sub></b>	<i>I4/mmm</i>	Ba	0	0	0
		Fe	1/2	0	1/4
		As	0	0	0.3540
	<i>Fmmm</i>	Ba	0	0	0
		Fe	1/4	1/4	1/4
		As	0	0	0.3540
<b>FeAs<sub>2</sub></b>	<i>Pnmm</i>	Fe	1/2	1/2	1/2
		As	0.1792	0.3508	0
	<i>I4/mcm</i>	Fe	0	0	1/4
		As	0.1884	0.3561	0



**Figure. III.2** : Les différentes structures cristallines utilisées dans notre calcul pour le  $\text{BaFe}_2\text{As}_2$  : (a) la phase tétragonale, (b) la phase orthorhombique dans l'état ferromagnétique.

### III.2. Détails de calcul

Dans ce travail, nous avons exécuté des calculs de la densité fonctionnels [27-29] pour étudier la structures électronique et magnétiques des binaires  $\text{FeAs}_2$ ,  $\text{FeP}_2$  et  $\text{FeSb}_2$ , dans la phase marcassite ( $pnmm$ ) et la phase  $\text{CuAl}_2$  ( $I4/mcm$ ). Les mêmes calculs ont été effectués pour l'alliage ternaire  $\text{BaFe}_2\text{As}_2$  à basse température ( $Fmmm$ ). A haute température la phase tetragonale ( $I4/mmm$ ) en outre étudié à titre de comparaison.

- La première partie de ce chapitre consiste à étudier les binaires ( $\text{FeAs}_2$ ,  $\text{FeP}_2$  et  $\text{FeSb}_2$ ) pour bien visualiser leur transitions structural du comportement semi-conducteur au comportement métallique.
- La seconde partie consiste à déterminer la phase magnétique la plus stable de l'alliage ternaire ( $\text{BaFe}_2\text{As}_2$ ).

Nous avons aussi étudié les propriétés électroniques et magnétiques dans différentes états magnétiques, à savoir la structure de bande, la densité d'états et la densité de charge pour ces deux parties.

Les calculs ont été effectués en utilisant la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées (FP-LAPW) implémentée dans le code WIEN2K [62]. Pour le traitement du potentiel d'échange et corrélation, l'approximation de la densité locale (LDA), l'approximation de la densité locale de spin (LSDA) [63] et l'approximation du gradient généralisé (GGA-PBESol) telle que développés par Perdew *et al.* en 2008 (qu'on note généralement PBESol) [64, 65], ont été utilisée. Pour décrire la répulsion électron-électron associée aux bandes  $3d$  du Fer, la LSDA et la GGA-PBE avec un terme supplémentaire représentant la corrélation Hubbard (LSDA+ $U$  et GGA-PBE+ $U$ ) ont été utilisée [66, 67]. Les calculs de spin polarisé ont été effectués en utilisant deux densités, de spin majoritaire (spin up) et de spin minoritaire (spin down), et deux équations à une particule ont été résolus d'une manière auto-cohérente.

Les fonctions de base, les densités électroniques et les potentiels sont développés en combinaison d'harmoniques sphériques à l'intérieur des sphères non chevauchées entourant les sites atomiques jusqu'à  $l=10$ , et en série de Fourier dans la région interstitielle avec un rayon de coupure  $R_{\text{MT}} \times K_{\text{MAX}}=8$ . ( $R_{\text{MT}} \times K_{\text{MAX}}$  détermine les fonctions de base ou la taille de la matrice avec  $R_{\text{MT}}$  le plus petit rayon muffin-tin et  $K_{\text{MAX}}$  la norme du plus grand vecteur d'onde utilisé pour le développement en ondes planes des fonctions propres).



La zone de Brillouin a été échantillonnée suivant le schémas de Monkhorst et Pack [68], et pour nos composés, on a utilisé 3000 points dans la zone de Brillouin totale (BZ) pour les binaires, qui correspondent à 330 points dans IBZ pour les structures marcassite et 240 points pour la structure  $\text{CuAl}_2$ . Pour l'alliage ternaire on a utilisé 5000 points dans la zone de Brillouin totale (BZ) qui correspondent à 729 et 404 points spéciaux ont été utilisés respectivement pour la phase tétragonale et orthorhombique.

Puisque la transitions structural est suivie par un changement de l'ordre ou l'états, nous avons aussi étudié l'état antiferromagnétique ; pour l'alliage ternaire six différentes configurations de spin on été étudiées en se basant sur la référence [69], tel que les spins sont polarisés dans la même direction suivant les plans (100), (111), (110), (101), (010), et (011) respectivement, pour les configurations AFM1, AFM2, AFM3, AFM4, AFM5 et AFM6. Ces configurations ont été étudiées en utilisant la même structure mais le réseau primitif possède un groupe spatial différent tel que pour l'état AMF3, AFM4 et AFM6 le composé adopte cette structure avec le groupe spatial 66-*Cccm*, tandis que pour les configurations AFM1, AFM5 il adopte la structure avec le groupe spatial 67-*Cmma*. Pour la configuration AFM2, nous avons utilisés le groupe spatial 22-F222. Ces six configurations magnétiques sont représentées dans la Figure III.3. Pour les binaires dans la structure marcassite on a étudiés une seul configuration ou elle est représentée en Figure. III.4.

Pour l'approche LSDA+ $U$  et GGA+ $U$ , nous avons utilisé des valeurs de  $U = 3.5$  eV et  $J = 0.8$  eV prisent de la référence [70] pour le Fer, ou  $U$  est le paramètre de la répulsion électrostatique. La méthode + $U$  requière deux paramétrés, le paramètre Hubbard qui décrit la force ou l'intensité des interactions coulombiennes intra-site écranté entre les électrons  $3d$  et le paramètre  $J$  qui décrit l'échange entre ces orbitales.

Les configurations électroniques et les rayons muffin-tin utilisés dans nos calculs sont illustrés dans le tableau III.2.

Tableau III.2 : Les configurations électroniques et les paramètres physiques des éléments.

Matériaux	éléments	Z	Configuration électronique	$R_{MT}$ (bohr)	Électronégativité (Pauling, Réf. [71])
<b>BaFe<sub>2</sub>As<sub>2</sub></b>	Ba	56	[Xe] 4d <sup>10</sup> 5s <sup>2</sup> 5p <sup>6</sup> 6s <sup>2</sup>	2.5	0.89
	Fe	26	[Ar] 3p <sup>6</sup> 3d <sup>6.5</sup> 4s <sup>1.5</sup>	2.1	1.83
	As	33	[Ar] 3d <sup>10</sup> 4s <sup>2</sup> 4p <sup>3</sup>	2.1	2.18
<b>FeX<sub>2</sub></b> (X=As, P, Sb)	Fe	26	[Ar] 3p <sup>6</sup> 3d <sup>6.5</sup> 4s <sup>1.5</sup>	1.9	1.83
	As	33	[Ar] 3d <sup>10</sup> 4s <sup>2</sup> 4p <sup>3</sup>	1.9	2.18
	P	15	[Ne] 3s <sup>2</sup> 3p <sup>3</sup>	1.7	2.19
	Sb	51	[Kr] 4d <sup>10</sup> 5s <sup>2</sup> 5p <sup>3</sup>	2	2.05

Pour l'étude des propriétés structurales à l'équilibre, il est nécessaires dans un premier temps d'effectuer un calcul auto cohérent de l'énergie totale (calcul self consistent) et ceci pour plusieurs valeurs du paramètre de maille (valeurs voisines de la valeur expérimentale).

La seconde étape consiste à déterminer les données structurales, à savoir le paramètre du réseau de l'équilibre  $a$ , le module de compressibilité  $B$  et sa dérivée  $B'$  ; par ajustement de l'énergie totale à l'aide de l'équation d'état de Murnaghan [72] donnée par:

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

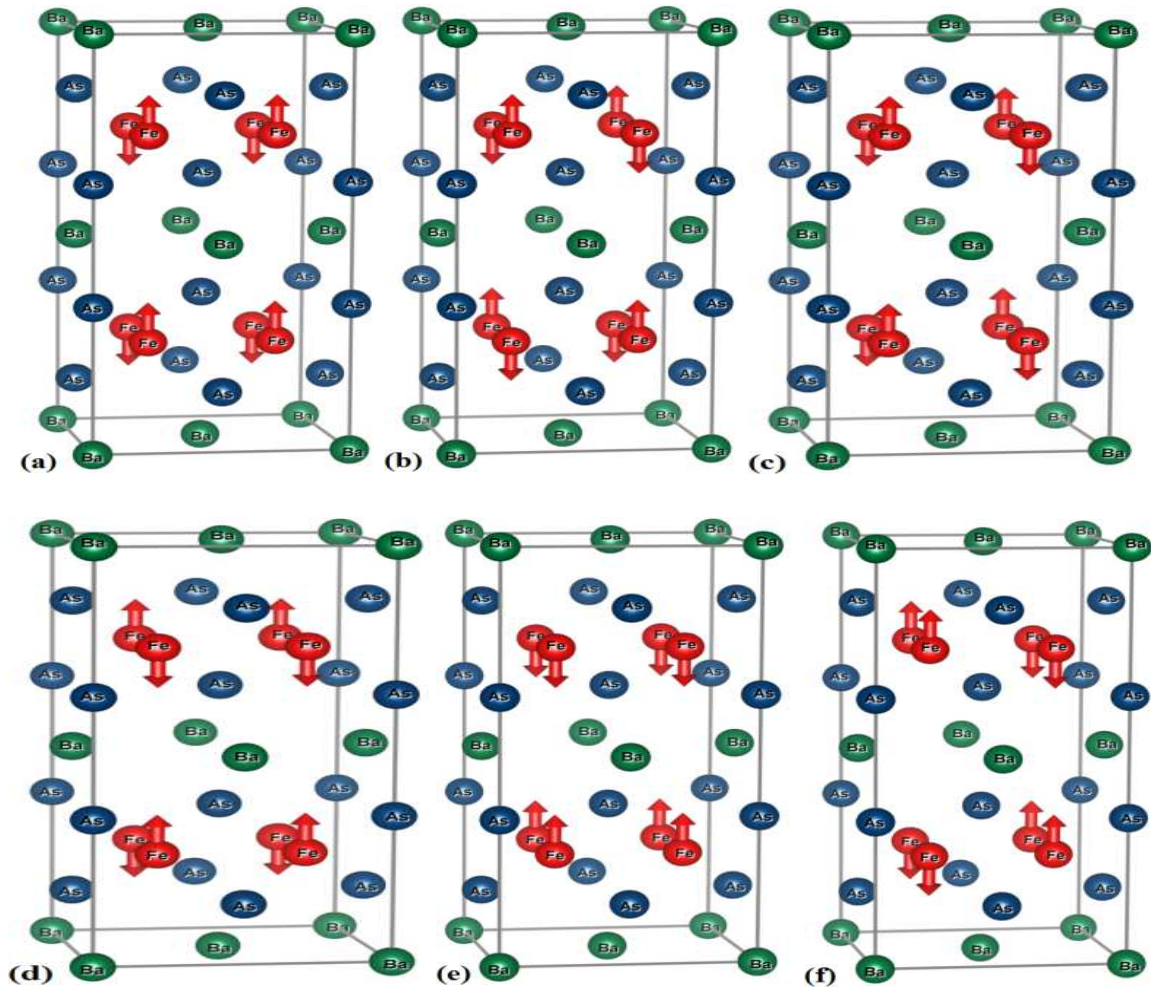
La constante du réseau de l'équilibre est donnée par le minimum de la courbe  $E_{tot}(V)$  et le module de compressibilité  $B$  est déterminé par:

$$B = V \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \quad (\text{III-2})$$

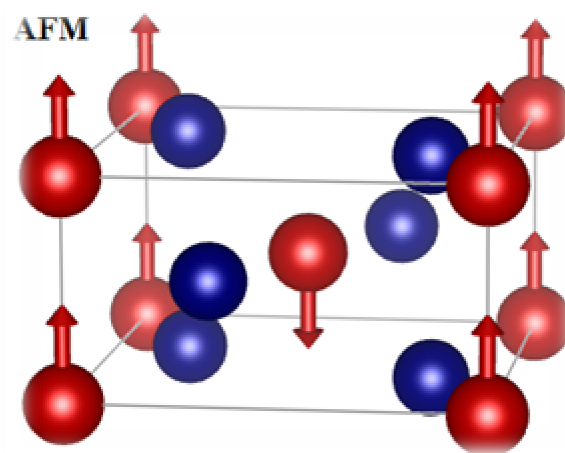
La dérivé du module de compressibilité  $B'$  est déterminé par :

$$E(V) = E_0 + \frac{B}{B'(B'-1)} \left[ V \left( \frac{V_0}{V} \right)^{B'} - V_0 \right] + \frac{B}{B'} (V - V_0) \quad (\text{III-3})$$

Où  $E$ ,  $B$  et  $V_0$  sont, respectivement, l'énergie totale, le module de compressibilité et le volume à l'équilibre.



**Figure. III.3:** Les six configurations magnétiques considérées pour la structure orthorhombique (a):AFM1, (b):AFM2, (c):AFM3, (d):AFM4, (e):AFM5, (f):AFM6.



**Figure. III.4:** La configuration magnétique considérée pour la structure marcasite (AFM2).

# Partie I: Les binaires

## III.I.1. Les propriétés structurales

Aux conditions ambiantes les composés  $\text{FeAs}_2$ ,  $\text{FeP}_2$  et  $\text{FeSb}_2$ , cristallisent dans la phase marcassite ( $Pn\bar{m}$ ,  $Z = 2$ ) [49-51]. D'après les travaux théoriques et expérimentales [52-56], à diverses températures ou pressions, ces composées subissent une transition structural de la phase marcassite ( $Pn\bar{m}$ ,  $Z = 2$ ) à la phase  $\text{CuAl}_2$  ( $I4/m\bar{c}m$ ,  $Z = 4$ ), avec un changement de l'état semi-conducteur vers l'état métal.

La première étape de cette partie consiste à affirmer la phase la plus stable de chacun des composés binaires, pour cette raison nous avons déterminé la variation de l'énergie totale pour chaque matériau en fonction du volume dans l'état non-magnétique pour les deux différentes structures.

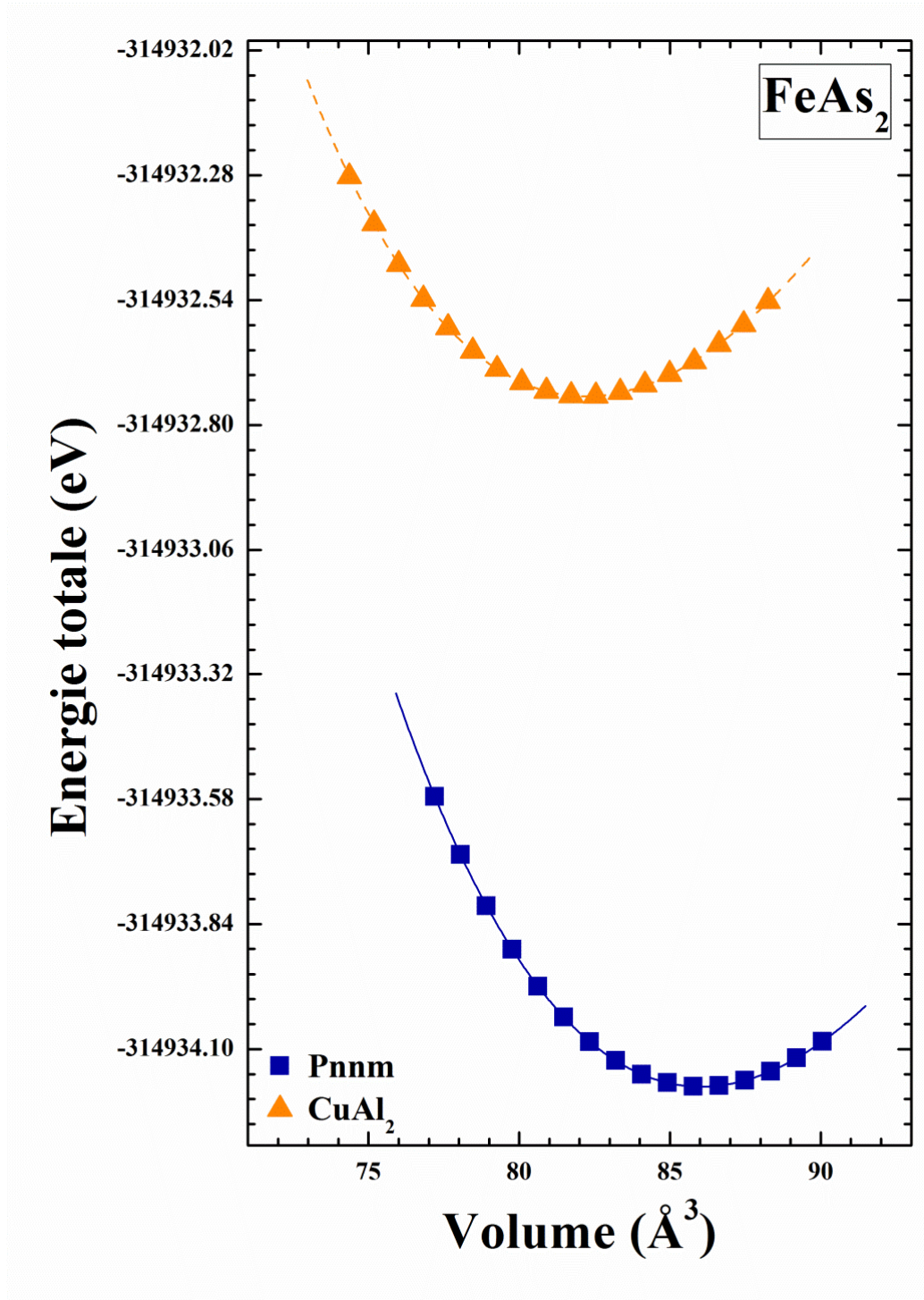
Dans la deuxième étape on a étudié ces composées binaires dans les deux phases marcassite et  $\text{CuAl}_2$  et cela dans l'état non-magnétique (NM) en utilisant l'approximation de la densité locale (LDA), et dans la phase ferromagnétique (FM) en utilisant les approximations LSDA et LSDA+ $U$ . L'ordre antiferromagnétique (AFM) a été examiné expérimentalement dans la phase marcassite par Rosenqvist et *al* [73], Holseth et *al* [49], pour cette raison nous avons aussi étudié l'ordre antiferromagnétique (AFM) pour la structure marcassite en utilisant la LSDA et la LSDA+ $U$ .

Les valeurs calculées incluant les paramètres de réseau ( $a$ ,  $b$  et  $c$ ), les paramètres internes  $x$ ,  $y$ , le module de compressibilité  $B$  et sa dérivée première par rapport à la pression  $B'$ , ainsi que les longueurs de liaison As-Fe, P-Fe, Sb-Fe, et Fe-Fe, sont donnés dans les tableaux III.I.1, III.I.2 et III.I.3, respectivement pour les trois composés  $\text{FeAs}_2$ ,  $\text{FeP}_2$  et  $\text{FeSb}_2$  et comparés avec d'autres résultats théoriques et expérimentales.

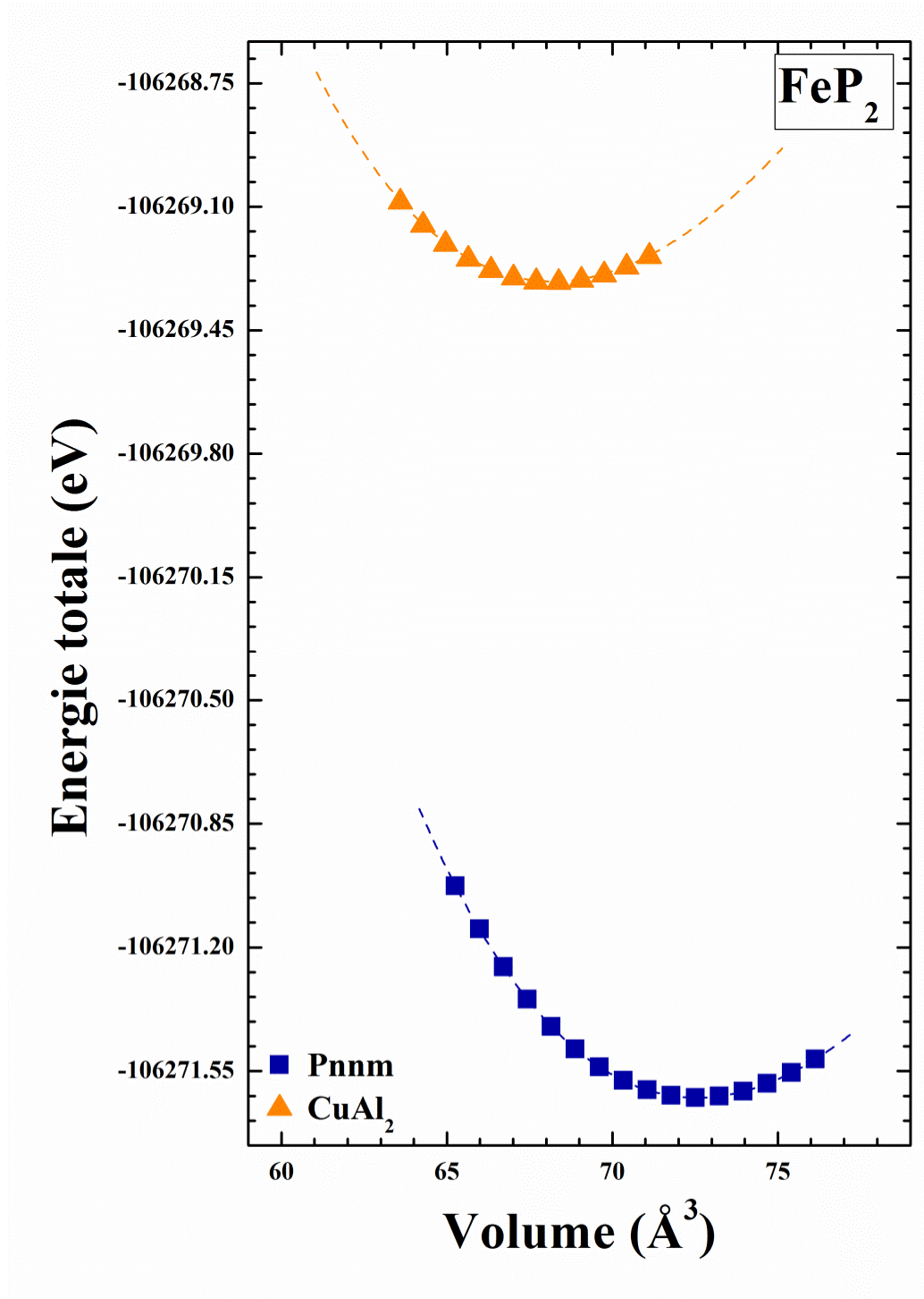
Les Figures III. I.1-III.I.2 et III.I.3, représentent la variation de l'énergie totale du système en fonction du volume pour le  $\text{FeAs}_2$ ,  $\text{FeP}_2$  et  $\text{FeSb}_2$  respectivement, dans les deux structure marcassite et  $\text{CuAl}_2$  et pour la configuration non-magnétique (NM). L'énergie totale est ajustée à l'équation d'état de Murnaghan [72]. La valeur qui minimise l'énergie donne le paramètre de maille de l'état fondamental.

D'après les Figures III.I.1-III.I.2 et III.I.3 et à l'issue des calculs (les tableaux III.I.1, III.I.2 et III.I.3), nous avons constaté que l'état d'énergie minimale correspond à la phase marcassite pour les

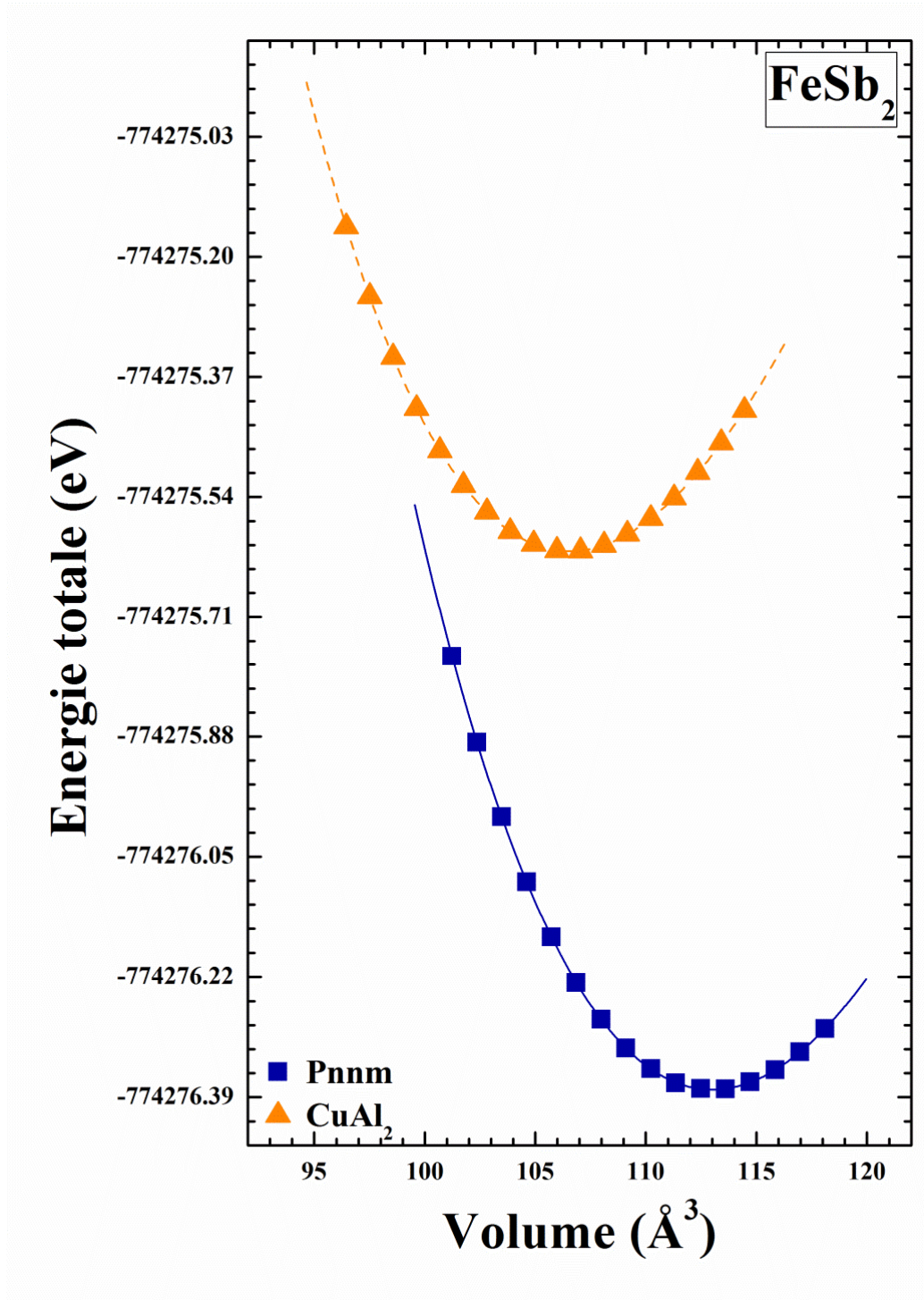
trois matériaux étudiés. Nous remarquons aussi la bonne concordance de nos résultats avec les autres travaux théoriques [52-56, 74] et expérimentales [49-51].



**Figure. III.I.1:** Calcul non-magnétique (NM) de l'énergie totale en fonction du volume du FeAs<sub>2</sub> dans les deux structures marcssite et CuAl<sub>2</sub>.



**Figure. III.1.2:** Calcul non-magnétique (NM) de l'énergie totale en fonction du volume du  $\text{FeP}_2$  dans les deux structures, marcassite et  $\text{CuAl}_2$ .



**Figure. III.I.3:** Calcul non-magnétique (NM) de l'énergie totale en fonction du volume du  $\text{FeSb}_2$  dans les deux structures, marcassite et  $\text{CuAl}_2$ .



En commençant par la structure marcssite, dans l'état NM (LDA), FM et AFM, calculés par la LSDA. La variation de l'énergie totale du système en fonction du volume pour le  $\text{FeAs}_2$ ,  $\text{FeP}_2$ , et  $\text{FeSb}_2$  et pour les trois configurations NM, FM et AFM, sont représentées dans les Figures III.I.4. (a), III.I.6. (a), et III.I.8. (a). Nos calculs indiquent que la configuration la plus stable pour les deux composés  $\text{FeAs}_2$  et  $\text{FeP}_2$  est la configuration antiferromagnétique (AFM), tandis que le  $\text{FeSb}_2$  adopte la configuration ferromagnétique (FM).

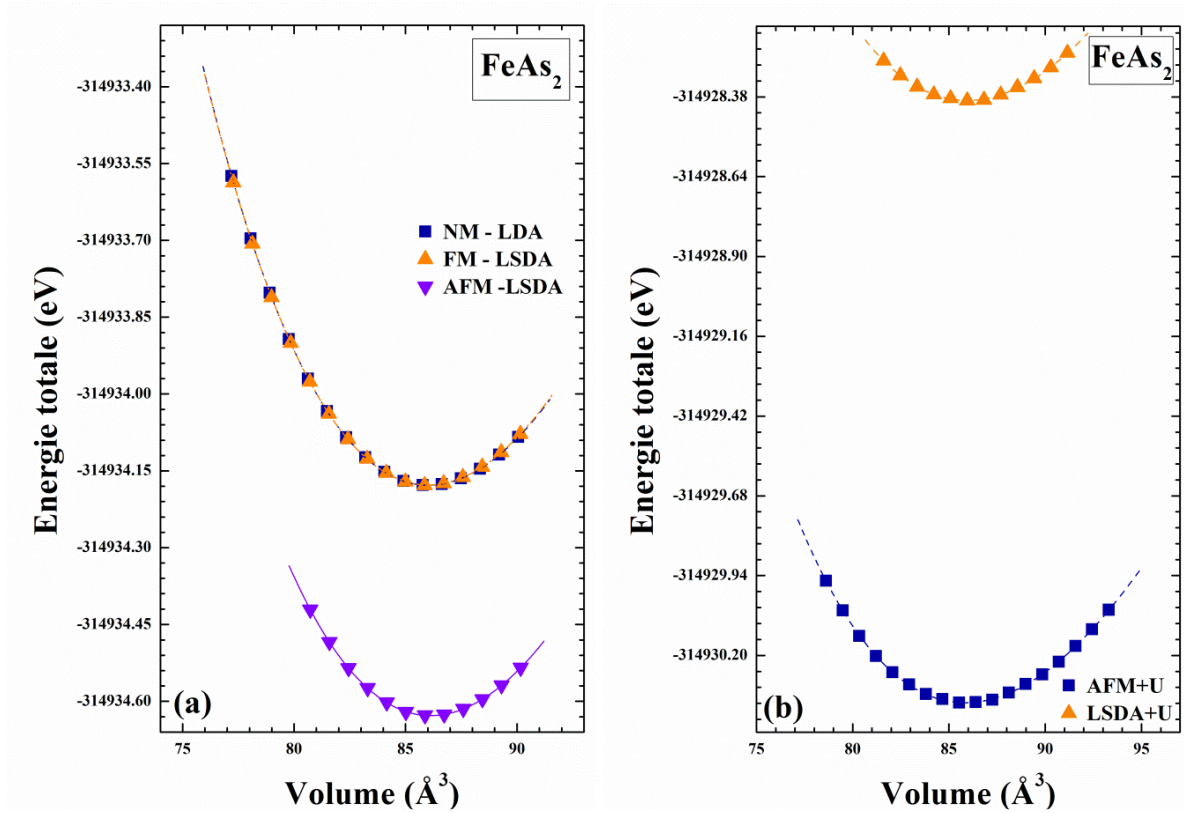
A cause de la corrélation de nos système, nous avons étendue notre étude par l'utilisation de l'approche LSDA+ $U$  désignée pour ce type de système on adoptant les configurations FM et AFM. Les Figures III.I.1.4. (b), III.I.1.6. (b), et III.I.1.8. (b), montrent la variation de l'énergie totale en fonction du volume, respectivement pour le  $\text{FeAs}_2$ ,  $\text{FeP}_2$ , et  $\text{FeSb}_2$ , et cela dans l'état FM et AFM calculée par la LSDA+ $U$ . D'après ces Figures en remarquant que les trois matériaux adopte les mêmes configurations trouver précédemment en utilisant la LSDA.

A l'issue des calculs (les tableaux III.I.1, III.I.2 et III.I.3), on a constaté que les paramètres du réseau ( $a$ ,  $b$  et  $c$ ) et les longueurs de liaison entre As-Fe, P-Fe, Sb-Fe, et Fe-Fe, pour les trois matériaux  $\text{FeAs}_2$ ,  $\text{FeP}_2$ , et  $\text{FeSb}_2$ , sont légèrement sous-estimé par rapport aux valeurs expérimentales à cause de l'utilisation de la LDA. Mais un bon accord est observer pour les modules de compressibilité, ou ils sont trouvés de même grandeur que pour les travaux théoriques [74, 75].

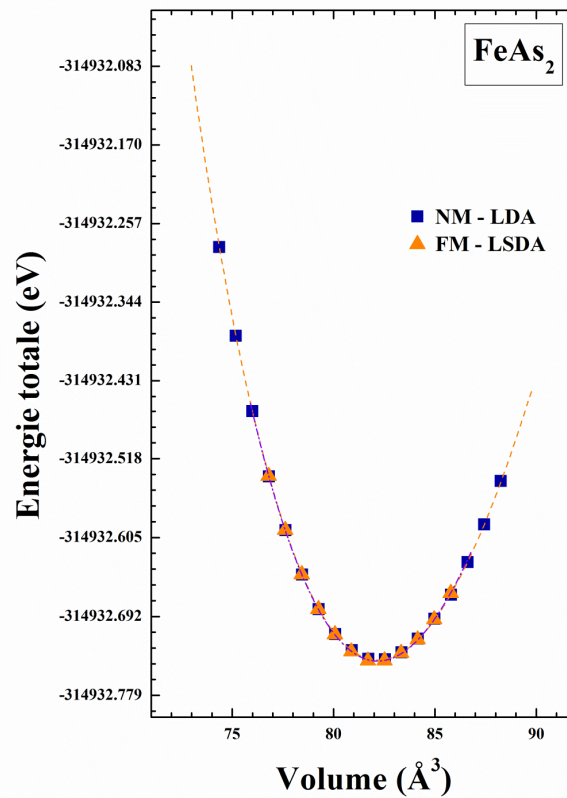
Pour la phase  $\text{CuAl}_2$  les Figures III.I.5, III.I.7 et III.I.9 montrent les courbes du calcul non magnétique (NM) et ferromagnétique (FM) de l'énergie totale en fonction du volume respectivement pour  $\text{FeAs}_2$ ,  $\text{FeP}_2$ , et  $\text{FeSb}_2$ . D'après les Figures III.I.5 et III.I.7, nous remarquons que les deux courbes de l'état non-magnétique et ferromagnétique pratiquement coïncident. La différence en énergie est très faible pour les deux composées  $\text{FeAs}_2$  et  $\text{FeP}_2$ . Tandis que le troisième composé  $\text{FeSb}_2$  (Figure III.I.9), reste non-magnétique même en tenant compte de la polarisation du spin. Donc la phase non magnétique est énergiquement favorable par rapport à la phase ferromagnétique.

En raison de l'absence de données expérimentales pour ces trois composés dans la phase  $\text{CuAl}_2$ , nous avons comparé nos résultats qu'avec ceux trouvés théoriquement. D'après les tableaux III.I.1, III.I.2 et III.I.3 nous pouvons remarquer que les valeurs des paramètres  $a$  et  $c$  sont légèrement inférieures par rapport a ceux obtenus par Wu et al [52]. Ainsi que le module de compressibilité diminue le long de la série en allant du P vers Sb dans les composés  $\text{FeP}_2$ ,  $\text{FeAs}_2$  et  $\text{FeSb}_2$ . Alors nos paramètres structuraux sont trouvés dans la même gamme.

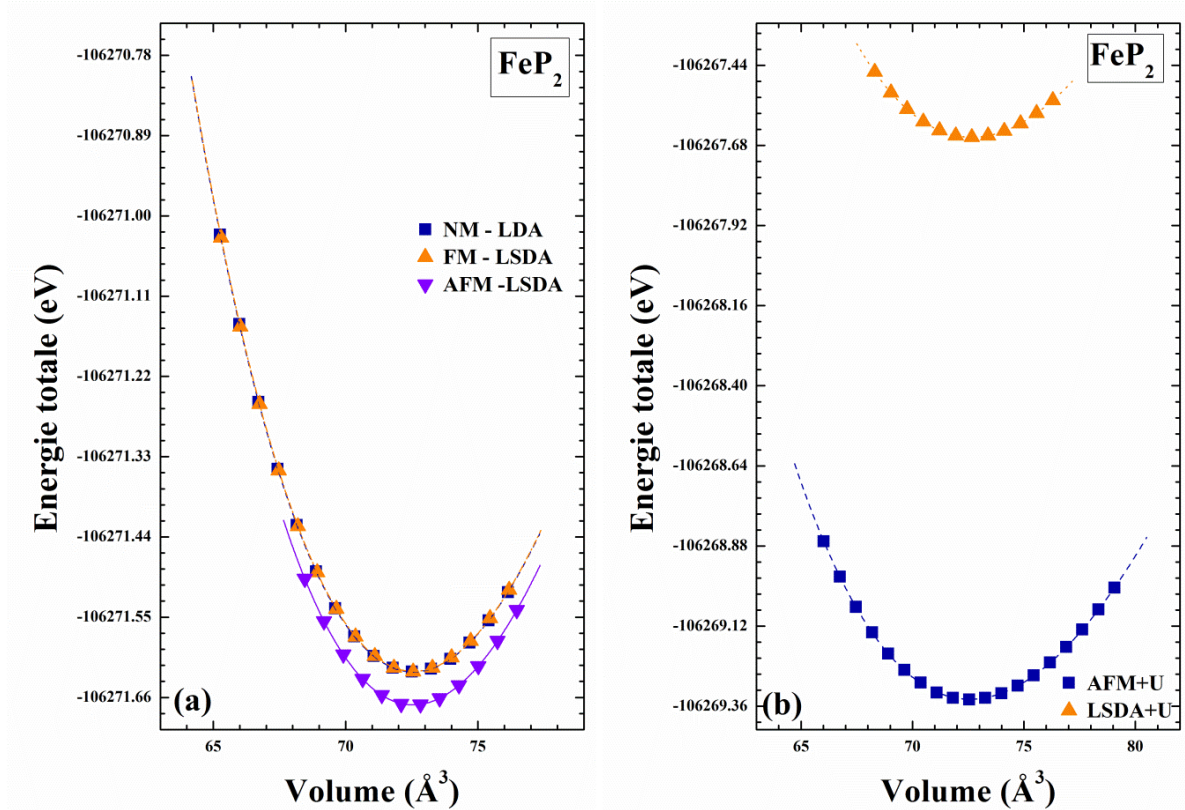




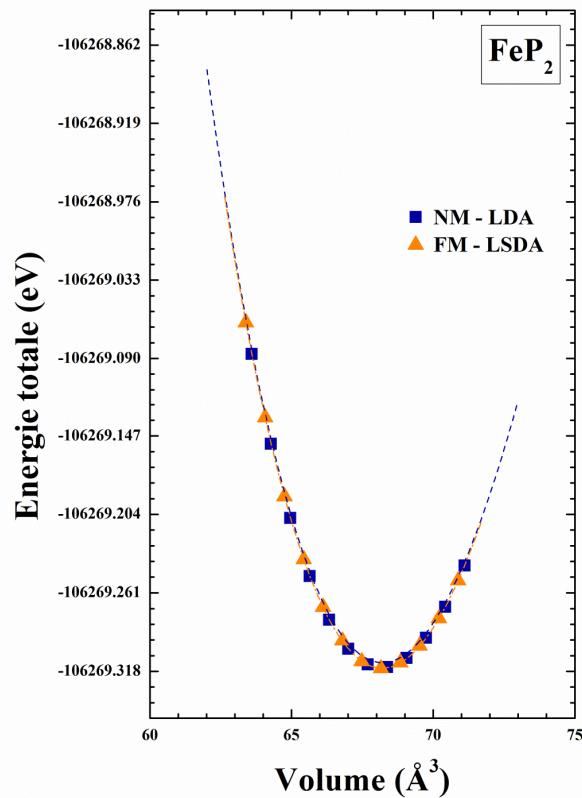
**Figure. III.1.4:** Calcul non magnétique (NM), ferromagnétique (FM) et antiferromagnétique (AFM) de l'énergie totale en fonction du volume du FeAs<sub>2</sub> dans la phase marccassite. (a) : LSDA, (b) : LSDA+U.



**Figure. III.1.5:** Calcul non magnétique (NM), ferromagnétique (FM) de l'énergie totale en fonction du volume du FeAs<sub>2</sub> dans la phase CuAl<sub>2</sub>



**Figure. III.1.6:** Calcul non magnétique (NM), ferromagnétique (FM) et antiferromagnétique (AFM) de l'énergie totale en fonction du volume du  $\text{FeP}_2$  dans la phase marcassite. (a) : LSDA, (b) : LSDA+U.



**Figure. III.1.7:** Calcul non magnétique (NM), ferromagnétique (FM) de l'énergie totale en fonction du volume du  $\text{FeP}_2$  dans la phase  $\text{CuAl}_2$ .

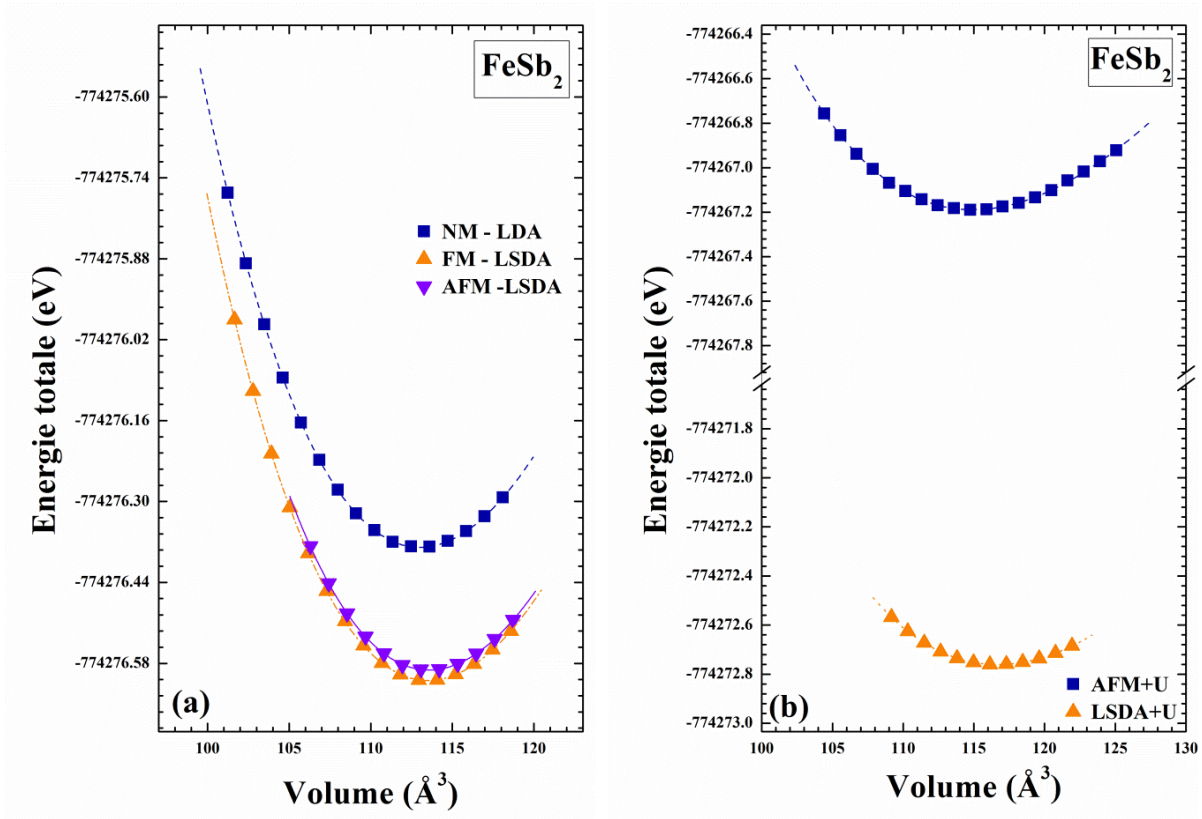


Figure. III.1.8: Calcul non magnétique (NM), ferromagnétique (FM) et antiferromagnétique (AFM) de l'énergie totale en fonction du volume du  $\text{FeSb}_2$  dans la phase marcassite. (a) : LSDA, (b) : LSDA+U.

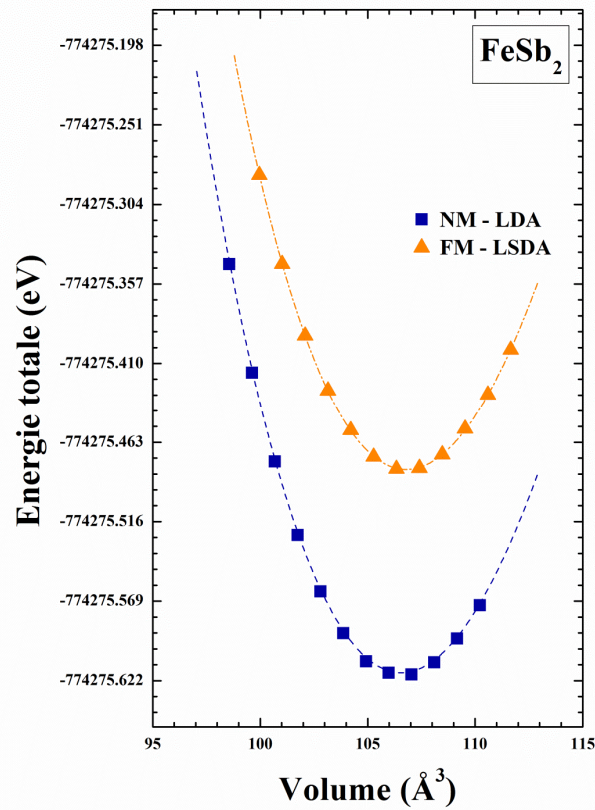


Figure. III.1.9: Calcul non magnétique (NM), ferromagnétique (FM) de l'énergie totale en fonction du volume du  $\text{FeSb}_2$  dans la phase  $\text{CuAl}_2$ .

FeAs <sub>2</sub>		Méthode	V(Å <sup>3</sup> )	a (Å)	b (Å)	c (Å)	x	y	As-Fe (Å)	Fe-Fe (Å)	B	B'	
<b>Pnmm</b>	Notre Cals.	LDA	86.03	5.209	5.869	2.813	0.179	0.360	2.33	2.81	174	4.45	
		LSDA	85.80	5.201	5.857	2.816	0.179	0.360	2.33	2.81	175	5.11	
		LSDA+U	85.94	5.184	5.879	2.819	0.179	0.360	2.33	2.82	173	4.17	
		AFM	86.13	5.865	5.209	2.819	0.179	0.360	2.31	2.82	173	4.61	
		AFM+U	85.85	5.857	5.202	2.817	0.179	0.360	2.31	2.82	175	4.85	
	Exp.	Ref.[47]	91.38										
		Ref.[49]		5.301	5.986	2.882							
		Ref.[51]		5.301	5.986	2.882	0.176	0.362	2.36	2.88			
		Ref.[76]		5.300	5.980	2.880							
		Ref.[77]		5.280	5.970	2.90							
		Ref.[78]		5.301	5.986	2.882							
	Autre Cals.	Ref.[74]	85.17	5.163	5.835	2.827						174	
		Ref.[75]	85.16	5.163	5.835	2.827						173	
		Ref.[76]		5.280	5.95	2.860							
		Ref.[79]		5.290	5.999	2.874	0.179	0.366	2.36	2.87			
		Ref.[52]	91.2	5.287	5.986	2.884						154	4.10
	<b>I4/mcm</b>	Notre Cals.	LDA	164.28	5.586		5.265	0.160	0.660	2.48	2.63	161	4.70
			LSDA	164.31	5.586		5.266	0.160	0.660	2.48	2.63	164	4.40
Autre Cals.		Ref.[52]	177.4	5.695		5.387						109	5.50

**Tableau III.I.1:** Les paramètres du réseau de l'équilibre, paramètre interne ( $x, y$ ), les longueurs de liaison, modules de compressibilité ( $B$ ) et leur dérivées ( $B'$ ) pour le FeAs<sub>2</sub> dans la structure Marcassite et CuAl<sub>2</sub> dans l'état non magnétique, ferromagnétique et antiferromagnétique.

FeP <sub>2</sub>		Méthode	V(Å <sup>3</sup> )	a (Å)	b (Å)	c (Å)	x	y	P-Fe (Å)	Fe-Fe (Å)	B	B'	
<b>Pnmm</b>	Notre Cals.	LDA	72.56	4.879	5.558	2.675	0.171	0.362	2.20	2.67	216	4.30	
		LSDA	72.56	4.877	5.558	2.676	0.171	0.366	2.21	2.67	217	4.19	
		LSDA+U	72.67	4.911	5.544	2.668	0.171	0.366	2.20	2.66	214	4.26	
		AFM	72.55	5.542	4.897	2.672	0.171	0.366	2.20	2.67	215	4.38	
		AFM+U	72.58	5.543	4.746	2.672	0.171	0.366	2.20	2.67	216	4.30	
	Exp.	Ref.[49]		4.973	5.657	2.724	0.168	0.368					
		Ref.[80]	76.86	4.980	5.665	2.273	0.168	0.368	2.24	2.72			
		Ref.[56]	76.88	4.980	5.665	2.723						235	4
	Autre Cals.	Ref.[74]	72.12	4.874	5.531	2.688						214	
		Ref.[75]		4.874	5.531	2.688						215	
		Ref.[52]	76.60	4.940	5.647	2.755						178	4.3
		Ref.[56]	68.40									199	4.4
	<b>I4/mcm</b>	Notre Cals.	LDA	136.38	5.203		5.038	0.153	0.653	2.34	2.52	206	4.56
			LSDA	136.35	5.205		5.033	0.153	0.653	2.34	2.52	207	4.26
Autre Cals.		Ref.[52]	145.2	5.351		5.00					153	5	

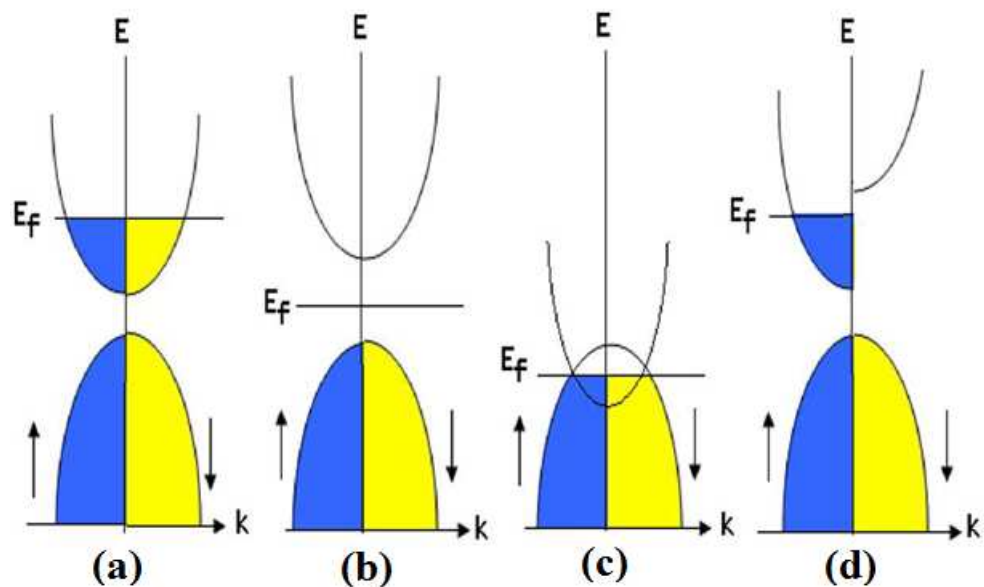
**Tableau III.I.2:** Les paramètres du réseau de l'équilibre, paramètre interne ( $x, y$ ), les longueurs de liaison, modules de compressibilité ( $B$ ) et leur dérivées ( $B'$ ) pour le FeP<sub>2</sub> dans la structure Marcassite et CuAl<sub>2</sub> dans l'état non magnétique, ferromagnétique et antiferromagnétique.

FeSb <sub>2</sub>		Methods	V(Å <sup>3</sup> )	a (Å)	b (Å)	c (Å)	x	y	Sb-Fe (Å)	Fe-Fe (Å)	B	B'	
<b>Pnmm</b>	Notre Cals.	LDA	113.01	5.726	6.385	3.090	0.190	0.353	2.53	3.10	130	4.44	
		LSDA	113.51	5.716	6.403	3.100	0.190	0.353	2.51	3.10	131	4.50	
		LSDA+U	116.67	5.694	6.400	3.201	0.197	0.354	2.53	3.20	118	5.09	
		AFM	113.58	6.423	5.751	3.074	0.179	0.360	2.53	3.10	129	4.61	
		AFM+U	114.93	6.470	5.734	3.034	0.193	0.357	2.56	3.10	115	5.70	
	Exp.	Ref.[49]		5.832	6.537	3.197						84	
		Ref.[81]	121.70									84(3)	5(1)
		Ref.[82]		5.860	6.60	3.17						100	
	Autre Cals.	Ref.[75]		5.896	6.387	2.995						127	
		Ref.[76]		5.830	6.540	3.20	0.1883	0.3564	2.57	3.19			
		Ref.[52]	122.10	5.841	6.528	3.191						94	4.9
	<b>I4/mcm</b>	Notre Cals.	LDA	213.08	6.213		5.520	0.166	0.666	2.76	2.76	127	4.60
			LSDA	214.48	6.171		5.6324	0.160	0.660	2.81	2.81	127	4.62
Autre Cals.		Ref.[52]	237	6.344		5.720					68	5.9	

**Tableau III.I.3:** Les paramètres du réseau de l'équilibre, paramètre interne ( $x, y$ ), les longueurs de liaison, modules de compressibilité ( $B$ ) et leur dérivées ( $B'$ ) pour le FeSb<sub>2</sub> dans la structure Marcassite et CuAl<sub>2</sub> dans l'état non magnétique, ferromagnétique et antiferromagnétique.

### III. I. 2. La structure de bande électronique des composés $TX_2$

Le Fer est l'un des métaux ferromagnétiques, sa structure électronique port les électrons des spins up « majoritaires » est plus basse en énergie que celle des spins down « minoritaires », donc au niveau de Fermi « $E_F$ » de ce matériau existe une différence de population entre les spins majoritaires et les spins minoritaires [83]. La Figure. IV.I.10 présente un schéma de bandes d'énergie pour (a) un métal, (b) semi-conducteur, (c) semi-métal et (d) demi-métal [1].



**Figure. III.I.10:** Diagrammes de bandes d'énergie pour (a) un métal, (b) semi-conducteur, (c) semi-métal et (d) demi-métal. (X. L. Wang (2008), Réf. [1]).



Suivant la structure de bande électronique on peut définir les métaux comme étant isolants, semi-conducteurs, métalliques et semi-métalliques.

Les métaux caractérisent par le chevauchement entre les bandes de valence et de conduction, causant la pénétration du niveau de Fermi dans la bande de conduction (Figure. III.I.10.a). Ces bandes sont séparées par un large gap pour les isolants et un petit gap pour les semi-conducteurs (Figure. III.I.10.b).

Le gap d'énergie c'est la différence entre le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction. Le matériau devient un semi-métal s'il ya un petit chevauchement entre les bandes de valence et de conduction (Figure. III.I.10.c). En 2008 une nouvelle classe de matériaux ont été prédits [1] qui sont nommer par « les matériaux semi-métalliques », ils sont métalliques pour une direction de spin et semi-conducteurs pour l'autre direction (Figure. III.I.10.d).

Les énergies possibles d'un électron en fonction du vecteur d'onde sont données par les bandes d'énergie, qui sont représentées dans l'espace réciproque et pour simplifier seules les directions de plus hautes symétries dans la première zone de Brillouin sont traitées.

Les zones de Brillouin pour les deux structures  $Pn\bar{n}m$  et  $CuAl_2$ , sont illustrées dans la Figure. III.I.11. Cet espace réduit du réseau réciproque est caractérisé par des points de hautes symétries ainsi que des lignes de haute symétrie reliant ces points.

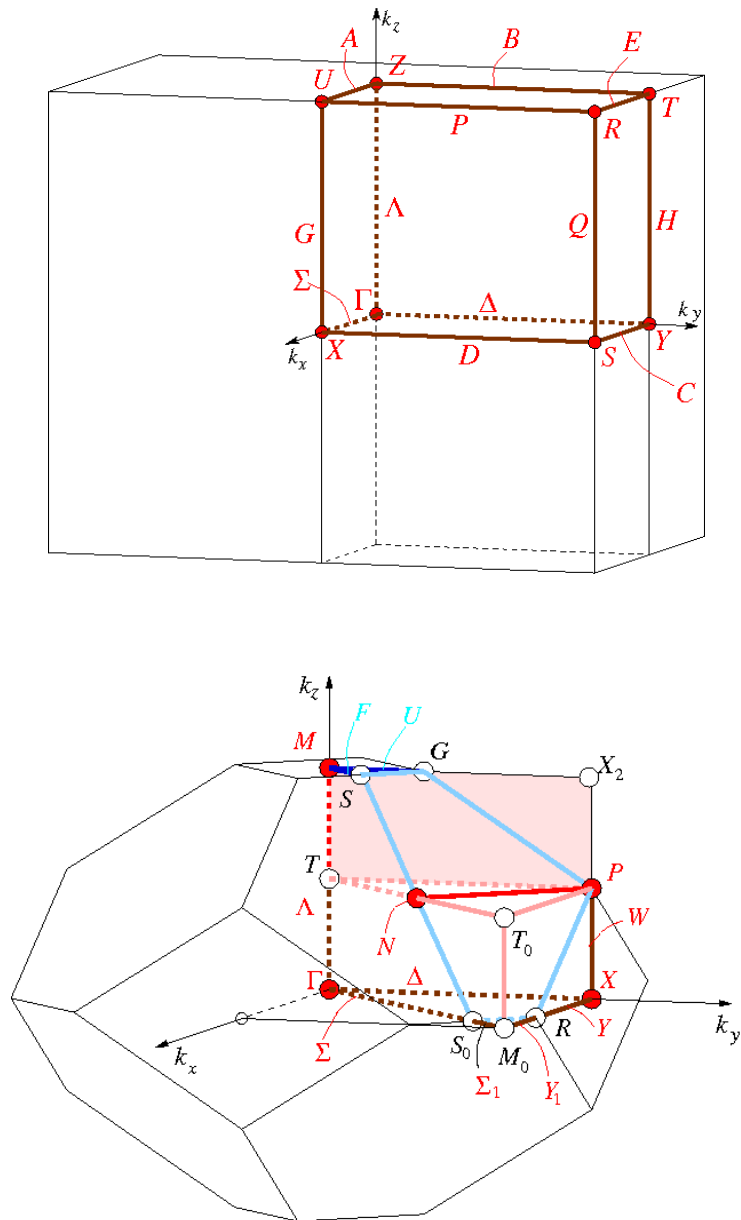


Figure. III.I.11: La zone de Brillouin (BZ) de la structure  $Pnnm$  (ci-dessus) et  $CuAl_2$  (ci-dessous).



### III. I.2.1. La structure de bande des composés $TX_2$ dans la phase marcassite et $CuAl_2$

Dans les Figures [(III.I.12- III.I.23)] on peut voir les structures de bandes calculées le long des lignes de haute symétrie de la zone de Brillouin associée à la structure marcassite pour les composés binaires  $FeAs_2$ ,  $FeP_2$  et  $FeSb_2$  dans l'état FM et AFM. Ces spectres sont calculés pour les spins majoritaires (up) et spins minoritaires (down) en utilisant l'approche LSDA et LSDA+ $U$ . Celle de la structure  $CuAl_2$  sont représentées dans les Figures [(III.I.24- III.I.29)] et cela dans l'état NM et FM, en utilisant l'approche LDA et LSDA.

Commençant par la phase marcassite, les structures de bandes pour  $FeAs_2$  et  $FeP_2$  calculées le long des lignes de haute symétrie de la zone de Brillouin sont données dans les Figures (III.I.12- III.I.19).

A première vue, il est bien clair que les spectres de structures de bandes ont de très grande similarité bien qu'il y ait quelques différences pour les deux composés étudiés suivant les deux directions de spin et selon les deux approches LSDA et LSDA+ $U$ . Ces calculs révèlent le caractère semi-conducteur pour les composés  $FeAs_2$  et  $FeP_2$ . Le gap énergétique est de nature indirecte puisque le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction ne se trouvent pas sur la même ligne (le maximum en point R et le minimum entre Z et W).

En revanche les spectres de structures de bandes selon la fonctionnelle LSDA du matériau ferromagnétique  $FeSb_2$  [Figures (III.I.20, III.I.22-III.I.23)] qui mentionne le comportement conducteur où on observe le chevauchement entre les bandes de valence et les bandes de conduction suivant les deux directions de spin (up et down), alors que dans les Figures [III.I.21] se trouvent les structures de bandes de  $FeSb_2$ , mais calculées cette fois-ci avec la fonctionnelle LSDA+ $U$ . Nous voyons que les spins majoritaires (spin up) conservent leur comportement métallique tandis que les spins minoritaires (spin down) changent en nature semi-conducteur avec un gap  $E_g = 0.42$  eV (Le gap énergétique est de nature indirecte puisque le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction ne se trouvent pas sur la même ligne (le maximum en point R et le minimum entre Z et W)).

Tous les résultats des importants gaps d'énergies indirectes en utilisant les valeurs optimisées des paramètres de réseau obtenues par les deux approximations LSDA et la LSDA+ $U$  pour les trois composés  $FeAs_2$ ,  $FeP_2$  et  $FeSb_2$  sont rassemblés dans le Tableau III.I.4.

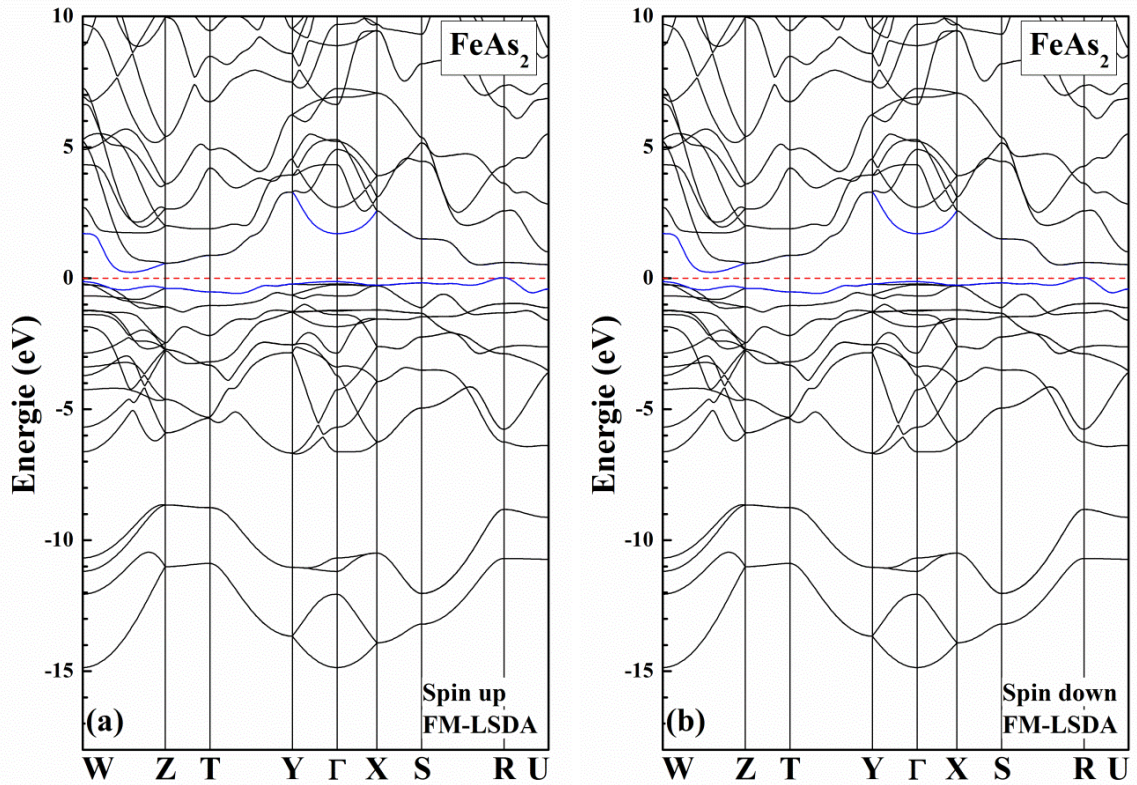
Matériaux		Méthode	$E_{g_{up}}$ (eV)	$E_{g_{dn}}$ (eV)
FeAs <sub>2</sub>	Notre Cals	LSDA	0.22	0.22
		LSDA+ <i>U</i>	0.34	0.34
		AFM (LSDA)	0.23	0.23
		AFM (LSDA+ <i>U</i> )	0.51	0.51
	Exp	Ref.[47]	0.22	
	Autres Cals	Ref.[52]	0.25	
		Ref.[48]	0.20	
		Ref.[75]	0.17	
FeP <sub>2</sub>	Notre Cals	LSDA	0.39	0.39
		LSDA+ <i>U</i>	0.53	0.53
		AFM (LSDA)	0.37	0.37
		AFM (LSDA+ <i>U</i> )	0.52	0.52
	Exp	Ref.[46]	0.37	
	Autres Cals	Ref.[48]	0.40	
		Ref.[75]	0.40	
	FeSb <sub>2</sub>	Exp	Ref.[84]	0.20
Notre Cals		LSDA		
		LSDA+ <i>U</i>		0.42
		AFM (LSDA)		
		AFM (LSDA+ <i>U</i> )		
Autres Cal		Ref.[75]	0.24	
		Ref.[85]	0.13	
		Ref.[55]	0.3	
		Ref.[48]	0.05	
		Ref.[86]	0.34	

Tableau III.I.4 : Les énergies de gap ( $E_g$  (eV)) calculées pour le FeAs<sub>2</sub> et FeP<sub>2</sub> dans la structure marcassite.

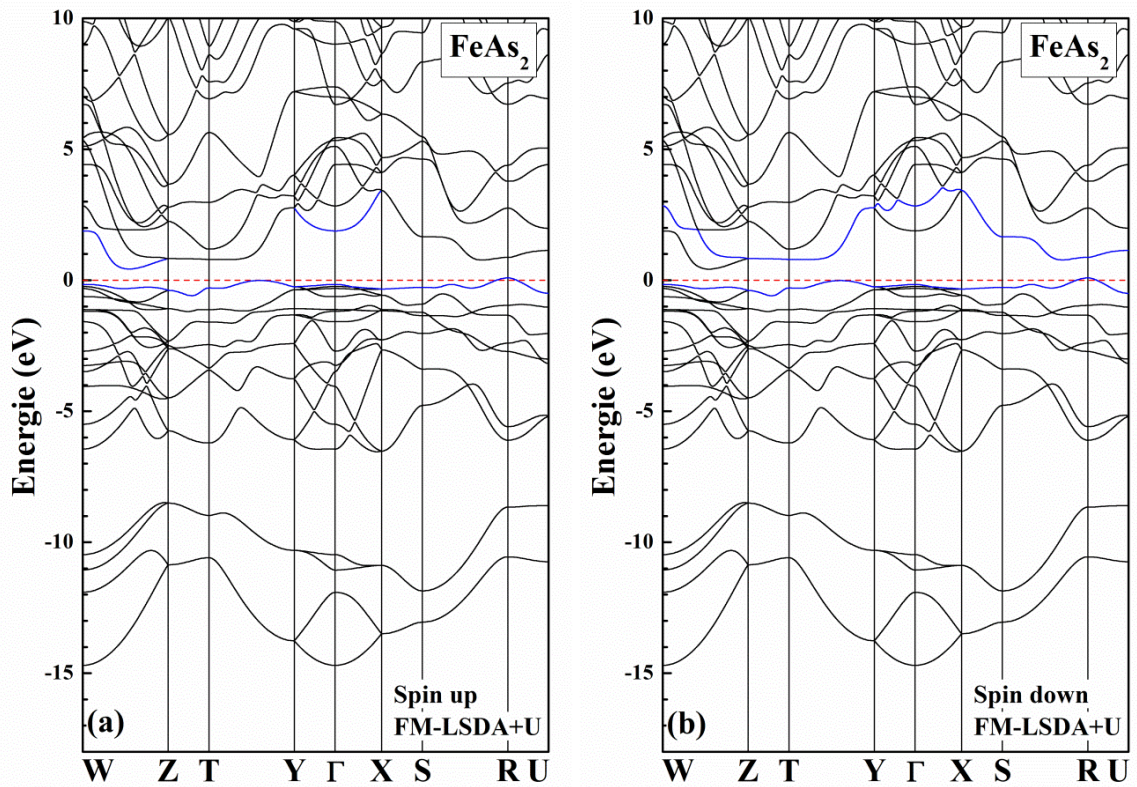
Nos résultats sont comparés avec les données expérimentales ainsi des autres travaux théoriques disponibles. Les caractéristiques principales qu'on peut remarquer à partir du tableau III.I.4 :

1. Le gap d'énergie de  $\text{FeP}_2$  est plus grand que celui de  $\text{FeAs}_2$  et celui de  $\text{FeSb}_2$ , ce qui signifie que l'interaction entre Fe et P est plus covalente que celle entre Fe et As et cette dernière est plus covalente que celle entre Fe et Sb.
2. Nos résultats obtenus pour les deux composées  $\text{FeAs}_2$  et  $\text{FeP}_2$  dans l'état ferromagnétique (FM) et antiferromagnétique (AFM) calculés par la LSDA sont plus proche de l'expérience par comparaison avec celle obtenue par l'utilisation de la LSDA+ $U$ .
3. Le composé  $\text{FeSb}_2$ , a été trouvé demi-métallique avec un gap  $E_g = 0.42$  eV. Cela indique que le  $\text{FeSb}_2$  en structure marcassite est demi-métallique dans le cadre de la LSDA+ $U$ , ce qui signifie que l'introduction de la corrélation change la tendance de notre composé du comportement métallique vers un comportement demi métallique qui est d'application physique très importante.

Madsen et *al* [78], Tomczak et *al* [87], en utilisant la théorie de fonctionnel de densité (LDA) ont reportés que les deux composés  $\text{FeAs}_2$  et  $\text{FeP}_2$  capturent le comportement semi-conducteur. Suites aux travaux de Madsen et *al* [78], Tomczak et *al* [87], Lukoyanov et *al* [55], Diakhate et *al* [88], en utilisant l'approximation de gradient généralisé (GGA) pour le composé  $\text{FeSb}_2$  a révélé sa faible métallicité .

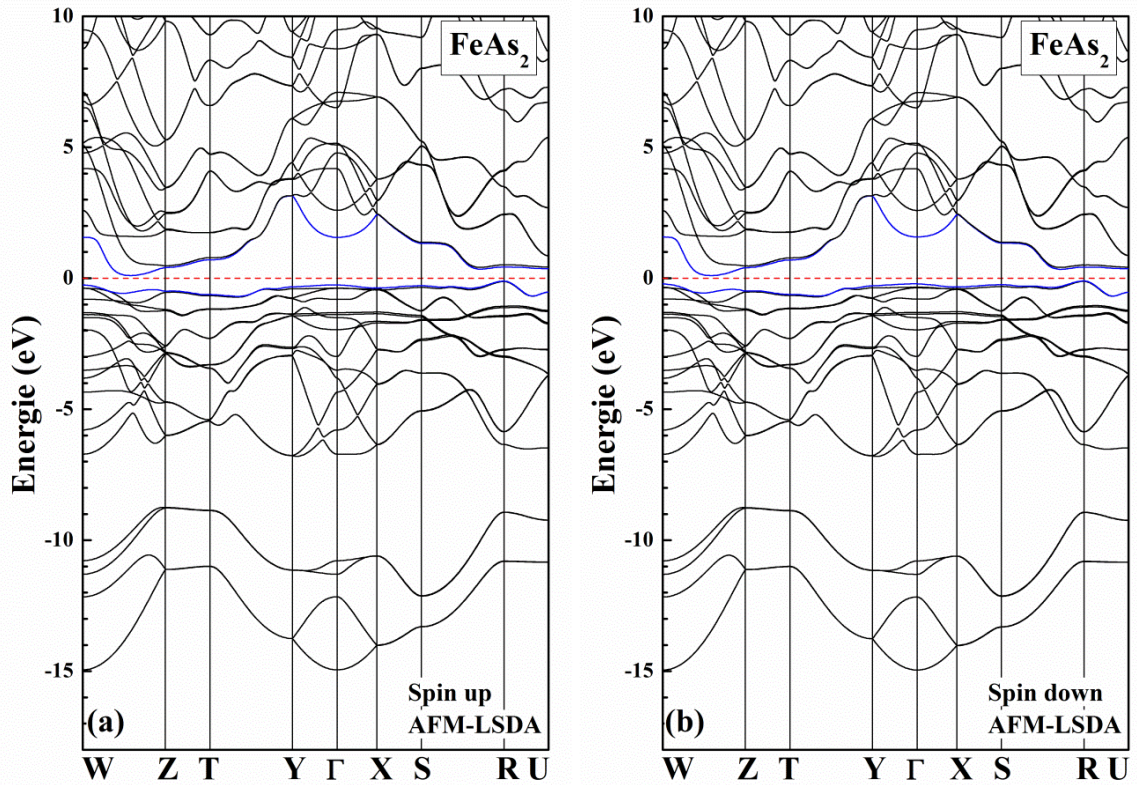


**Figure. III.I.12:** Calcul ferromagnétique (FM) de la structure de bande du  $\text{FeAs}_2$  dans la structure marccassite en utilisant LSDA (a) spin up, et (b) spin down. La ligne horizontale montre l'énergie de Fermi.

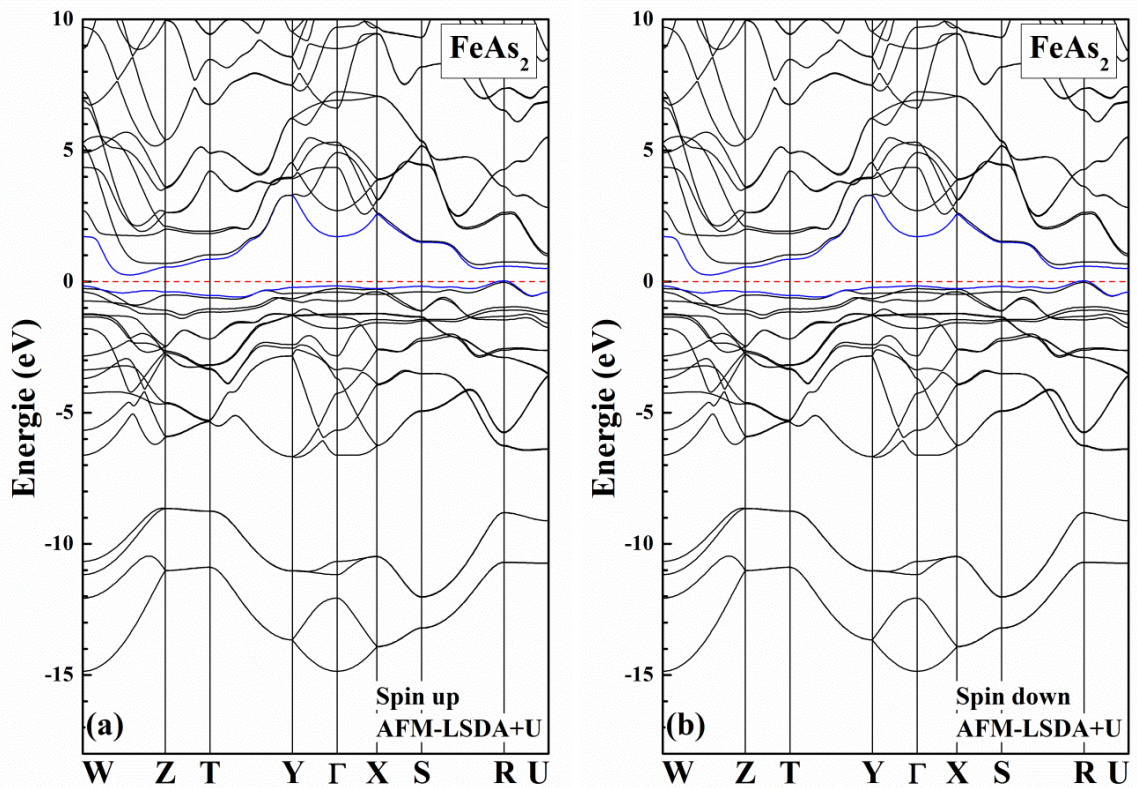


**Figure. III.I.13:** Calcul ferromagnétique (FM) de la structure de bande du  $\text{FeAs}_2$  dans la structure marccassite en utilisant LSDA+U ; (a) spin up, et (b) spin down. La ligne horizontale montre l'énergie de Fermi.



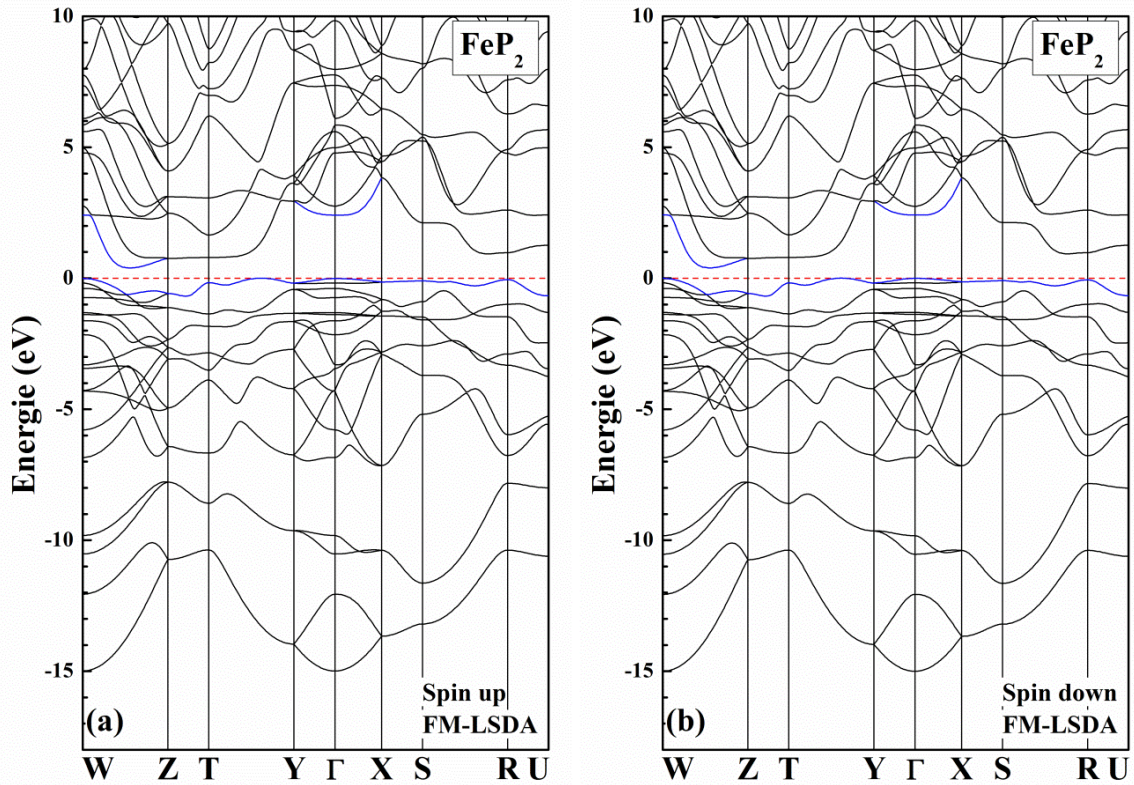


**Figure. III.14:** Calcul antiferromagnétique de la structure de bande du  $\text{FeAs}_2$  dans la structure marcasite en utilisant LSDA (a) spin up, et (b) spin down. La ligne horizontale montre l'énergie de Fermi.

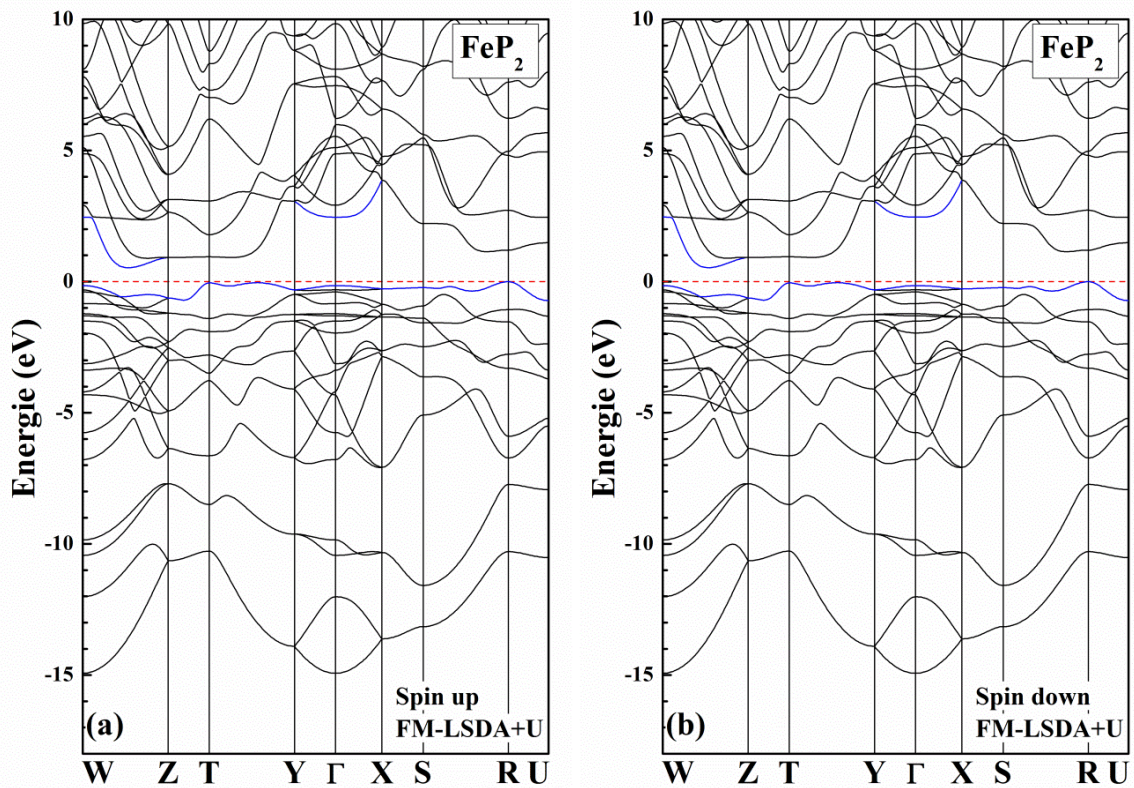


**Figure. III.15:** Calcul antiferromagnétique de la structure de bande du  $\text{FeAs}_2$  dans la structure marcasite en utilisant LSDA+U (a) spin up, et (b) spin down. La ligne horizontale montre l'énergie de Fermi.



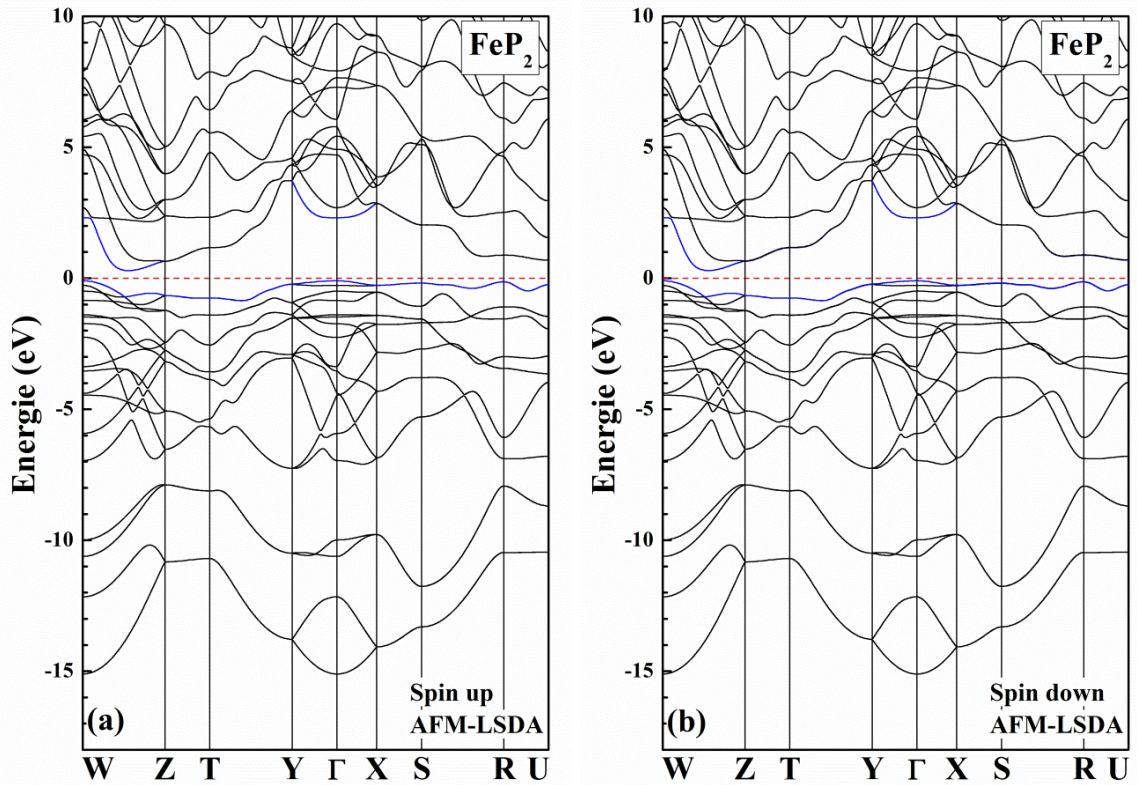


**Figure. III.16:** Calcul ferromagnétique (FM) de la structure de bande du FeP<sub>2</sub> dans la structure marcssite en utilisant LSDA (a) spin up, et (b) spin down. La ligne horizontale montre l'énergie de Fermi.

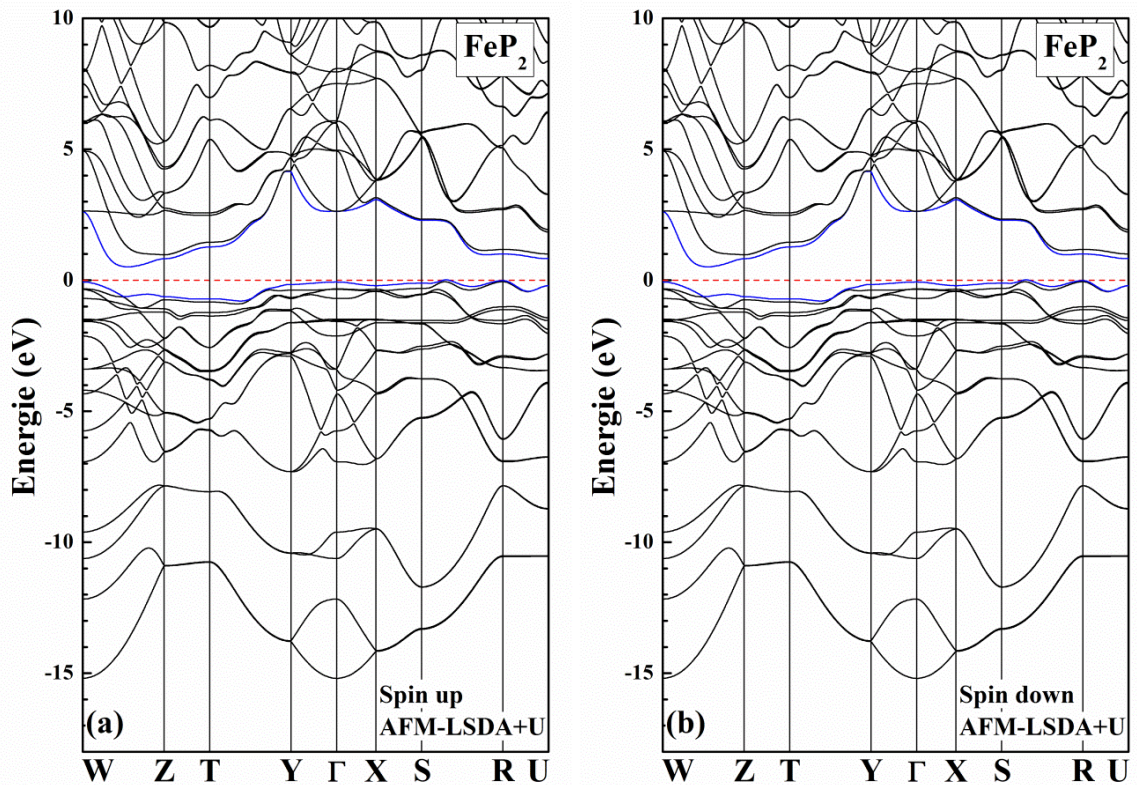


**Figure. III.17:** Calcul ferromagnétique (FM) de la structure de bande du FeP<sub>2</sub> dans la structure marcssite en utilisant LSDA+U (a) spin up, et (b) spin down. La ligne horizontale montre l'énergie de Fermi.



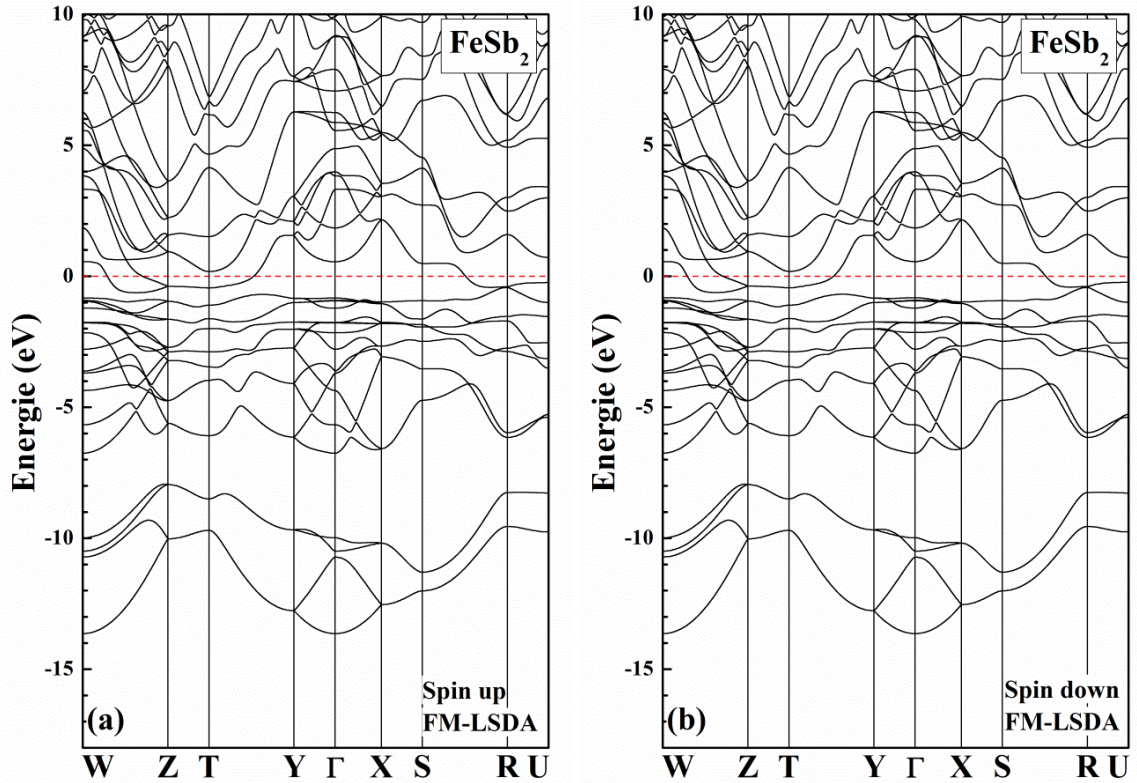


**Figure. III.I.18:** Calcul antiferromagnétique de la structure de bande du  $\text{FeP}_2$  dans la structure marcasite en utilisant LSDA (a) spin up, et (b) spin down. La ligne horizontale montre l'énergie de Fermi.

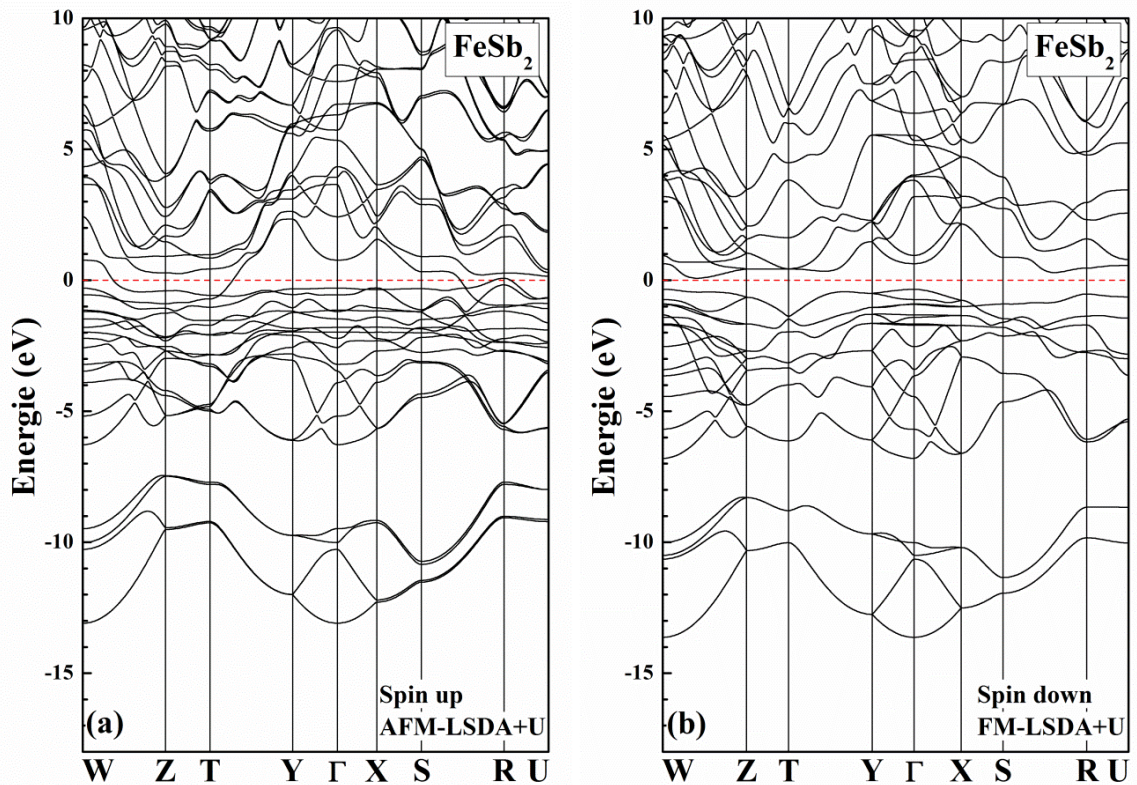


**Figure. III.I.19:** Calcul antiferromagnétique de la structure de bande du  $\text{FeP}_2$  dans la structure marcasite en utilisant LSDA+U (a) spin up, et (b) spin down. La ligne horizontale montre l'énergie de Fermi.



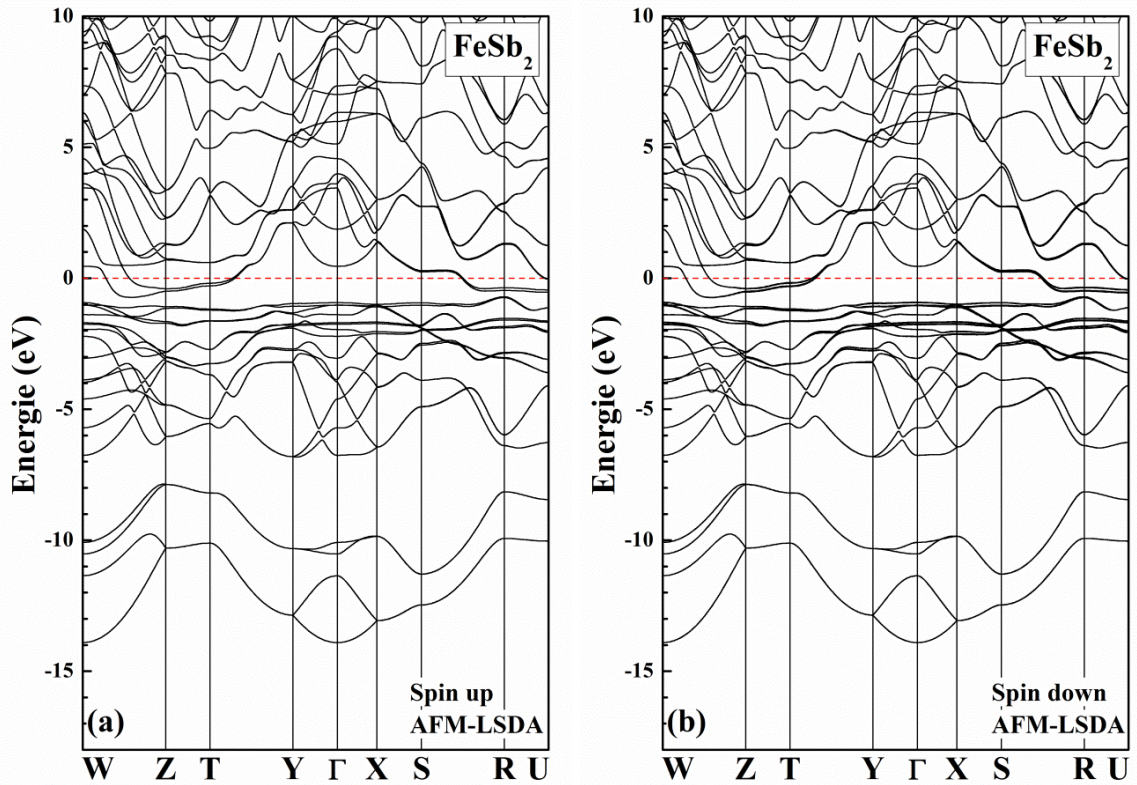


**Figure. III.I.20:** Calcul ferromagnétique (FM) de la structure de bande du FeSb<sub>2</sub> dans la structure marcasite en utilisant LSDA (a) spin up, et (b) spin down. La ligne horizontale montre l'énergie de Fermi.

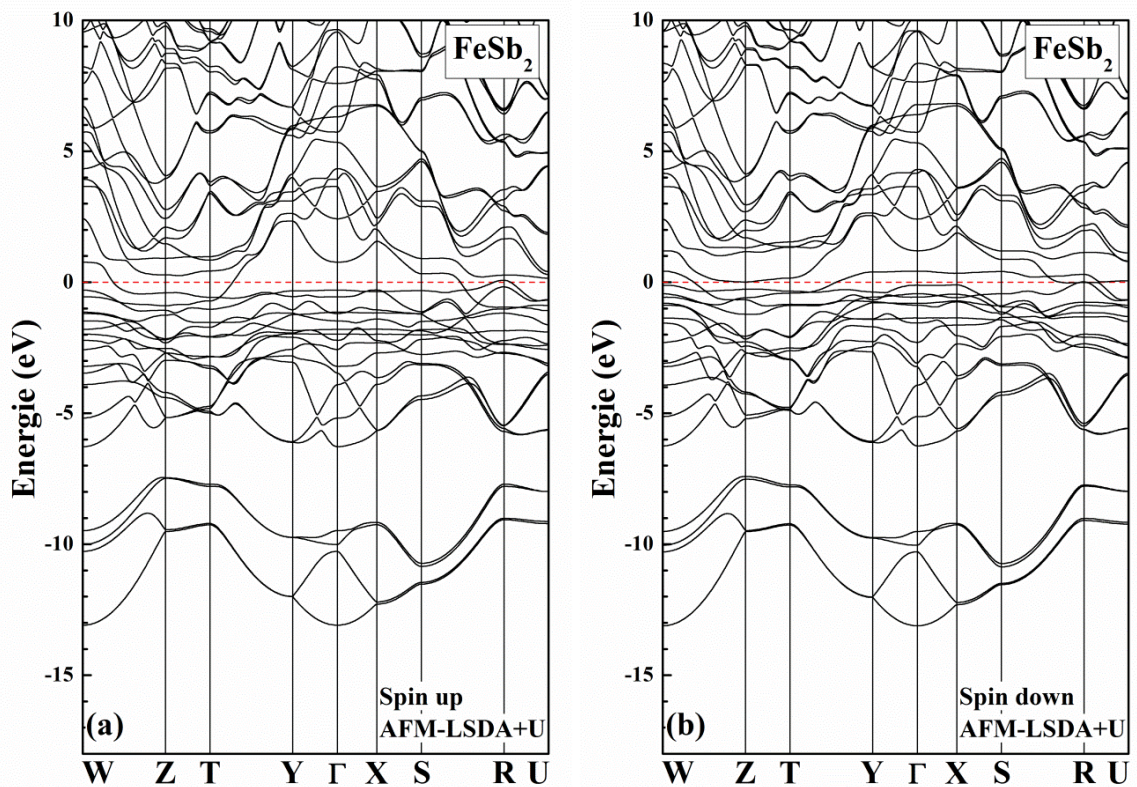


**Figure. III.I.21:** Calcul ferromagnétique (FM) de la structure de bande du FeSb<sub>2</sub> dans la structure marcasite en utilisant LSDA+U (a) spin up, et (b) spin down. La ligne horizontale montre l'énergie de Fermi.





**Figure. III.I.22:** Calcul antiferromagnétique de la structure de bande du FeSb<sub>2</sub> dans la structure marcasite en utilisant LSDA (a) spin up, et (b) spin down. La ligne horizontale montre l'énergie de Fermi.



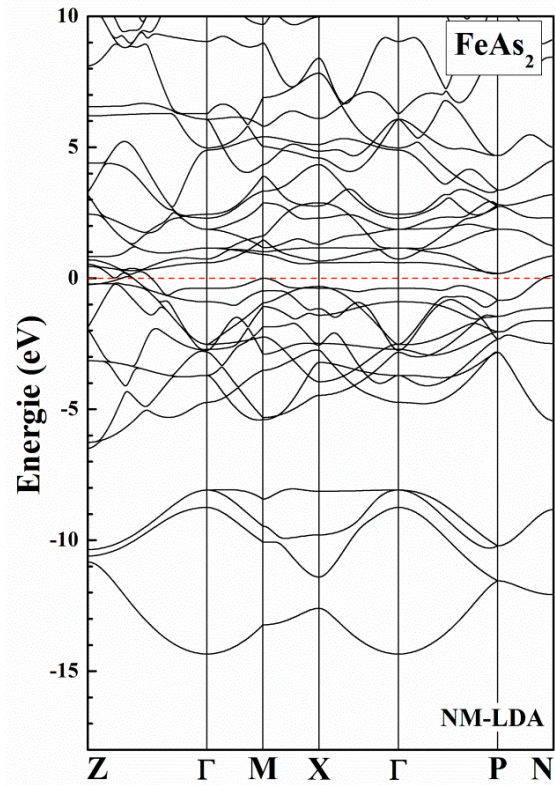
**Figure. III.I.23:** Calcul antiferromagnétique de la structure de bande du FeSb<sub>2</sub> dans la structure marcasite en utilisant LSDA+U (a) spin up, et (b) spin down. La ligne horizontale montre l'énergie de Fermi.

Les Figures (III.I.24, III.I.26 et III.I.28) présentent les structures de bandes calculées le long des lignes de haute symétrie de la zone de Brillouin associée à la structure  $\text{CuAl}_2$  pour  $\text{FeAs}_2$ ,  $\text{FeP}_2$  et  $\text{FeSb}_2$ , respectivement dans l'état non magnétique (NM).

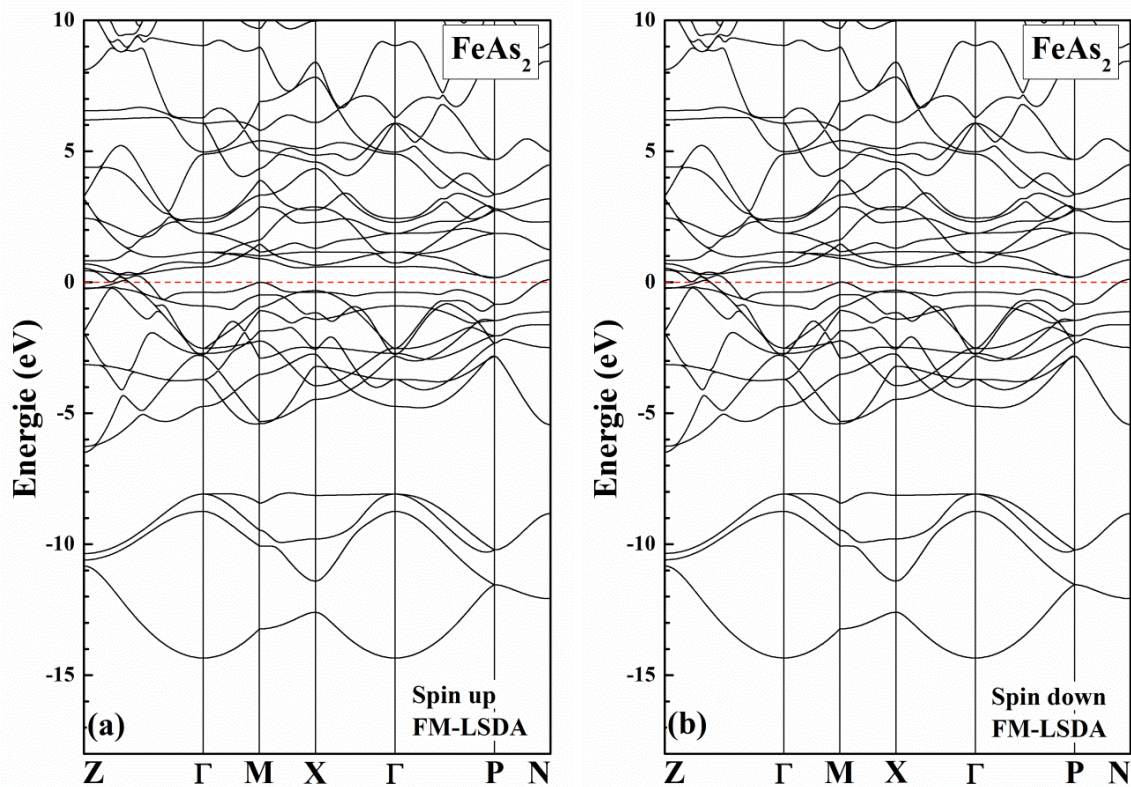
Il est clair que les spectres de structures de bandes présentent presque la même topologie bien qu'il y ait quelques différences pour les trois composés étudiés, la bande de valence et la bande de conduction se chevauchent et il n'y a plus de gap au niveau de Fermi. Les orbitales Fe-3d se localisent autour du niveau de Fermi induisant un comportement métallique.

Pour l'état FM étudié en utilisant la LSDA [Figures : III.I.25(a), (b)], [III.I.27(a), (b)] et [III.I.29(a), (b)], nous avons vu d'un point de vue structurale pour les deux composées  $\text{FeAs}_2$  et  $\text{FeP}_2$  que l'état FM était similaire à l'état NM, ce qui explique la structure de bande est identique pour les deux directions de spin et identique à celle de l'état NM. Les mêmes caractéristiques ont été reportées pour le  $\text{FeSb}_2$ , où les états 3d-Fe sont localisés autour de niveau de Fermi, induisant un comportement métallique tout comme ceux de l'état FM calculé par la LDA. En conséquence ces matériaux sont des conducteurs suivant les deux approximations LDA et LSDA.

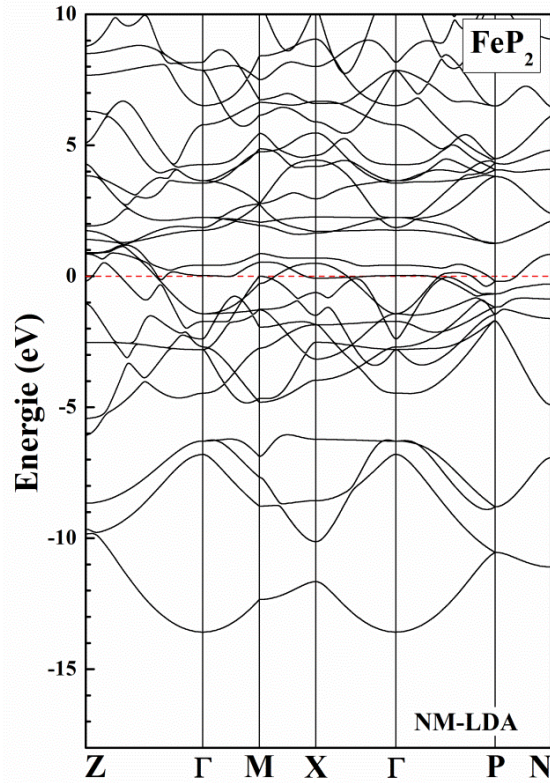




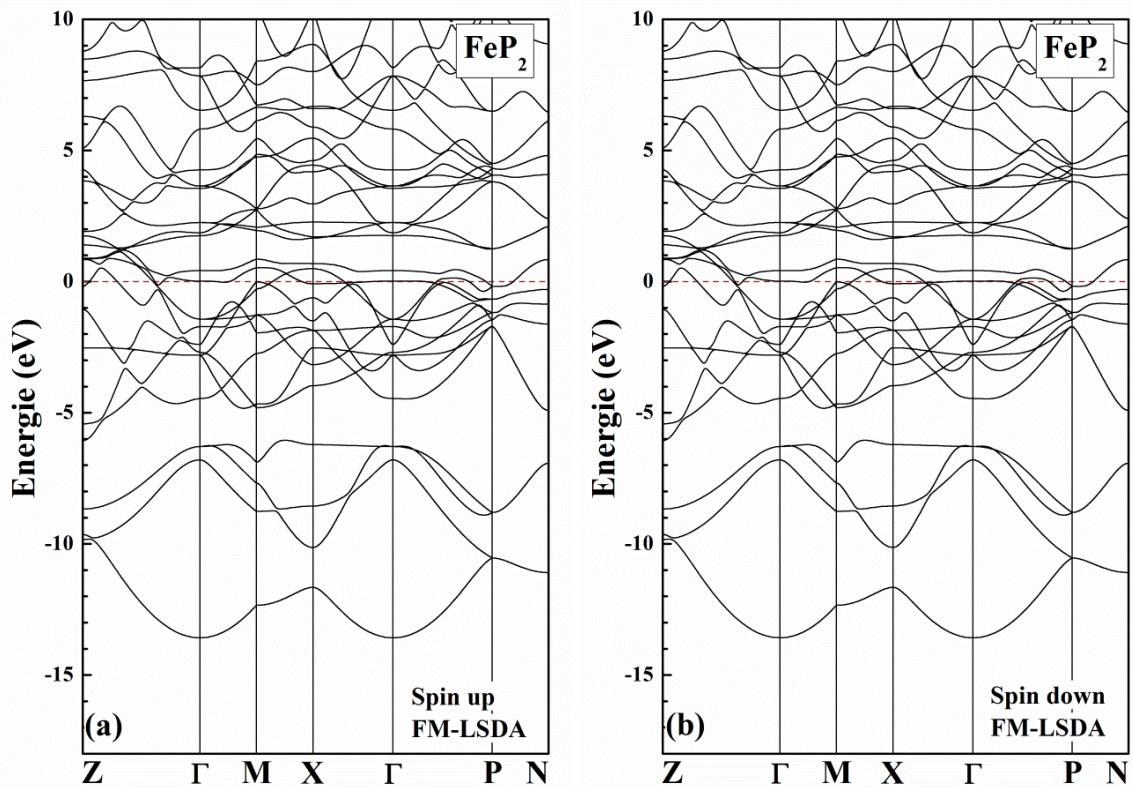
**Figure. III.I.24 :** Calcul non magnétique (NM) de la structure de bande du  $\text{FeAs}_2$  dans la structure  $\text{CuAl}_2$  en utilisant LDA. La ligne horizontale montre l'énergie de Fermi.



**Figure. III.I.25:** Calcul ferromagnétique (FM) de la structure de bande du  $\text{FeAs}_2$  dans la structure  $\text{CuAl}_2$  en utilisant LSDA (a) spin up, et (b) spin down. La ligne horizontale montre l'énergie de Fermi.

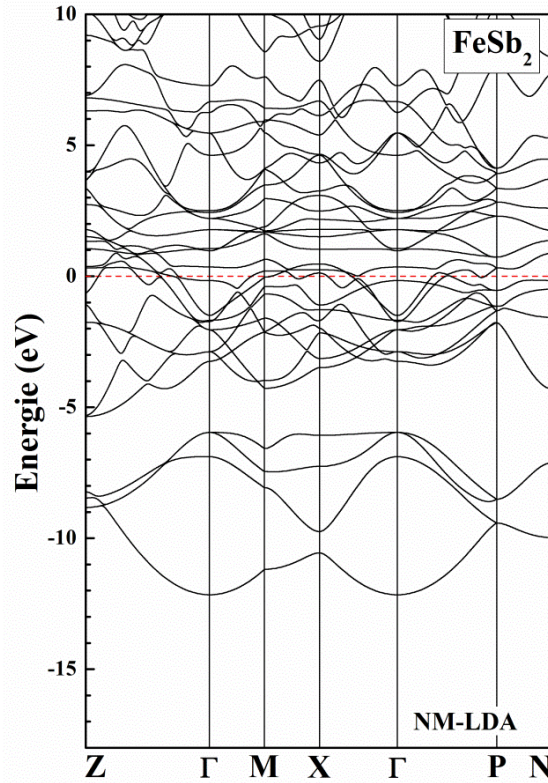


**Figure. III.I.26:** Calcul non magnétique (NM) de la structure de bande du  $\text{FeP}_2$  dans la structure  $\text{CuAl}_2$  en utilisant LDA. La ligne horizontale montre l'énergie de Fermi.

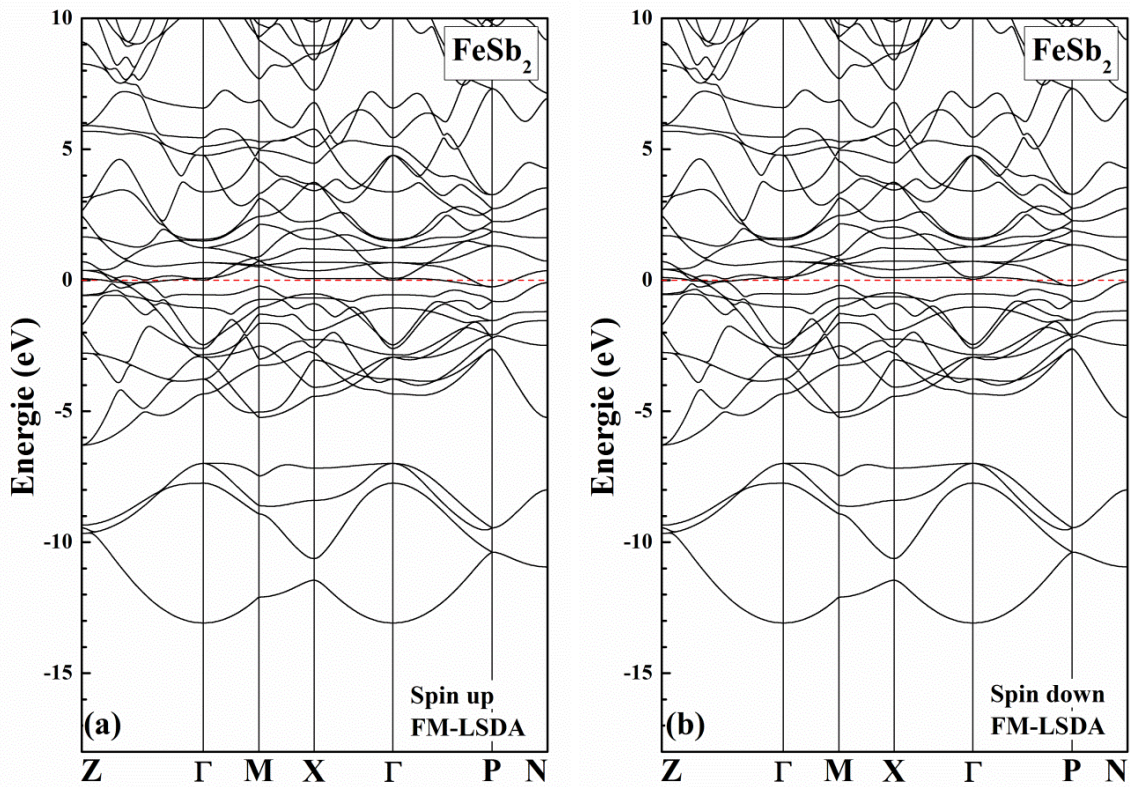


**Figure. III.I.27:** Calcul ferromagnétique (FM) de la structure de bande du  $\text{FeP}_2$  dans la structure  $\text{CuAl}_2$  en utilisant LSDA (a) spin up, et (b) spin down. La ligne horizontale montre l'énergie de Fermi.





**Figure. III.I.28:** Calcul non magnétique (NM) de la structure de bande du  $\text{FeSb}_2$  dans la structure  $\text{CuAl}_2$  en utilisant LDA. La ligne horizontale montre l'énergie de Fermi.



**Figure. III.I.29:** Calcul ferromagnétique (FM) de la structure de bande du  $\text{FeSb}_2$  dans la structure  $\text{CuAl}_2$  en utilisant LSDA (a) spin up, et (b) spin down. La ligne horizontale montre l'énergie de Fermi.

### III.I.3. Les densités d'états

Afin de fournir une description plus qualitative des états de bande de nos composés, nous avons calculés les densités d'états totales et partielles (TDOS et PDOS respectivement) en appliquant la méthode du Tétraèdre, développée par Blöck et *al.* [89]. Le niveau de Fermi est pris comme origine des énergies ( $E_F = 0$ ).

Dans les Figures III.1.30- III.I.35, sont illustrées les différentes contributions de la densité d'états totale et partielle projetés entre -15 eV et 10 eV des composées binaires FeAs<sub>2</sub>, FeP<sub>2</sub> et FeSb<sub>2</sub> dans la phase marcassite, est cela dans l'état FM (LSDA, LSDA+*U*) et AFM (LSDA, LSDA+*U*).

On remarque que les deux directions de spin (spin up et spin down) présentent des densités d'état identiques ainsi il est clair que les spectres de densités d'états présentent presque la même topologie bien qu'il y ait quelques différences pour ces composés étudiés. Cette densité d'état est caractérisée par trois régions. A partir de la densité d'état partielle, on peut définir le caractère de chaque région de ces composés.

La première région entre -15eV et -8.5eV est dominée par le caractère *s* des atomes As, P et Sb. La seconde région entre -6 eV jusqu' à le niveau du Fermi  $E_F$ , elle est prédominée par les états *p* des atomes As, P et Sb avec une forte contribution des états *3d* de Fer. La dernière région qui est situé après le niveau de Fermi  $E_F$ , caractérisé par une forte hybridation des états *d* de Fe et *p* de l'anion (P, As et Sb). Ces composés comportent des liaisons hybrides de type *p-d* où chaque anion se retrouve dans un environnement tétraédrique de cation.



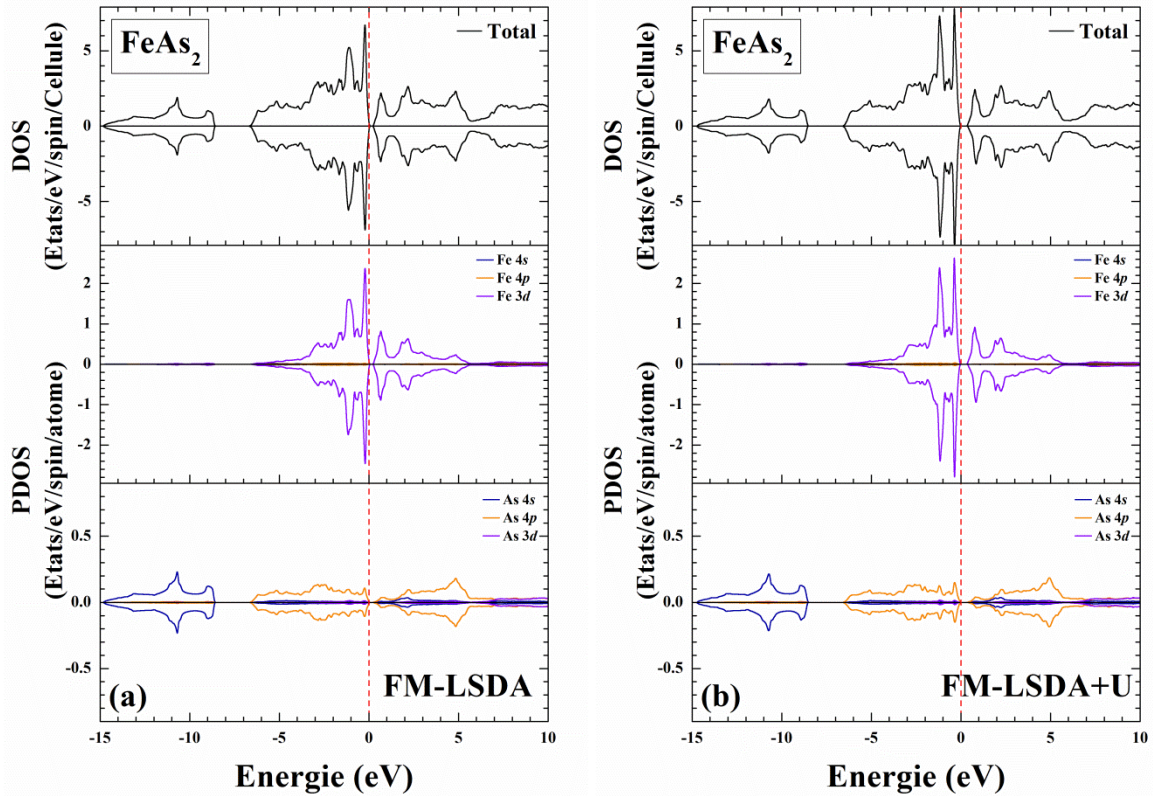


Figure. III.I.30: Calcul spin-polarisé de la densité d'états totale et partielle du  $\text{FeAs}_2$  dans la structure marccassite en utilisant (a) LSDA et (b) LSDA+U.

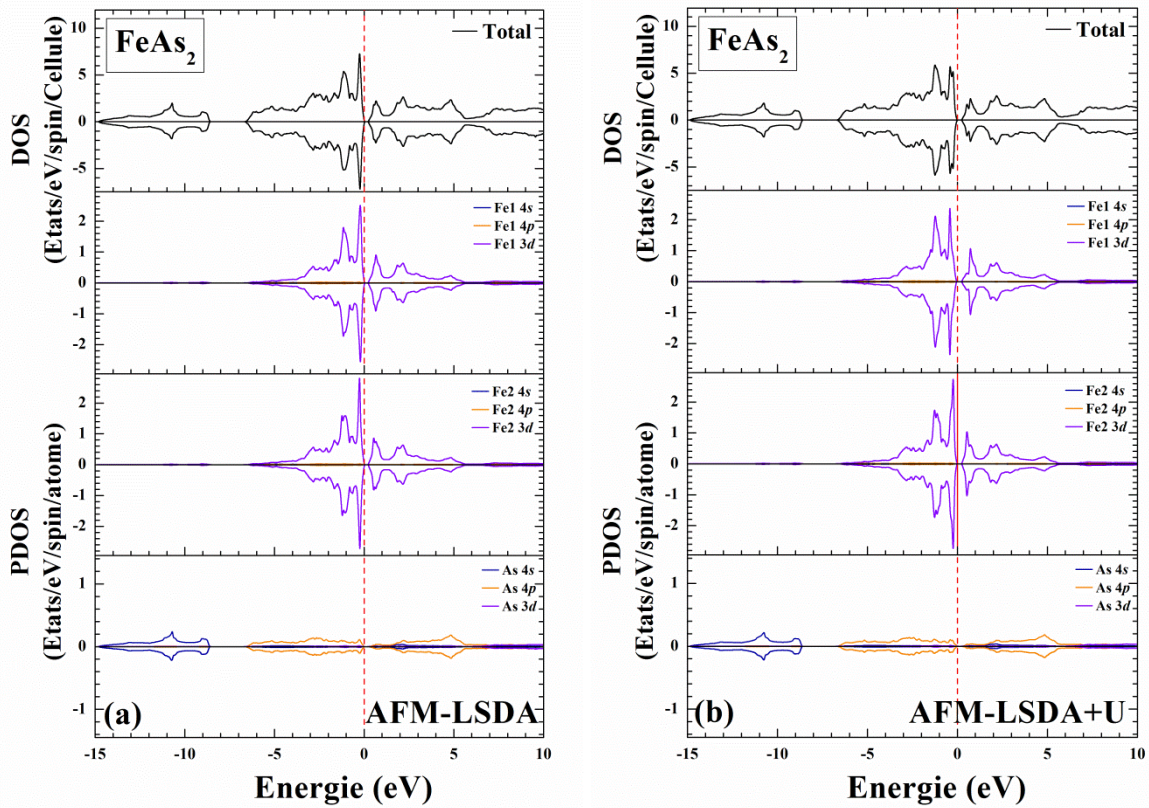


Figure. III.I.31: Calcul antiferromagnétique de la densité d'états totale et partielle du  $\text{FeAs}_2$  dans la structure marccassite en utilisant (a) LSDA et (b) LSDA+U.



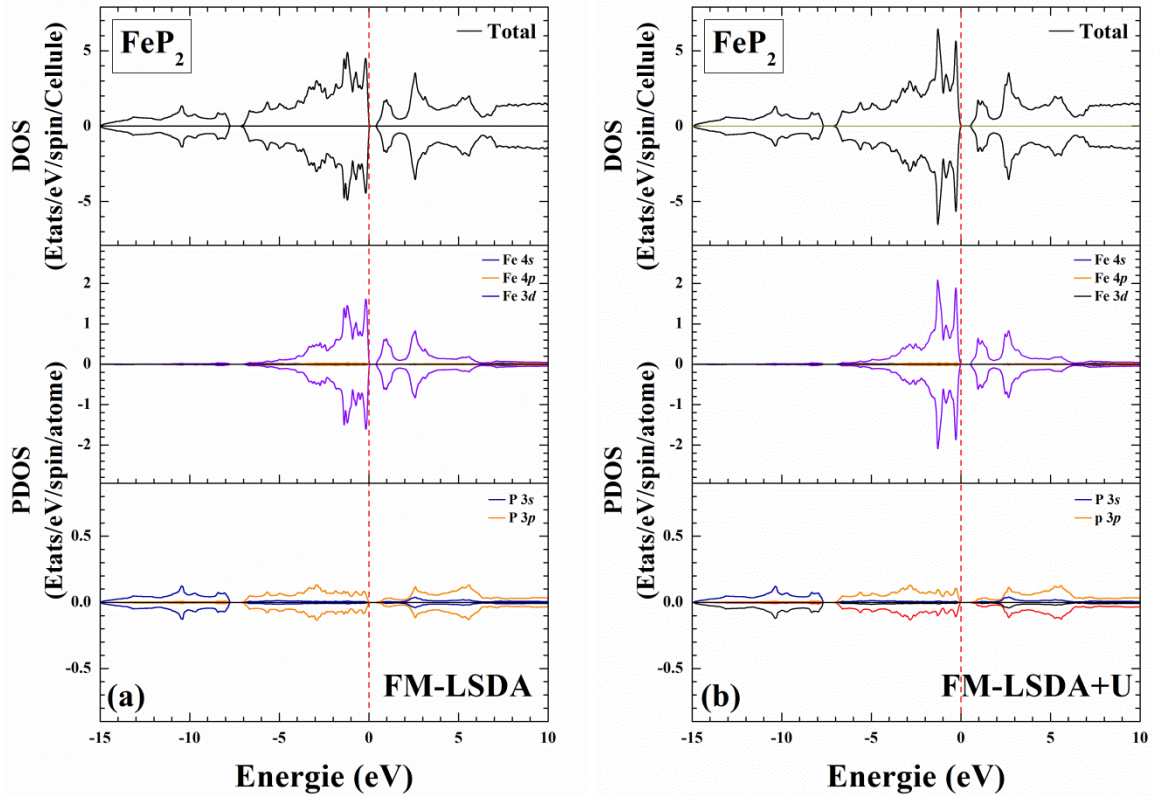


Figure. III.32: Calcul spin-polarisé de la densité d'états totale et partielle du FeP<sub>2</sub> dans la structure marccassite en utilisant (a) LSDA et (b) LSDA+U.

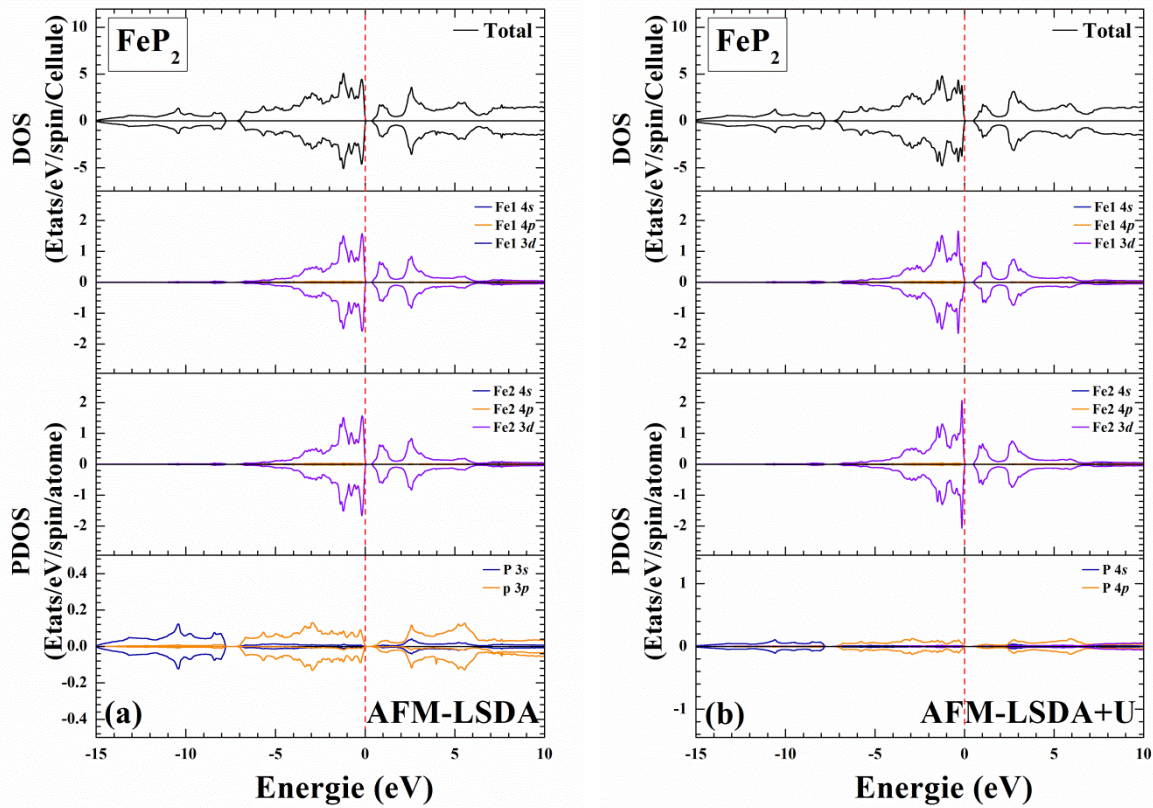


Figure III.33: Calcul antiferromagnétique de la densité d'états totale et partielle du FeP<sub>2</sub> dans la structure marccassite en utilisant (a) LSDA et (b) LSDA+U.



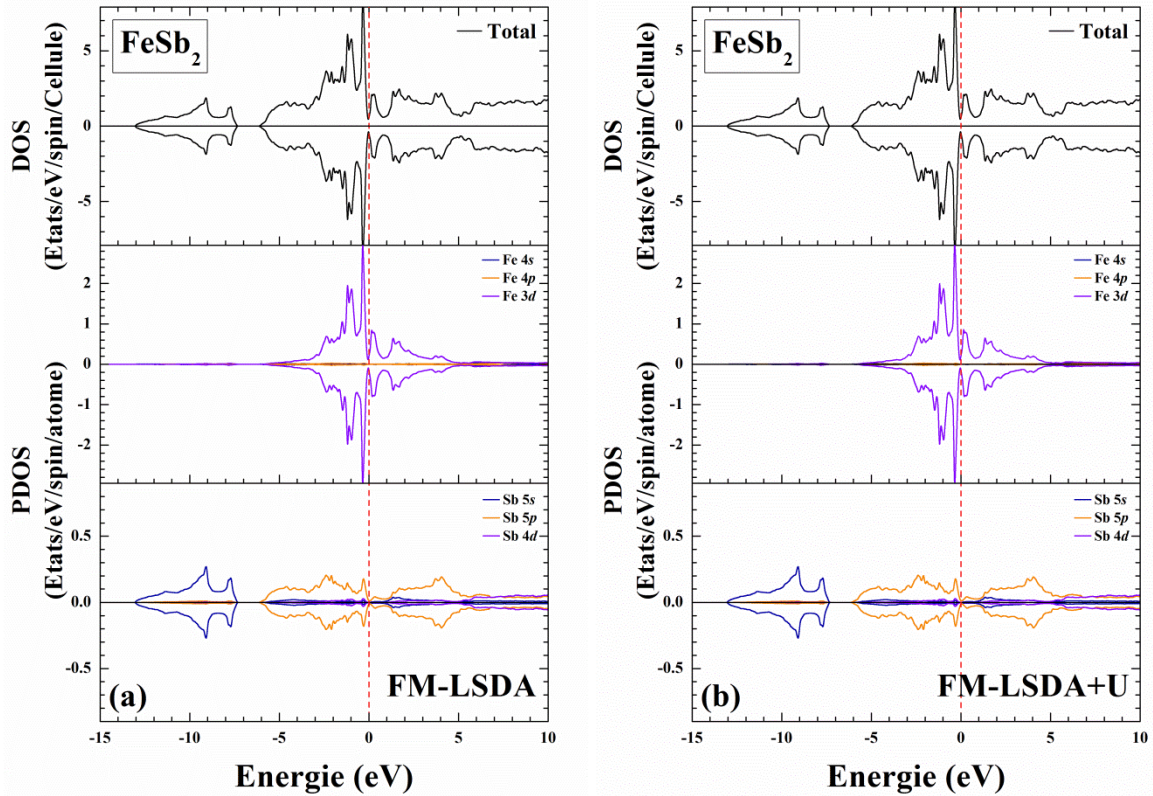


Figure.III.34 : Calcul spin-polarisé de la densité d'états totale et partielle du FeSb<sub>2</sub> dans la structure marcssite en utilisant (a) LSDA et (b) LSDA+U.

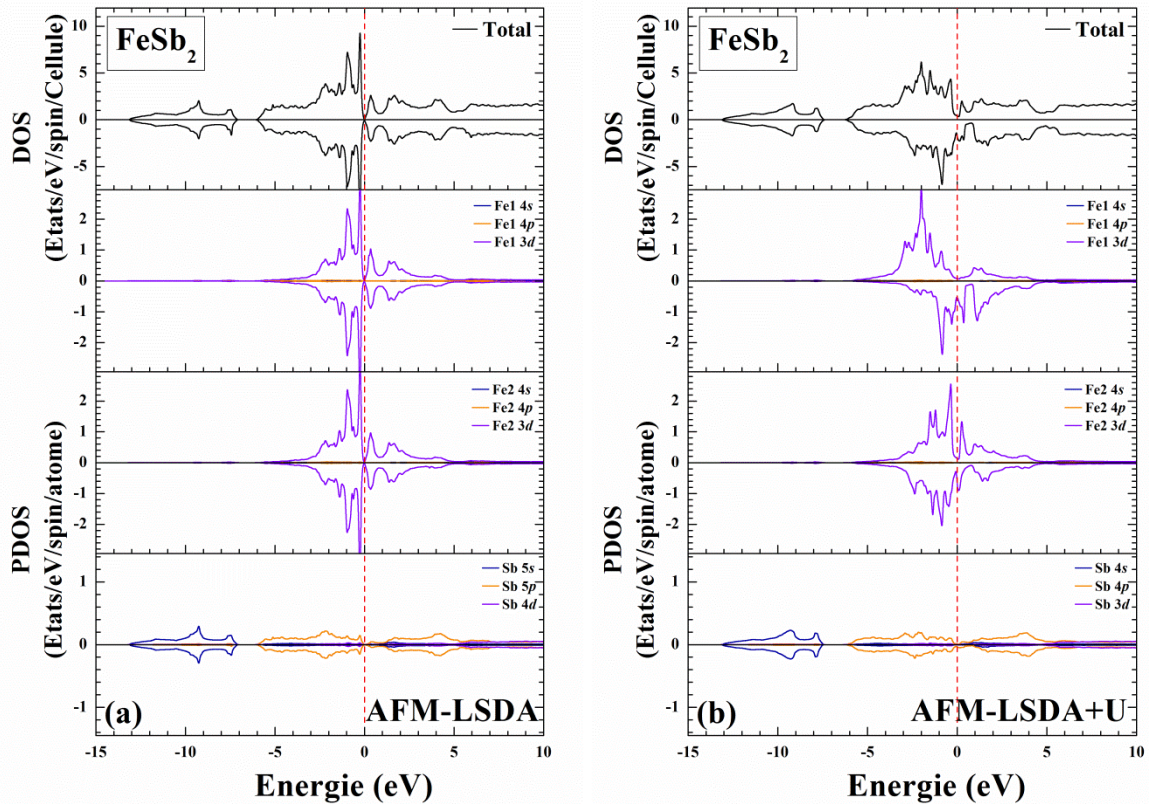
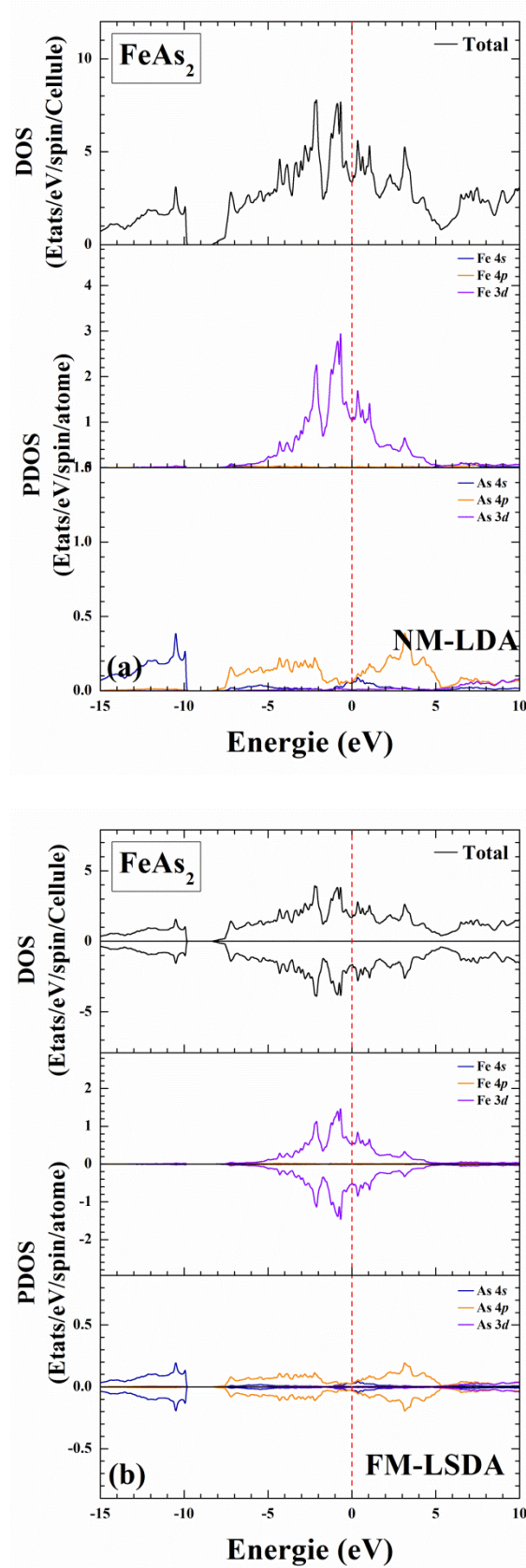


Figure. III. I. 35 : Calcul antiferromagnétique de la densité d'états totale et partielle du FeSb<sub>2</sub> dans la structure marcssite en utilisant (a) LSDA et (b) LSDA+U.

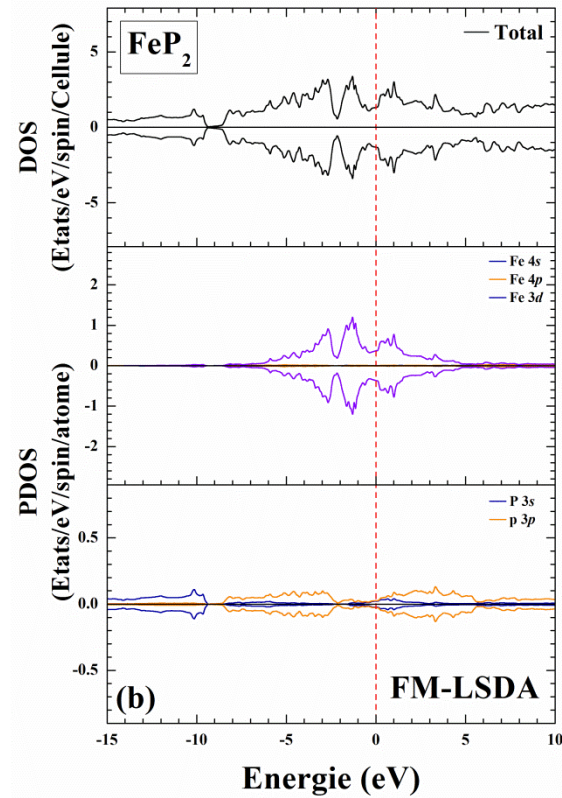
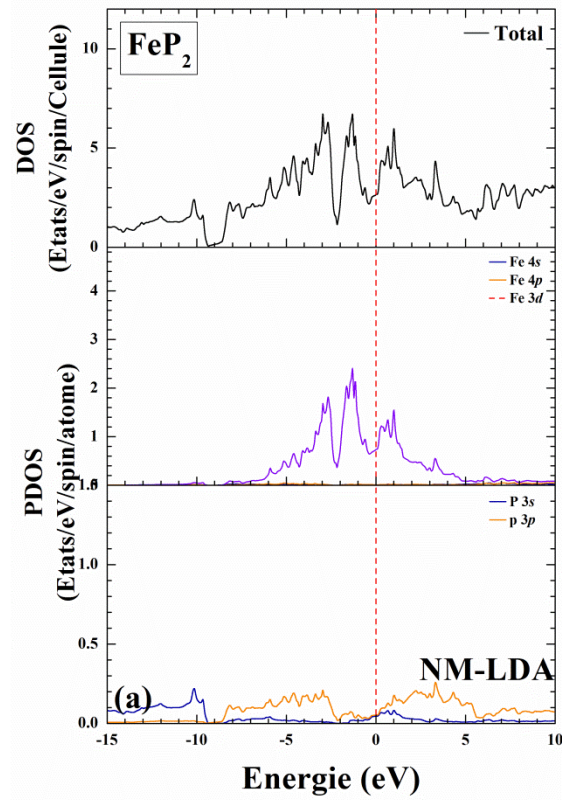
Concernant la description des densités d'états calculés pour les trois composés  $\text{FeAs}_2$ ,  $\text{FeP}_2$  et  $\text{FeSb}_2$  dans la phase tétragonale de type  $\text{CuAl}_2$  sont présentés dans les Figures III.I.36- III. I.38 et cela dans l'état NM (LDA) et FM (LSDA).

Pour ces trois composés dans l'état non- magnétique (figures III.I.36(a), III.I.37(a) et III.I.38(a)) le bas de la bande de valence est dominé de  $\sim -15$  à  $-10$  eV par les états  $4s\text{-As}$ , de  $\sim -15$  à  $-11$  eV par les états  $3s\text{-P}$  et de  $\sim -15$  à  $-12$  eV par les états  $5s\text{-Sb}$ , respectivement Pour le  $\text{FeAs}_2$ ,  $\text{FeP}_2$  et  $\text{FeSb}_2$ . La bande de valence qui s'étend de  $-6$  eV jusqu'au niveau de Fermi, dérive essentiellement des états  $\text{Fe-}3d$  avec la contribution des états  $\text{As-}4p$ ,  $\text{P-}3p$  et  $\text{Sb-}5p$ , respectivement Pour le  $\text{FeAs}_2$ ,  $\text{FeP}_2$  et  $\text{FeSb}_2$ , qui s'étendent au delà de ce dernier jusqu'à  $6$  eV.

Pour l'état FM calculé en utilisant la LSDA (figures III.I.36(b), III.I.37(b) et III.I.38(b)), nous avons obtenu des structures de bandes identiques à celles de l'état NM pour les deux directions de spin et pour les trois composés. Ceci inclut des densités d'états à caractères de bandes identiques. Les deux approximations LSDA et LDA montrent que les composés  $\text{FeAs}_2$ ,  $\text{FeP}_2$  et  $\text{FeSb}_2$ , dans la structure tétragonale de type  $\text{CuAl}_2$ , présentent un comportement métallique.

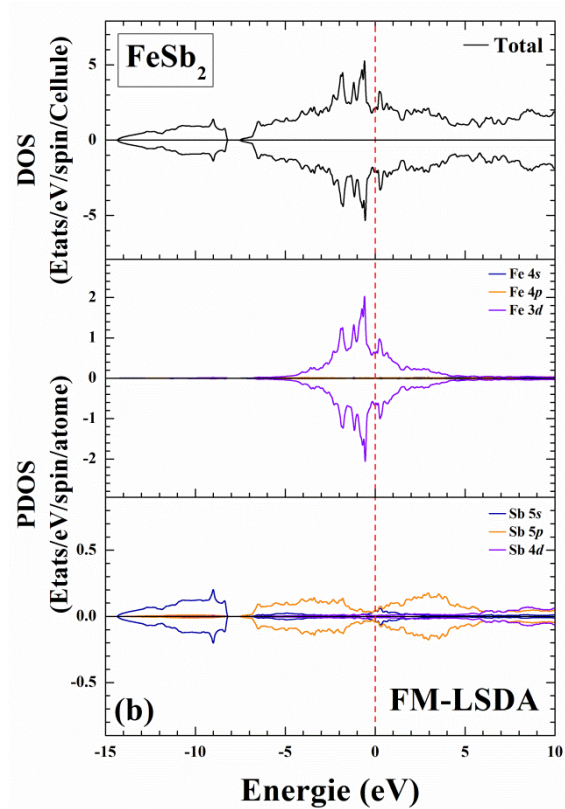
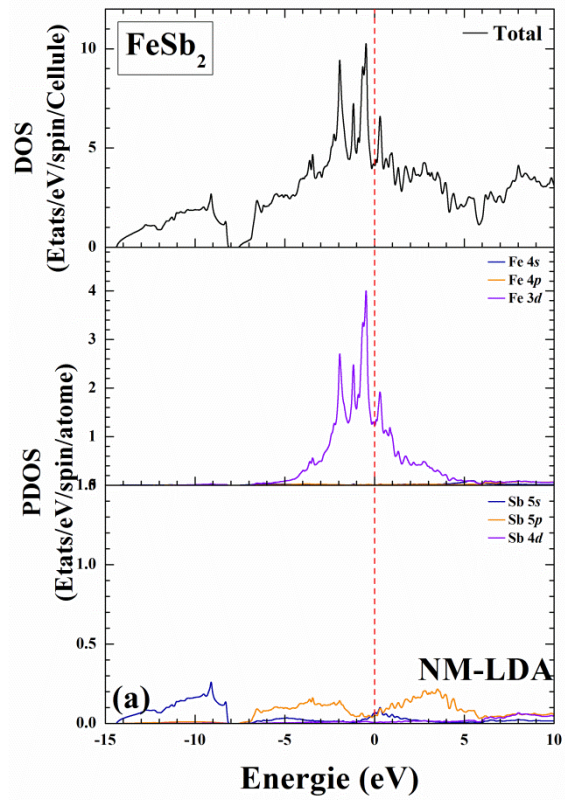


**Figure. III. I. 36 :** Calcul de la densité d'états totale et partielle du FeAs<sub>2</sub> dans la structure CuAl<sub>2</sub> en utilisant (a) LDA et (b) LSDA.



**Figure. III. I. 37 :** Calcul de la densité d'états totale et partielle du FeP<sub>2</sub> dans la structure CuAl<sub>2</sub> en utilisant (a) LDA et (b) LSDA.





**Figure. III. I. 38** : Calcul de la densité d'états totale et partielle du  $\text{FeSb}_2$  dans la structure  $\text{CuAl}_2$  en utilisant (a) LDA et (b) LSDA.

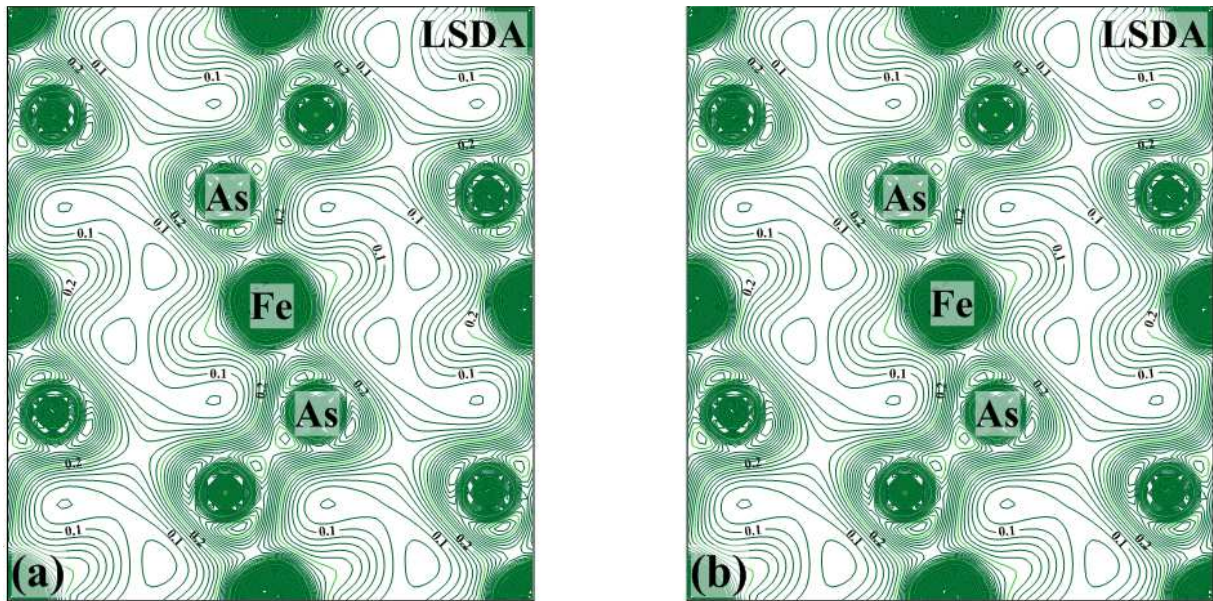
### III.1.4. Les densités de charges

Le calcul de la densité de charge électronique qui est présenté généralement dans un plan où selon une direction, nous informe sur le transfert de charge et sur la nature des liaisons dans le matériau, à savoir le caractère ionique ou covalent.

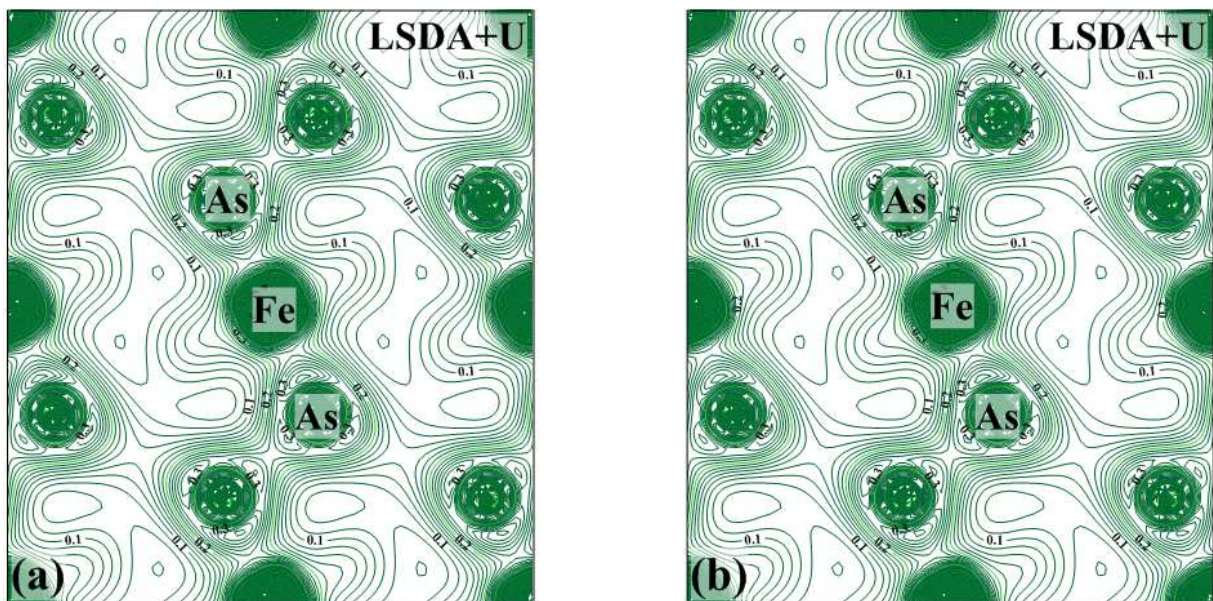
Pour mieux visualiser la nature des caractères des liaisons et pour expliquer le transfert de charge entre les atomes de Fer, Arsenic, Phosphore et Antimoine, nous avons tracé les contours de la densité de charge de valence pour les composées binaires  $\text{FeAs}_2$ ,  $\text{FeP}_2$  et  $\text{FeSb}_2$ , dans la phase marcassite suivant le plan (110).

Les distributions de charge sont présentés dans les Figures (III.I.39-III.I.50), pour les trois composées, et cela dans l'état FM (LSDA et LSDA+ $U$ ) et AFM (LSDA et LSDA+ $U$ ) qui s'avèrent identiques, ainsi on remarque que la liaison est localisée entre les deux atomes, et que le transfert de charge du cation vers l'anion augmente avec l'augmentation de la différence des valeurs d'électronégativité indiquées dans le tableau III.1. L'atome métallique (Fer) joue le rôle du cation, et les autres atomes pnictogènes (As, P et Sb) jouent le rôle des anions, donc il y a un transfert de charge de cation vers les anions.

La liaison dans ces matériaux est covalente partiellement ionique. Les états  $3d$  du Fer ont une valeur appréciable autour des positions de l'anion ce qui confirme une forte hybridation entre les états  $p-d$ .

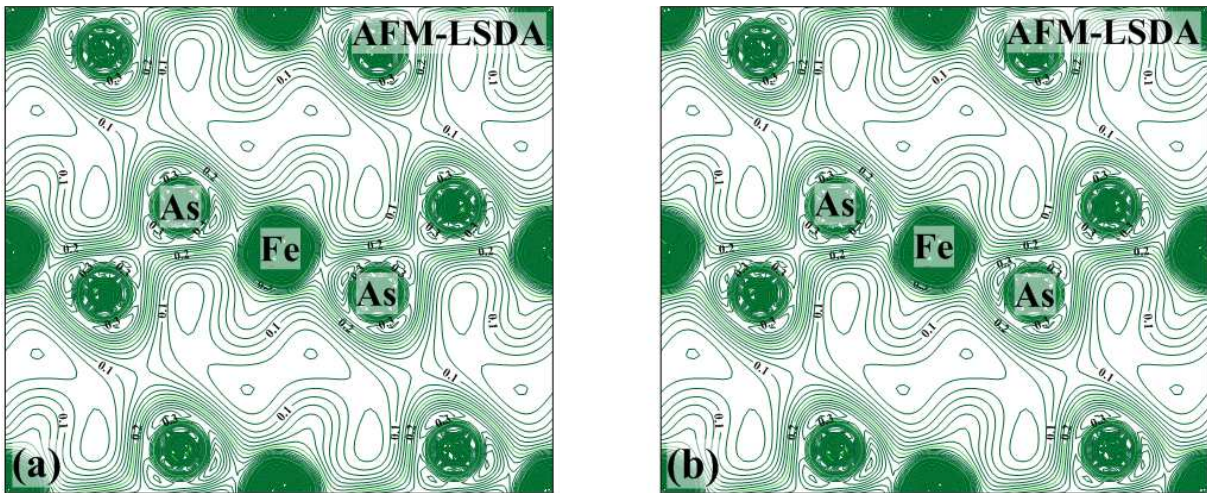


**Figure III.1.39 :** La densité de charge dans l'état ferromagnétique (a) spin haut et (b) spin bas, du FeAs<sub>2</sub> calculée par LSDA dans le plan (110) de la structure orthorhombique.

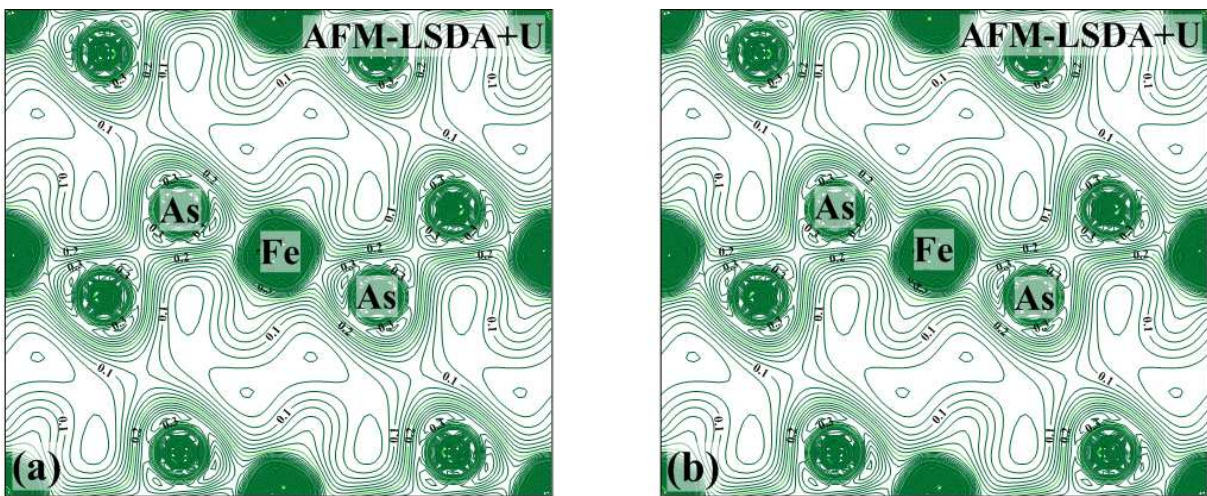


**Figure III.1.40 :** La densité de charge dans l'état ferromagnétique (a) spin haut et (b) spin bas, du FeAs<sub>2</sub> calculée par LSDA+U dans le plan (110) de la structure orthorhombique.



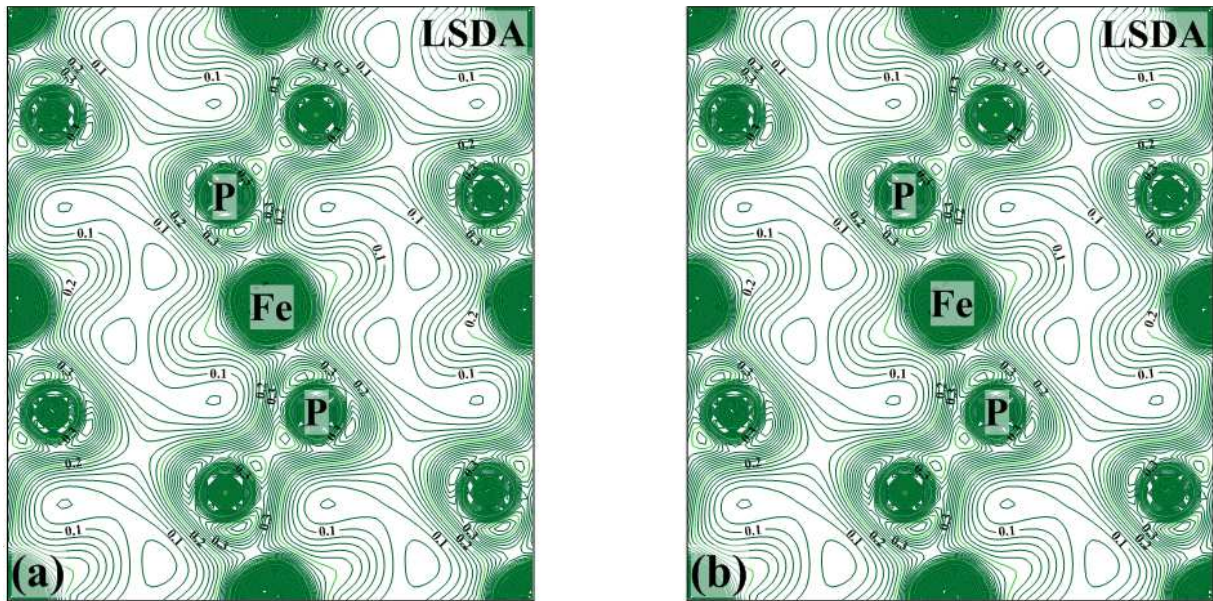


**Figure III.1.41 :** La densité de charge dans l'état antiferromagnétique (a) spin haut et (b) spin bas, du  $\text{FeAs}_2$  calculée par LSDA dans le plan (110) de la structure orthorhombique.

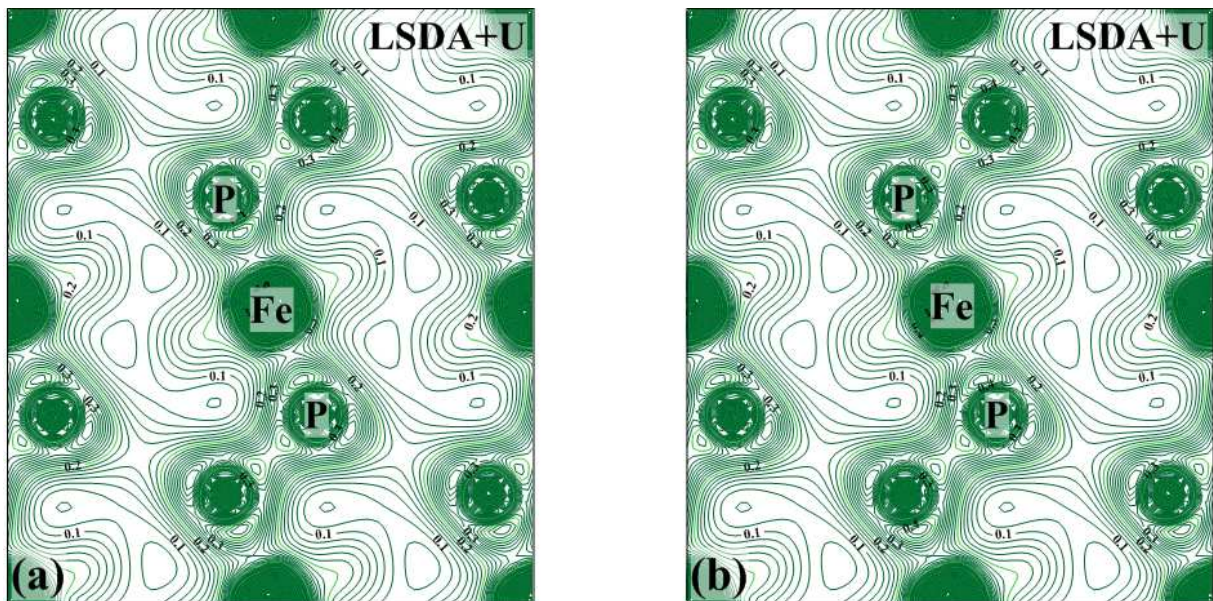


**Figure III.1.42 :** La densité de charge dans l'état antiferromagnétique (a) spin haut et (b) spin bas, du  $\text{FeAs}_2$  calculée par LSDA+U dans le plan (110) de la structure orthorhombique.



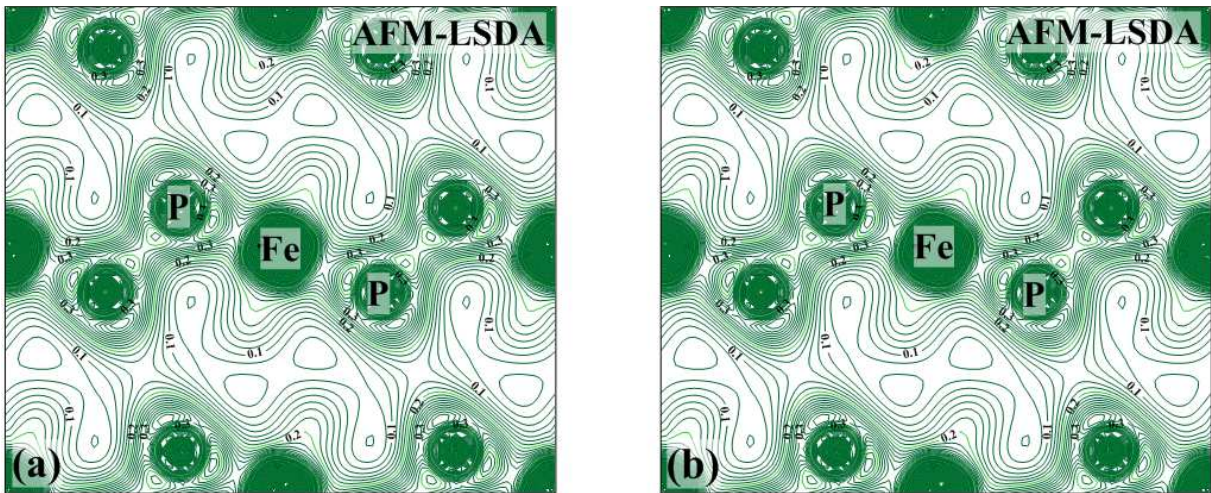


**Figure III.1.43 :** La densité de charge dans l'état ferromagnétique (a) spin haut et (b) spin bas, du FeP<sub>2</sub> calculée par LSDA dans le plan (110) de la structure orthorhombique.

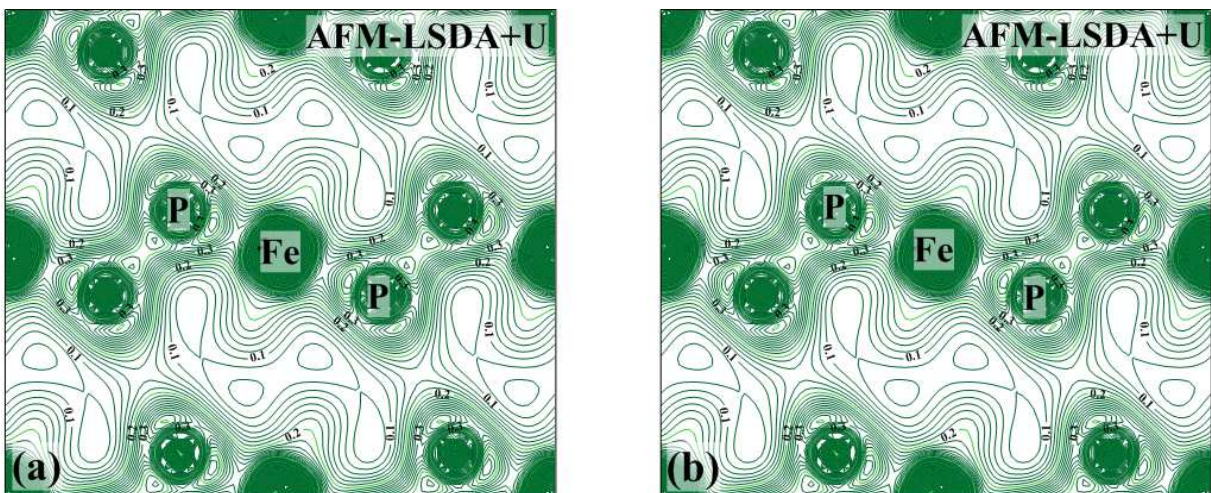


**Figure III.1.44 :** La densité de charge dans l'état ferromagnétique (a) spin haut et (b) spin bas, du FeP<sub>2</sub> calculée par LSDA+U dans le plan (110) de la structure orthorhombique.



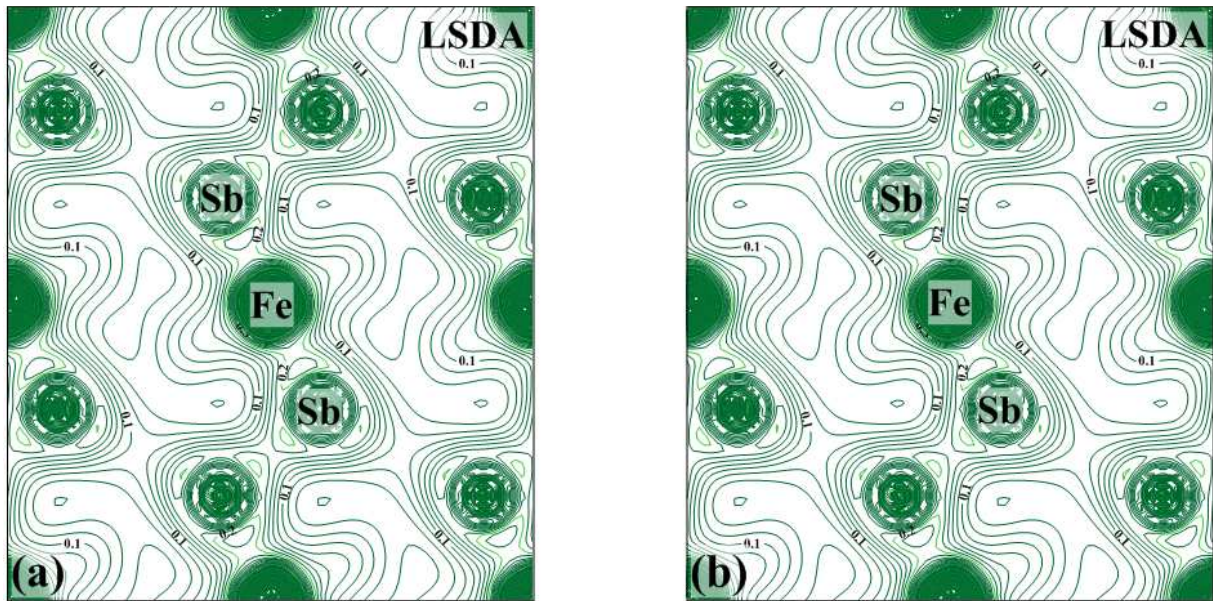


**Figure III.1.45 :** La densité de charge dans l'état antiferromagnétique (a) spin haut et (b) spin bas, du  $\text{FeP}_2$  calculée par LSDA dans le plan (110) de la structure orthorhombique.

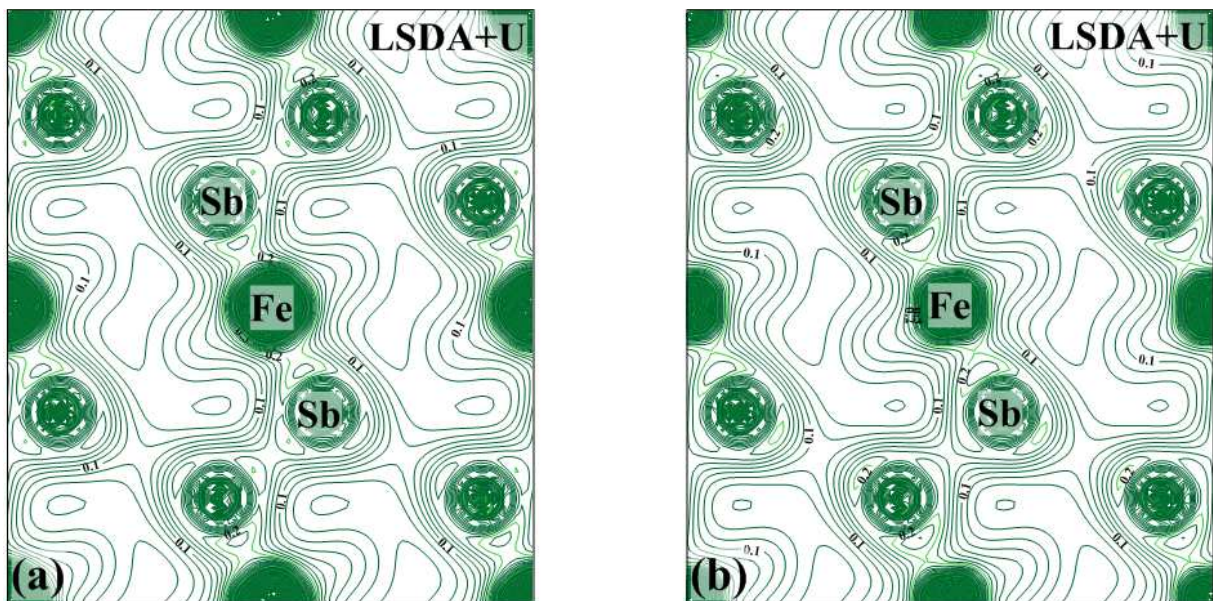


**Figure III.1.46 :** La densité de charge dans l'état antiferromagnétique (a) spin haut et (b) spin bas, du  $\text{FeP}_2$  calculée par LSDA+U dans le plan (110) de la structure orthorhombique.



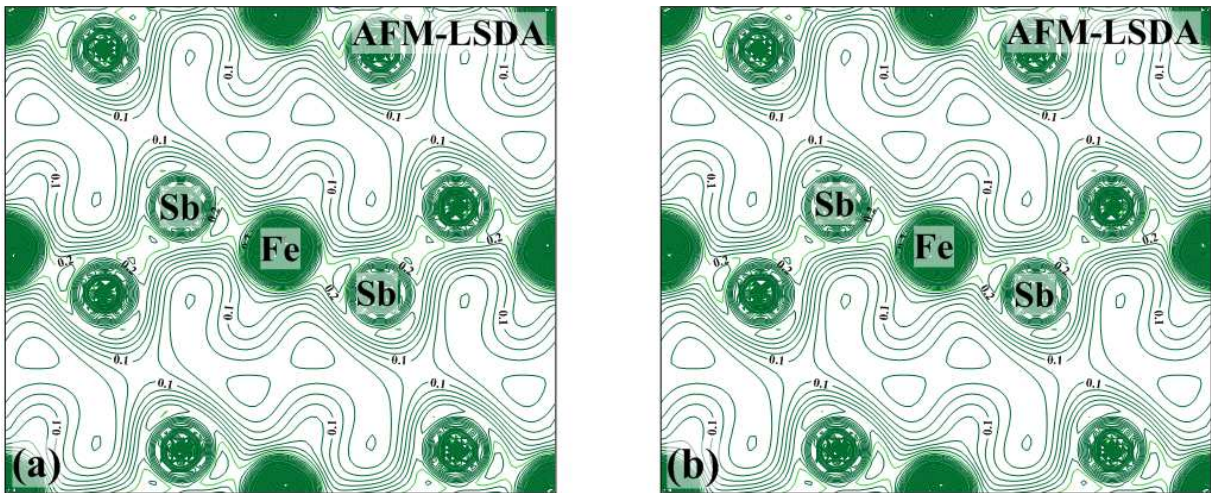


**Figure III.1.47** : La densité de charge dans l'état ferromagnétique (a) spin haut et (b) spin bas, du  $\text{FeSb}_2$  calculée par LSDA dans le plan (110) de la structure orthorhombique.

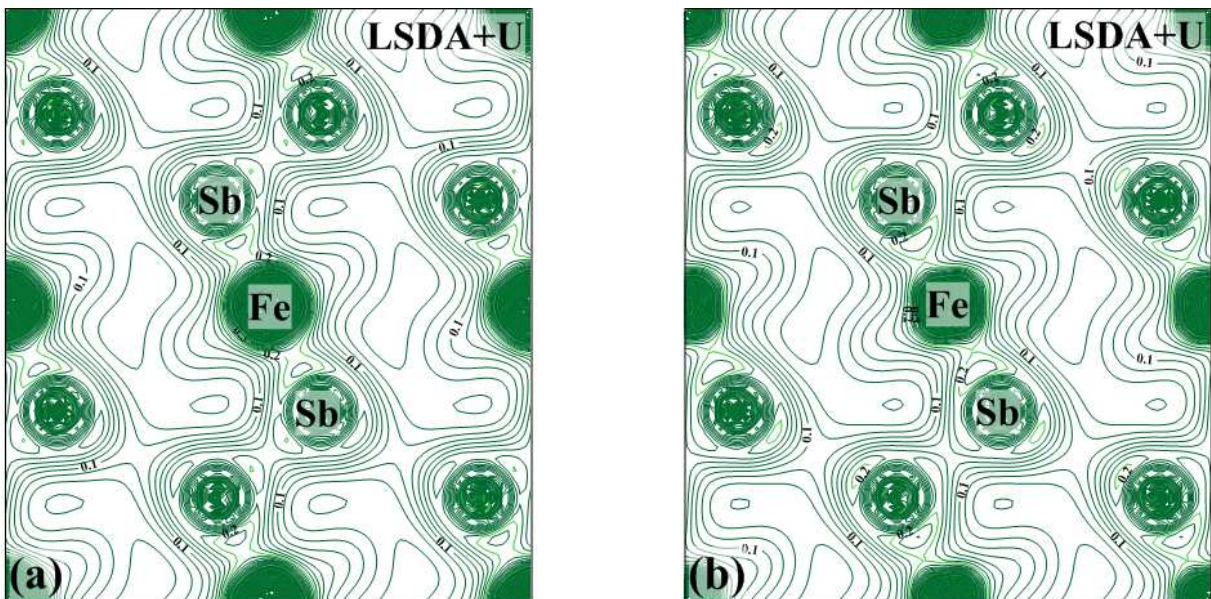


**Figure III.1.48** : La densité de charge dans l'état ferromagnétique (a) spin haut et (b) spin bas, du  $\text{FeSb}_2$  calculée par LSDA+U dans le plan (110) de la structure orthorhombique.





**Figure III.1.49** : La densité de charge dans l'état antiferromagnétique (a) spin haut et (b) spin bas, du  $\text{FeSb}_2$  calculée par LSDA dans le plan (110) de la structure orthorhombique.



**Figure III.1.50** : La densité de charge dans l'état antiferromagnétique (a) spin haut et (b) spin bas, du  $\text{FeSb}_2$  calculée par LSDA+U dans le plan (110) de la structure orthorhombique.

### III.I.5. Le moment magnétique

Nous avons calculé le moment magnétique total des binaires  $\text{FeAs}_2$ ,  $\text{FeP}_2$  et  $\text{FeSb}_2$  dans les deux phases marcassite et  $\text{CuAl}_2$  et cela dans l'état FM et dans l'état AFM pour la phase marcassite. Le moment magnétique total de la cellule unité est décomposé en contributions des sphères et de la région interstitielle. Les calculs effectués avec la LSDA de l'état FM avaient montré que nos matériaux étaient NM, ce qui expliquerait le moment magnétique nul obtenu pour les deux phases.

En utilisant la LSDA+ $U$  pour la structure marcassite, les deux binaires  $\text{FeAs}_2$ ,  $\text{FeP}_2$  ont préservés leur comportement non magnétique avec un moment magnétique nul, par contre le binaire  $\text{FeSb}_2$  a été estimé à  $1.93 \mu_B$ , où la majeure partie est fortement localisée dans les sites du Fer estimée à  $1.39 \mu_B / \text{Fe}$ . Notre valeurs du moment magnétique se rapproche étroitement de la valeur expérimental estimé à  $1.9 \mu_B / \text{Fe}$  par Holseth et *al* [90].

## Partie II: L'alliage ternaire

### III.II.1. Les propriétés structurales

Le  $\text{BaFe}_2\text{As}_2$  a été étudié dans les deux structures tétragonale et orthorhombique dans l'état non-magnétique (NM) en utilisant l'approximation de la densité locale (LDA) et dans la phase ferromagnétique (FM) en utilisant les approximations LSDA, GGA-PBE, LSDA+ $U$  et GGA-PBE+ $U$ , la phase antiferromagnétique (AFM) a été aussi étudié pour la structure orthorhombique en utilisant les deux approximations LSDA et GGA-PBE.

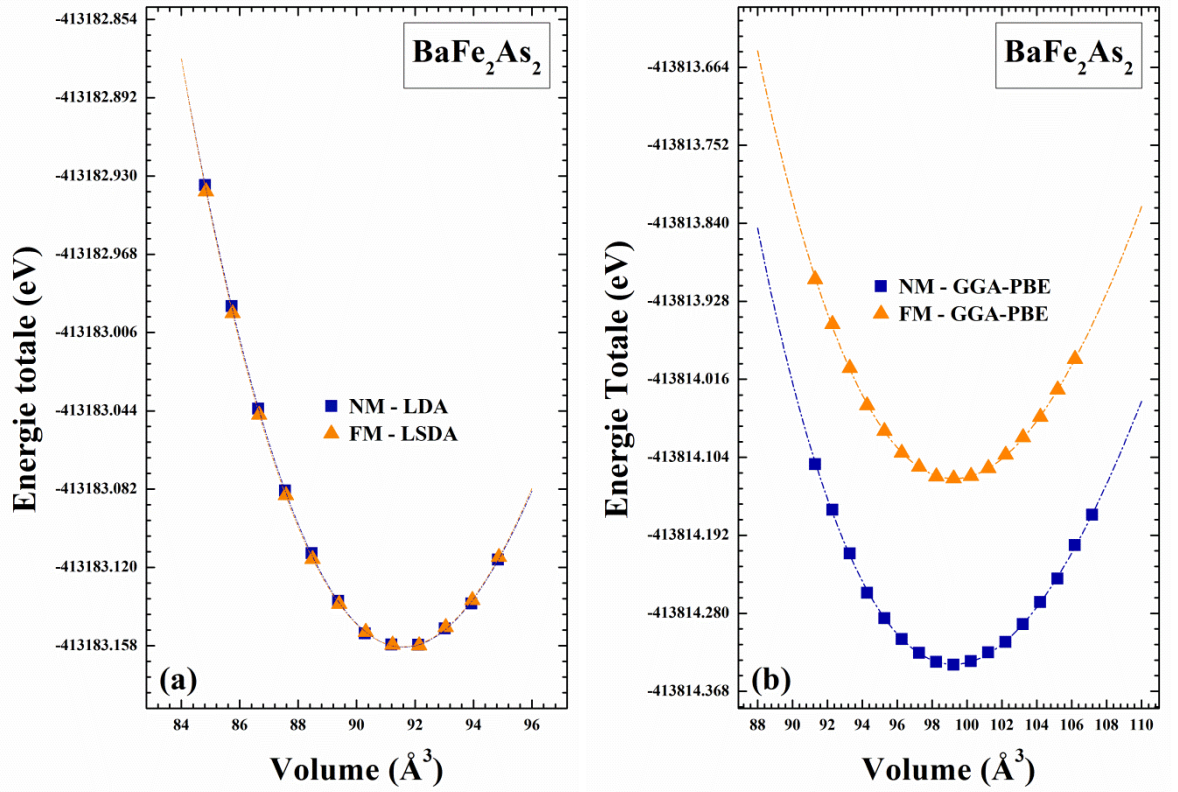
Pour la structure tétragonale, la variation de l'énergie totale en fonction du volume pour les deux états non-magnétique (NM) et ferromagnétique (FM) calculés par la LDA et la LSDA sont donnés dans la Figure III.II.1. (a), et celle des états non-magnétique (NM) et ferromagnétique (FM) calculés en utilisant GGA-PBE sont représentés dans la Figure III.II.1. (b). Les propriétés structurales calculés incluant les paramètres du réseau, les modules de compressibilité et leurs dérivées, le paramètre interne  $Z_{\text{As}}$  ainsi que les longueurs de liaison As-Fe et Fe-Fe, sont donnés dans le tableau III.II.1.

Nous remarquons que les deux courbes de l'état non-magnétique et ferromagnétique obtenues par la LSDA (Figure III.II.1. (a)), pratiquement coïncident ; La différence en énergie est très faible au minimum, de l'ordre de  $\sim 0.0002$  eV. L'approximation GGA-PBE semble qu'une bonne description pour les deux états NM et FM du  $\text{BaFe}_2\text{As}_2$  dans la structure tétragonale où elle présente un comportement non-magnétique (Figure III.II.1. (b)).

Zbiri et *al* [91], en utilisant la méthode du projecteur de l'onde augmentée (APW) avec l'approximation du gradient généralisé (GGA), ont reporté la même chose, les résultats sont donnés dans le tableau III.II.1. Donc, d'un point de vue structural, le cas ferromagnétique est similaire au cas non-magnétique. Du côté expérimental, Rotter et *al.*[57], Huang et *al.* [59], et Su et *al* [60] avaient montrés que le  $\text{BaFe}_2\text{As}_2$  dans la structure tétragonale était non-magnétique.

Les calculs de la longueur de liaison entre Fe-Fe est bien décrite et s'accorde bien avec la valeur expérimentale contrairement à la longueur de liaison As-Fe qui est plus courte que celle de l'expérimentale. Donc l'atome de l'arsenic est plus proche de la couche de Fer ce qui donne un paramètre interne ( $Z_{\text{As}} = 0.347$ ) plus petit que celui de l'expérimental.

Pour l'état ferromagnétique les paramètres du réseau et les longueurs de liaisons obtenus en utilisant la LSDA+ $U$  sont sous-estimée par rapport à ceux obtenus en utilisant la LSDA. Nos calculs de la LSDA+ $U$  et la GGA-PBE+ $U$  montrent que l'état non-magnétique est l'état fondamental.



**Figure III.II.1 :** La variation de l'énergie totale en fonction du volume pour le  $\text{BaFe}_2\text{As}_2$ , dans la structure tétragonale, (a) dans l'état non magnétique et ferromagnétique en utilisant l'approximation LDA et LSDA. (b) l'état non-magnétique et ferromagnétique en utilisant la GGA-PBE

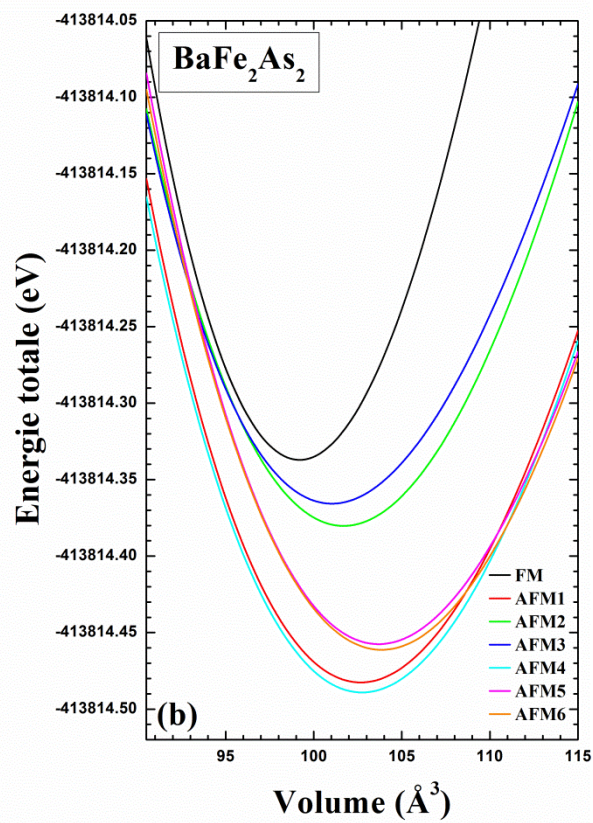
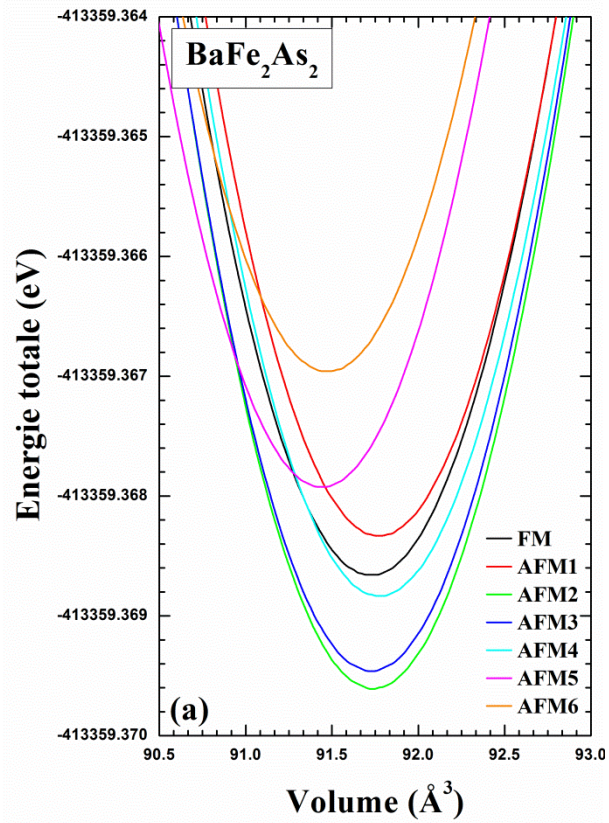
	Méthode	$a(\text{\AA})$	$c(\text{\AA})$	$z_{\text{As}}$	As-Fe ( $\text{\AA}$ )	Fe-Fe ( $\text{\AA}$ )	$B$	$B'$
Notre cals	LDA	3.867	12.307	0.347	2.27	2.73	125	3.89
	LSDA	3.869	12.291	0.347	2.27	2.73	124	4.52
	LSDA+ $U$	4.007	12.753	0.347	2.35	2.83	74	3.67
	GGA-PBE	3.966	12.621	0.346	2.33	2.80	98	4.63
	GGA-PBE	3.966	12.622	0.346	2.33	2.80	99	3.76
	GGA-PBE + $U$	4.195	13.350	0.346	2.46	2.97	45	5.08
Exp	Ref. [59]	3.957	12.968	0.354				
	Ref. [92]	3.962	13.016	0.354	2.40	2.80	71	
Autres cals	Ref. [91]	3.955	12.684	0.345				
	Ref. [69]	3.944	12.470		2.32	2.79		
	Ref. [93]	3.959	12.621	0.344	2.33			

**Tableau III.II.1:** Les paramètres du réseau de l'équilibre, paramètre interne ( $z_{\text{As}}$ ), longueurs de liaison, modules de compressibilité ( $B$ ) et leur dérivées ( $B'$ ) pour le  $\text{BaFe}_2\text{As}_2$  dans la structure tétragonale dans l'état non magnétique et ferromagnétique.



La structure orthorhombique du  $\text{BaFe}_2\text{As}_2$  a été étudié dans l'état non-magnétique (LDA, GGA), ferromagnétique (LSDA, GGA-PBE, LSDA+ $U$  et GGA-PBE+ $U$ ) et antiferromagnétique en utilisant la LSDA et la GGA-PBE. La variation de l'énergie totale en fonction du volume pour les deux états ferromagnétique (FM) et antiferromagnétique (AFM), en utilisant les deux approximations LSDA et GGA-PBE sont donnés dans les Figures III.II.2(a) et III.II.2(b). Les propriétés structurales calculés pour différents états magnétiques de  $\text{BaFe}_2\text{As}_2$  dans la symétrie  $Fmmm$ , incluant les paramètres du réseau ( $a$ ,  $b$  et  $c$  en Å), le paramètre interne ( $z_{\text{As}}$ ), les modules de compressibilité et leurs dérivées ainsi que les longueurs de liaison As-Fe et Fe-Fe, sont données dans le tableau III.II.2. Les résultats sont comparés avec d'autres travaux théoriques et expérimentaux.

A l'issue des calculs, on a constaté que La LSDA+ $U$  donne 71 GPa come modules de compressibilité pour  $\text{BaFe}_2\text{As}_2$  dans l'état FM, tandis que la GGA-PBE+ $U$  donne 47 GPa. Lors de l'utilisation de la LSDA (Figure. III.II.2(a)) et GGA-PBE (Figure. III.II.2(b)), on peut voire que les configurations AFM2 et AFM4 de la phase orthorhombique ( $Fmmm$ ) correspondent aux états fondamentales, les autres configurations AFM excités ont des énergies supérieures de l'état fondamental. La configuration AFM3 présente un ordre de spin antiferromagnétique dans les rangées de Fer parallèle au vecteur du réseau  $a$ , et ferromagnétique dans les rangées de Fer le long du vecteur du réseau  $b$ . Cette configuration a été observé expérimentalement par Huang *et al* [59], Su *et al* [60] et Aktürk *et al* [69], en utilisant la méthode de pseudo potentiel de première-principe avec l'approximation du gradient généralisé (GGA), avaient reportés que la configuration de l'état fondamental était AFM3 et AFM4. Ces derniers ainsi que Zbiri *et al* [91] et Xie *et al* [93], ont reportés les paramètres structuraux dans la configuration antiferromagnétique observé expérimentalement (tableau III.II.2) qui restent surestimer par rapport aux données expérimentales.



**Figure III.II.2 :** La variation de l'énergie totale en fonction du volume pour les états ferromagnétique FM et antiferromagnétique AFM, en utilisant les deux approximations LSDA (a) et GGA-PBE (b).

			$a(\text{Å})$	$b(\text{Å})$	$c(\text{Å})$	$z_{\text{As}}$	As-Fe (Å)	Fe-Fe (Å)	$B$	$B'$	
<b>Notre calcs</b>	LDA	NM	5.479	5.490	12.301	0.346	2.27	2.74	125	4.05	
	LSDA	FM	5.470	5.478	12.300	0.346	2.27	2.74	122	4.72	
	LSDA+ $U$	FM	5.675	5.6869	12.740	0.356	2.35	2.84	71	4.27	
	GGA	NM	5.608	5.616	12.610	0.346	2.33	2.80	98	3.53	
	GGA-PBE	FM	5.606	5.614	12.606	0.346	2.33	2.80	101	3.38	
	GGA-PBE+ $U$	FM	5.930	5.939	13.335	0.346	2.46	2.96	47	4.40	
	LSDA	AFM1		5.475	12.319	5.4672	0.346	2.30	2.74	123	4.25
		AFM2		5.463	5.4721	12.276	0.346	2.30	2.76	125	3.90
		AFM3		5.463	5.470	12.276	0.346	2.28	2.73	124	4.44
		AFM4		5.467	12.292	5.462	0.346	2.29	2.73	124	4.16
		AFM5		5.495	12.090	5.504	0.346	2.27	2.75	123	4.63
		AFM6		5.502	12.104	5.4937	0.346	2.27	2.75	121	5.09
	GGA-PBE	AFM1		5.679	12.751	5.671	0.346	2.38	2.84	60	3.82
		AFM2		5.653	5.661	12.711	0.346	2.36	2.83	60	3.11
		AFM3		5.642	5.651	12.69	0.346	2.36	2.82	60	3.12
		AFM4		5.672	12.754	5.681	0.346	2.38	2.84	59	3.32
		AFM5		5.689	12.793	5.698	0.346	2.36	2.84	58	3.50
		AFM6		5.701	12.799	5.692	0.346	2.36	2.84	59	3.60
<b>Exp</b>	Ref. [57]	AFM	5.614	5.574	12.945	0.353	2.39	2.79			
	Ref. [59]	AFM	5.615	5.5712	12.942	0.354					
<b>Autres Cals.</b>	Ref. [91]	NM	5.602	5.5998	12.630	0.345					
	Ref. [69]	NM	5.577	5.577	12.47		2.32	2.79			
	Ref. [93]	AFM	5.637	5.5931	12.962	0.351	2.38				
		AFM2	5.650	5.630	12.780		2.39	2.81			
	Ref. [69]	AFM3	5.696	5.586	12.856		2.41	2.79			
		AFM4	5.585	5.691	12.868		2.41	2.79			

**Tableau III.II.2 :** Les paramètres du réseau de l'équilibre, paramètre interne ( $z_{\text{As}}$ ), longueurs de liaison, modules de compressibilité ( $B$ ) et leur dérivées ( $B'$ ) pour le  $\text{BaFe}_2\text{As}_2$  dans la structure orthorhombique dans l'état non magnétique, ferromagnétique et antiferromagnétique.

### III.II.2 les propriétés électroniques

En utilisant les paramètres du réseau de l'équilibre, nous avons calculés les structures de bandes, les densités d'états et les densités de charges du composé ternaire, dans l'état non magnétique (NM), ferromagnétique (FM) et antiferromagnétique (AFM).

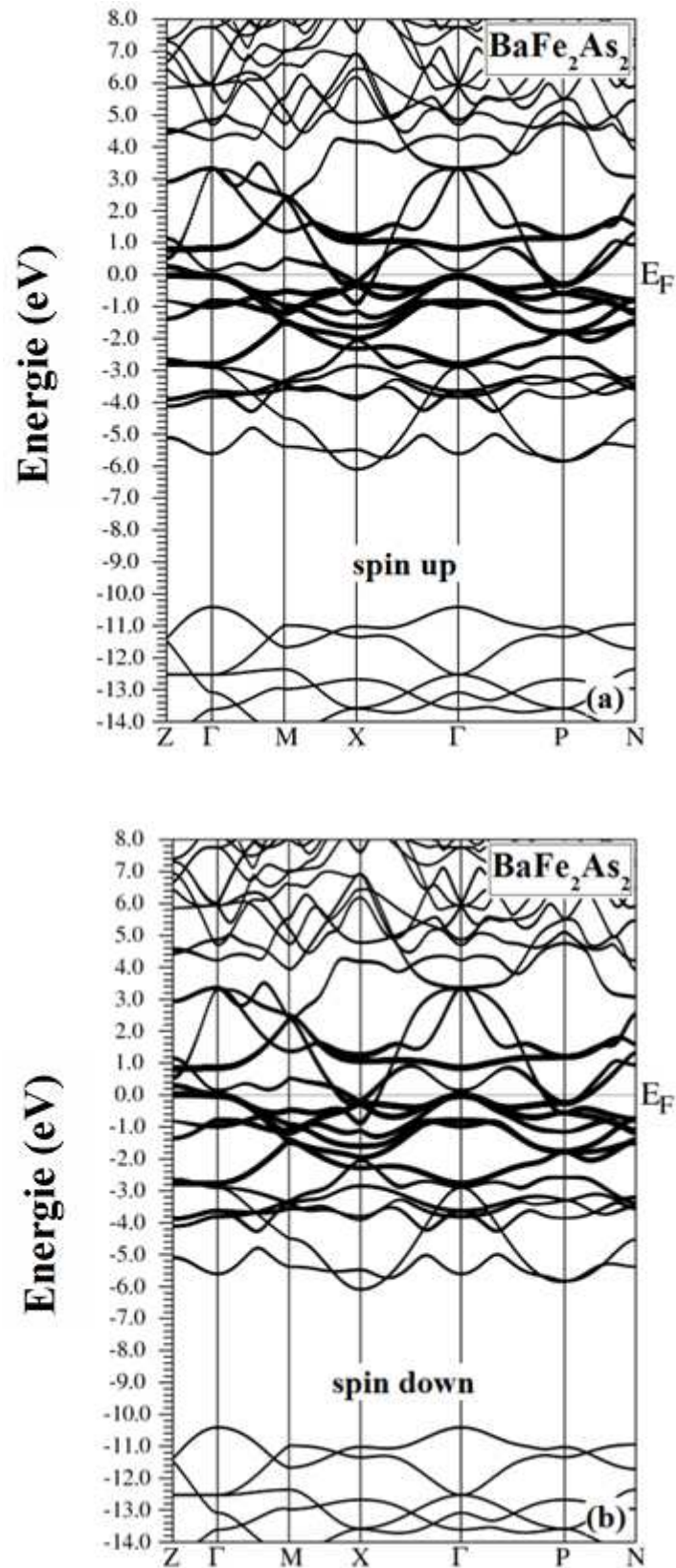
#### III.II.2.1. La structure de bande

Les structures de bandes électroniques du  $\text{BaFe}_2\text{As}_2$  dans la phase tétragonale dans l'état FM calculés par la LSDA sont données dans la Figure III.II.3. Celles de la phase orthorhombique dans l'état AFM calculés par la LSDA sont données dans la Figure III.II.4.

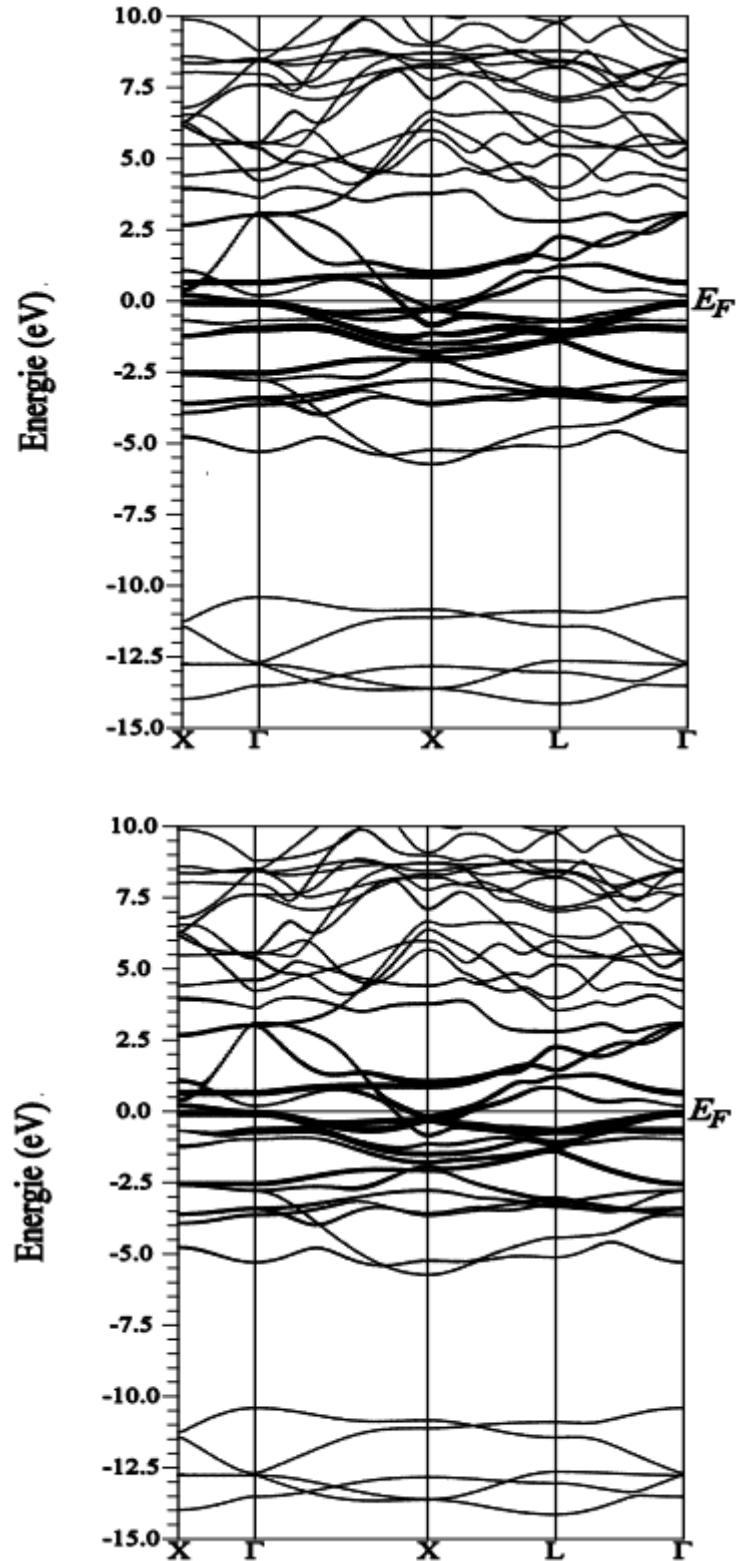
En commençant par la phase tétragonale dans l'état ferromagnétique (FM) et dans laquelle nous avons montré le caractère  $3d$  de l'atome de Fer (Figure III.II.3). Nous remarquons que la structure de bande est identique pour les deux directions de spin, tel que les bandes autour du niveau de Fermi (de  $\sim -4$  à  $+2.5$  eV) dérivent essentiellement des états  $3d$  du Fer. Les bandes de  $\sim -5$  à  $-2.5$  eV qui dérivent des états  $4p$ -As s'entremêlent avec les états  $3d$ -Fe, ce qui présage une hybridation entre ces états. La contribution de l'atome de Baryum est localisée au bas de la bande de valence, mais reste très faible au niveau des bandes de valence, et au bas de la bande de conduction. Ceci peut être lié à la nature de la structure, puisque le Ba est sous forme de cation  $\text{Ba}^{2+}$ , la structure tétragonale consiste en une alternance de couche  $\text{Ba}^{2+}$  isolante avec des couches conductrices (Fe-As), lié comme l'ont montré Shein *et al* [94], par des interactions ioniques.

Pour la structure orthorhombique dans l'état AFM2 les structures de bandes montrent une grande ressemblance avec celle de la structure tétragonale et dans les deux directions de spin (figure III.II.4), où les états  $3d$ -Fe sont localisés autour de niveau de Fermi de  $\sim -4$  à  $+2$  eV. C'est le calcul de la densité d'état qui nous permettra de comprendre la contribution de chaque état à ces structures de bandes.





**Figure III.II.3 :** Structure de bande avec le caractère  $d$  de l'atome de fer du  $\text{BaFe}_2\text{As}_2$  tétragonale FM calculée par la LSDA.



**Figure III.II.4:** Structure de bande avec le caractère  $d$  de l'atome de fer du  $\text{BaFe}_2\text{As}_2$  orthorombique AFM calculée par la LSDA.

### III.II.3. 2. La densité d'états

On peut définir le caractère des états de bande pour notre matériau par le calcul des densités d'états totales et partielles (DOS) en utilisant la méthode du Tétraèdre, qui a été développée par Blöck et *al* [89], qui nécessite un grand nombre de points spéciaux dans la zone irréductible de Brillouin. Les densités d'état totales et partielles sont présentées dans les Figures III.II.5-III.II.6(a) et III.II.6(b) pour la phase tétragonale et cela dans l'état NM (LDA) et FM (LSDA, GGA-PBE) respectivement. Pour la phase orthorhombique les densités d'état sont présentés dans les Figures III.II.7(a) et III.7(b) et cela dans l'état AFM2 (LSDA+U) et AFM4 (GGA-PBE).

Pour le BaFe<sub>2</sub>As<sub>2</sub> tétragonale dans l'état non- magnétique (Figure III.II.5), le bas de la bande de valence est dominé de ~ - 14.3 à - 11 eV par les états 5*p*-Ba, et de ~ - 12.5 à - 10.2 eV par les états 4*s*-As avec une faible contribution des états 5*p*-Ba. La bande de valence qui s'étend de ~ - 6 eV jusqu'au niveau de Fermi montre l'existence de trois régions. La première région (de ~ - 6 à - 3.8 eV) dérive des états 4*p*-As avec une faible contribution des états 3*d*-Fe. La deuxième région (de ~ - 3.8 à - 2.5 eV), est dominée par une forte contribution des états 4*p*-As et 3*d*-Fe. Cette hybridation *p-d* est responsable des liaisons covalentes entre les atomes de Fer et Arsenic. La troisième région de - 2.5 eV jusqu'au niveau de Fermi dérive des états 3*d*-Fe qui s'étendent au delà de ce dernier jusqu'à 2.5 eV.

Pour l'état FM en utilisant LSDA (Figure IV.II.6(a)) et GGA-PBE (Figure III.II.6(b)), nous avons obtenu des structures de bandes identiques à celles de l'état NM pour les deux directions de spin, ceci inclus des densités d'états à caractères de bandes identiques. Les deux approximations LSDA et GGA-PBE montrent que le composé dans la structure tétragonale présente un comportement métallique.

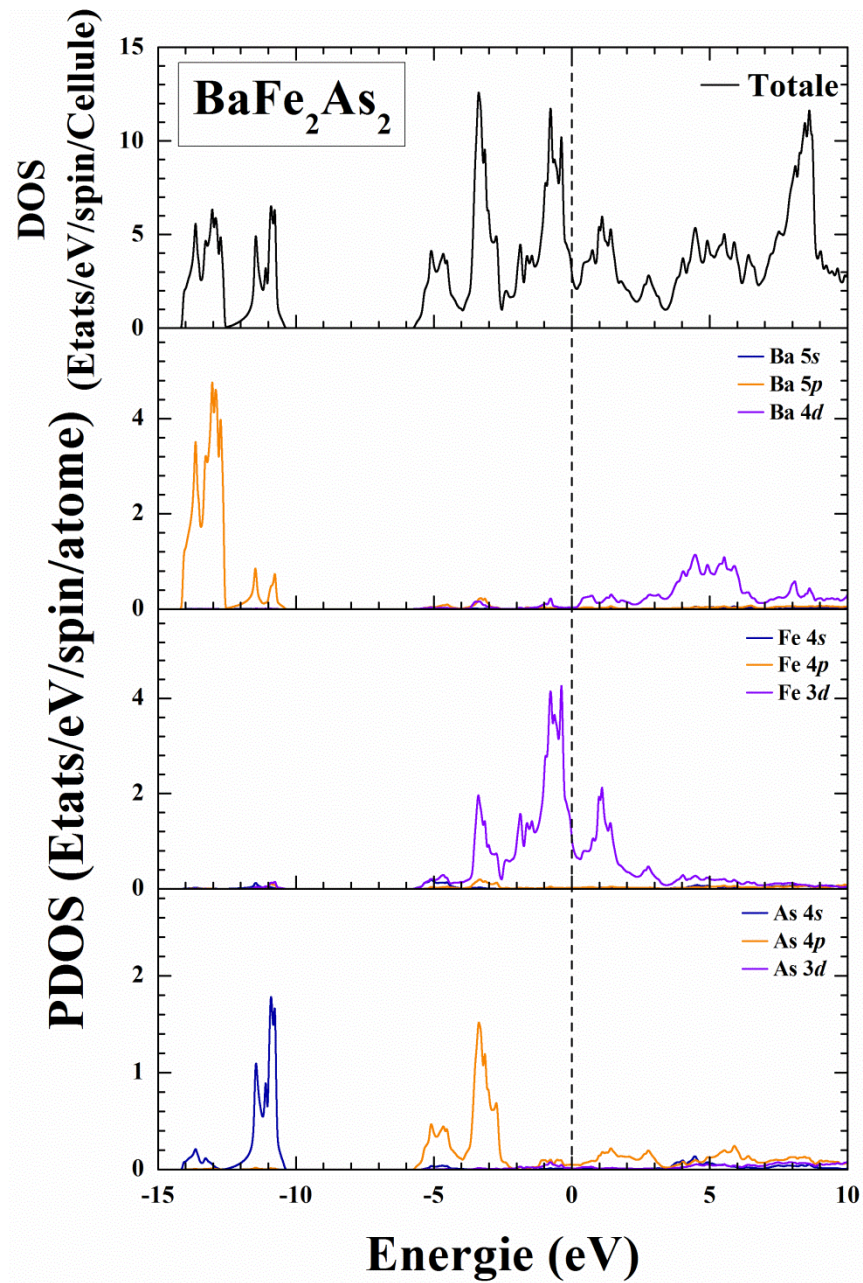
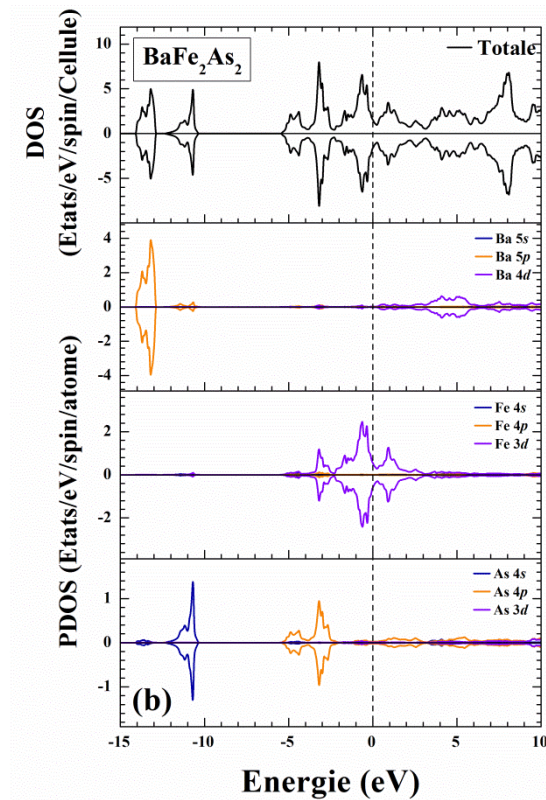
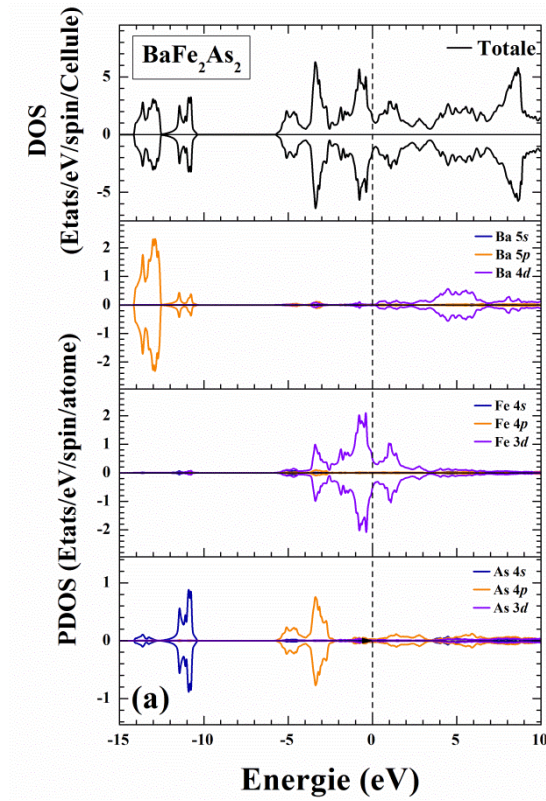


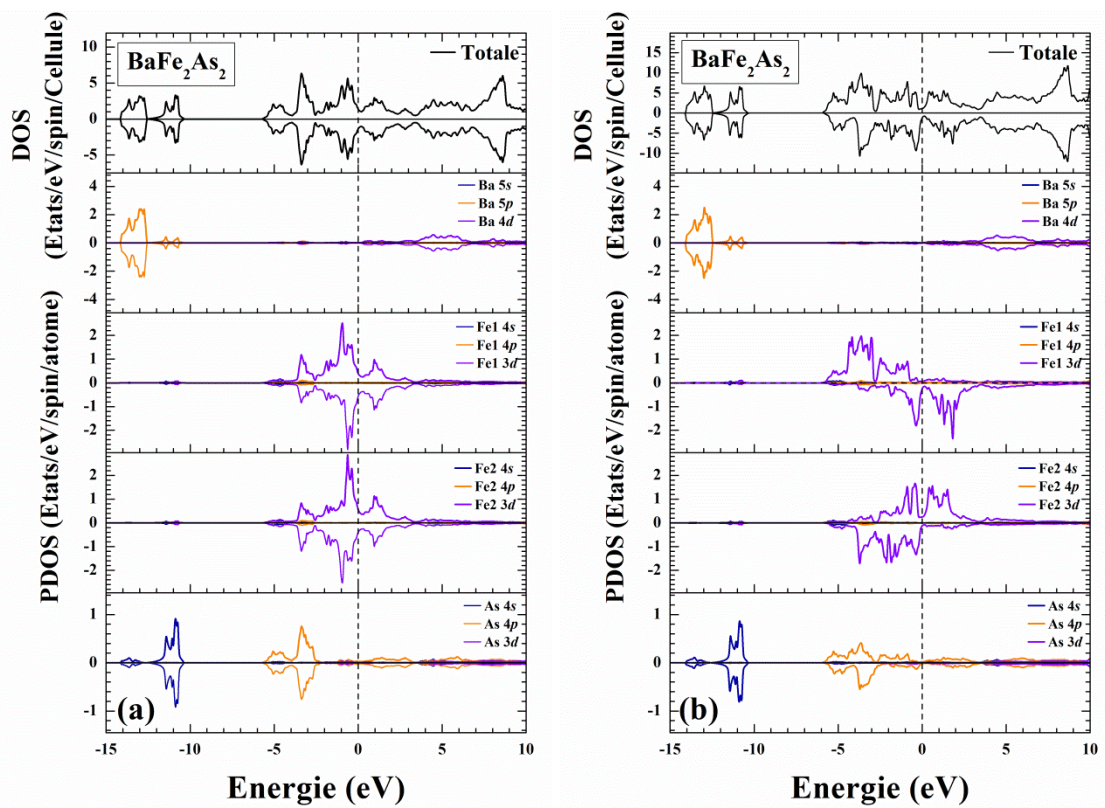
Figure III.II.5: Les densités d'états totales et partielles du  $\text{BaFe}_2\text{As}_2$  tétragonale NM (LDA).





**Figure III.II.6 :** Les densités d'états totales et partielles du  $\text{BaFe}_2\text{As}_2$  tétragonale FM calculées par (a) la LSDA et (b) GGA-PBE.

Pour la phase orthorhombique, nous avons montré les densités d'états des configurations AFM2 (Figure III.II.8(a) et AFM4 (Figure III.II.8(b)) en utilisant la LSDA+ $U$  et GGA-PBE+ $U$  respectivement. Nous constatons que les deux directions de spin (spin majoritaire et spin minoritaire) présentent des densités d'états identiques. Un chevauchement entre les bandes de valence et de conduction pour les deux configurations de spin AFM2 et AFM4 est observé, indiquant le comportement de type métallique. Les états 3d de Fer sont localisés au tour de niveau de Fermi de -4 à 2 eV. Les états 5p-Ba et 4s-As sont concentrés au bas du la bande de valence. Une grande hybridation  $p$ - $d$  a été localisé dans la région -4 à -3.5 eV.



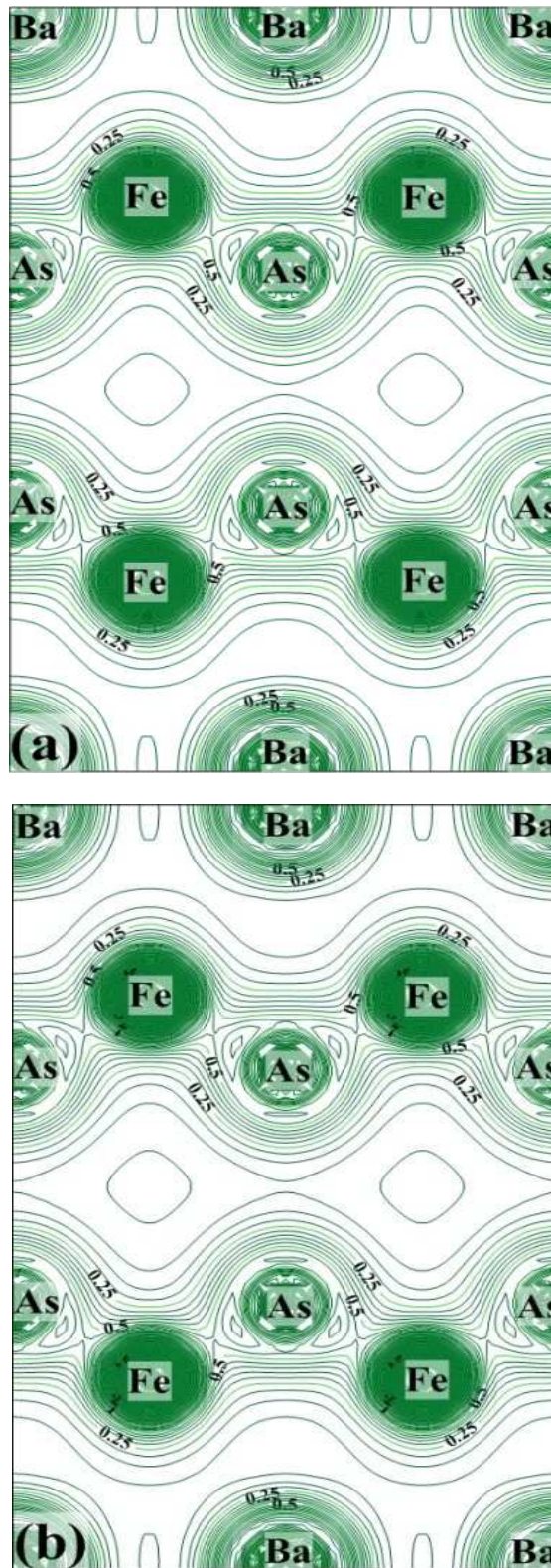
**Figure III.II.8:** Les densités d'états totales et partielles du BaFe<sub>2</sub>As<sub>2</sub> orthorhombique AFM2 calculées par (a) LSDA+ $U$  et AFM4 (b) GGA-PBE.

### III.II.2.3. La densité de charge

Le calcul de la densité de charge électronique qui est présenté généralement dans un plan ou selon une direction nous informe sur le transfert de charge et sur la nature des liaisons dans le matériau, à savoir le caractère ionique ou covalent de la liaison. Pour mieux visualiser la nature des caractères des liaisons et pour expliquer le transfert de charge entre les atomes du Baryum, Arsenic et Fer, nous avons tracés les contours de la densité de charge de valence pour le composé ternaire  $\text{BaFe}_2\text{As}_2$  dans la phase orthorhombique dans le plan (110). Les distributions de charge sont présentées dans la Figure IV.II.9 pour l'état AFM2 calculé par la LSDA+ $U$ .

Nous remarquons que les densités de charge pour l'état AFM2 ne présentent pas de liaison directionnelle (covalente) entre les atomes du Ba et As. Ce type de liaison est aussi absent entre deux atomes As au-dessous et au-dessus de la couche du Baryum. En fait la liaison entre les atomes As ne se produit pas à cause de l'interaction entre les ions Ba et As et nous remarquons que la liaison entre deux atomes Ba est métallique. La densité de charge qui est importante autour des ions Fe est due aux orbitales  $3d$ -Fe, la liaison entre les atomes de Fer et Arsenic est covalente. En fait chaque atome de Fer forme quatre liaisons Fe-As dans les directions tétraédriques qui sont réalisées à travers l'hybridation des orbitales  $3d$ -Fe est  $4p$ -As qui a été observé à partir de la densité d'états. Les valeurs de l'électronégativité du Ba, Fe et As sont respectivement 0.9, 1.85 et 2.2 [95], le transfère de charge s'effectue de la couche du Baryum vers la couche Fe-As et de l'atome de Fer à l'atome Arsenic.





**Figure III.II.9** : La densité de charge du BaFe<sub>2</sub>As<sub>2</sub> orthorhombique AFM2 (a) et AFM2 (b) dans le plan (110) calculé par la LSDA+*U*.



### III.II.3. Le moment magnétique

Nous avons calculé le moment magnétique total du  $\text{BaFe}_2\text{As}_2$  dans les deux phases tétragonale et orthorhombique dans l'état FM et dans les deux états AFM2 et AFM4 pour la phase orthorhombique.

Le moment magnétique total de la cellule unité est décomposé en contributions des sphères et de la région interstitielle. Les calculs effectués avec la LSDA et la GGA-PBE de l'état FM avaient montré que notre matériau était NM, ce qui expliquerait le moment magnétique nul obtenu pour les deux phases. En utilisant la LSDA+ $U$  le moment magnétique de l'état FM a été estimé à 5.40 et 5.39  $\mu_B$ , respectivement, pour la phase tétragonale et orthorhombique. Pour les deux phases, la majeure partie a été fortement localisée dans les sites du Fer estimée à 2.68  $\mu_B / \text{Fe}$  pour la phase tétragonale et 2.67  $\mu_B / \text{Fe}$  pour la phase orthorhombique avec de faibles contributions des atomes du Baryum (0.0008  $\mu_B$ ), Arsenic (-0.046 V), et de la région inertielle (0.124 et 0.127 eV).

Pour l'état AFM2 de la structure orthorhombique, le moment magnétique par atome de Fer a été estimé à 0.22  $\mu_B$ , mais le moment magnétique total a été trouvé nul. Notre moment magnétique est sous estimé par rapport à celui de l'expérimental estimé à 0.8  $\mu_B / \text{Fe}$  par Su *et al.* [12] et 0.87  $\mu_B / \text{Fe}$  par Hung *et al.* [11].



# Conclusion générale

Dans ce travail, nous avons utilisé la méthode des ondes planes augmentées avec linéarisation (FP-LAPW) pour étudier les propriétés structurales et électroniques de l'alliage ternaire  $\text{BaFe}_2\text{As}_2$  dans la phase tétragonale et orthorhombique et cela dans l'état non-magnétique et ferromagnétique, et aussi dans l'état antiferromagnétique pour la structure orthorhombique. L'état NM a été étudié en utilisant l'approximation de la densité locale (LDA), l'état FM en utilisant la LSDA, GGA-PBE, LSDA+ $U$  et GGA-PBE+ $U$ , et l'état AFM en utilisant la LSDA et GGA-PBE.

Pour mieux comprendre les propriétés de l'alliage ternaire, nous avons commencé par étudier les propriétés des binaires, en particulier,  $\text{FeAs}_2$ ,  $\text{FeP}_2$  et  $\text{FeSb}_2$ , dans les deux phases marcassite et  $\text{CuAl}_2$  et pour différents états magnétiques.

Les résultats obtenus pour les propriétés structurales des binaires sont en bon accord avec les calculs théoriques mais légèrement sous-estimés par rapport aux résultats expérimentaux, à cause de l'utilisation de la LDA. Concernant les propriétés électroniques, les calculs des structures de bandes des trois binaires dans la structure tétragonale de type  $\text{CuAl}_2$  présentent un comportement métallique, où les orbitales Fe- $3d$  se localisent autour du niveau de Fermi. Pour la structure orthorhombique ces calculs des structures de bandes révèlent le caractère semi-conducteur pour les deux composés  $\text{FeAs}_2$  et  $\text{FeP}_2$  selon les deux approches LSDA et LSDA+ $U$ , le gap énergétique est de nature indirecte (le maximum en point R et le minimum entre Z et W). Pour ce qui est le troisième composé  $\text{FeSb}_2$  selon l'approximation LSDA mentionne le comportement conducteur où on observe un chevauchement entre les bandes de valence et les bandes de conduction suivant les deux directions de spin (up et down). Or l'utilisation de la fonctionnelle LSDA+ $U$  nous voyons que les spins majoritaires (spin up) conservent leur comportement métallique tandis que les spins minoritaires (spin down) changent en nature semi-conducteur. Les densités d'états sont caractérisées par une forte hybridation des états  $d$  de Fe et  $p$  de l'anion (P, As et Sb). Ces composés comportent des liaisons hybrides de type  $p-d$  où chaque anion se retrouve dans un environnement tétraédrique de cation.

L'analyse de la distribution de charge a été aussi effectuée pour mieux visualiser la nature des caractères des liaisons et pour expliquer le transfert de charge entre les atomes de Fer, Arsenic, Phosphore et Antimoine. La liaison dans ces matériaux est covalente partiellement ionique. Les états  $3d$  du Fer ont une valeur appréciable autour des positions de l'anion (As, P, Sb), ce qui confirme une forte hybridation entre les états  $p-d$ . Un transfert de charge a été aussi reporté de cation (Fe) vers les anions (As, P, Sb).

Pour l'alliage ternaire, en commençant par la structure tétragonale, la différence entre l'énergie totale pour l'état NM et FM étudié en utilisant la LSDA a été trouvée très faible. En utilisant la GGA-PBE, l'état NM a été décrit avec des paramètres structuraux plus larges ainsi qu'une énergie totale plus élevée que ceux de la LSDA.

Pour la structure orthorhombique, en plus de l'état NM et FM, six configurations AFM ont été étudiées. L'état AFM2, dans lequel l'ordre AFM est parfait (pour tous les premiers proches voisins du fer) a été trouvé comme étant l'état d'équilibre. Ce dernier est suivi par l'état AFM3, AFM4, NM, FM, AFM1, AFM5 et AFM6. En utilisant la GGA-PBE, avaient reporté que la configuration de l'état fondamental était AFM4.

Le calcul des structures de bandes et des densités d'états a montré, pour les deux phases tétragonale et orthorhombique, que le  $\text{BaFe}_2\text{As}_2$  dans tous les états magnétiques et l'état non-magnétique est un métal, dans lesquels les états  $3d$ -Fe sont localisés autour et au milieu du niveau de Fermi. Les structures électroniques sont caractérisés aussi par un pic aigu proche du niveau de Fermi et qui est dominé par l'hybridation des états  $3d$ -Fe et  $4p$ -As. La contribution de l'atome Ba se produit seulement à basse énergie.

L'analyse de la distribution de charge a été aussi effectuée pour comprendre le caractère des liaisons et les caractéristiques des structures. Dans le  $\text{BaFe}_2\text{As}_2$ , l'atome du baryum est sous forme d'un cation  $\text{Ba}^{+2}$  et donc ce matériau consiste en une alternance de couches de  $\text{Ba}^{+2}$  et de couches de  $(\text{Fe As})^-$ . L'analyse de la densité de charge a montré que la liaison entre les atomes Ba est métallique et celle entre le fer et l'arsenic est covalente. Un transfert de charge a été aussi reporté des atomes de baryum à la couche Fe-As et de l'atome de fer vers l'atome d'arsenic.

A la fin, nous avons analysé le moment magnétique. Il dérive essentiellement des atomes de Fer.



# Références

- 
- [1] X. Wang, "Proposal for a new class of materials: spin gapless semiconductors," *Physical Review Letters*, vol. 100, p. 156404, 2008.
- [2] M. N. Baibich, J. M. Broto, A. Fert, F. N. Van Dau, F. Petroff, P. Etienne, G. Creuzet, A. Friederich, and J. Chazelas, "Giant magnetoresistance of (001) Fe/(001) Cr magnetic superlattices," *Physical Review Letters*, vol. 61, p. 2472, 1988.
- [3] G. Binasch, P. Grünberg, F. Saurenbach, and W. Zinn, "Enhanced magnetoresistance in layered magnetic structures with antiferromagnetic interlayer exchange," *Physical Review B*, vol. 39, p. 4828, 1989.
- [4] B. Dieny, V. S. Speriosu, S. Metin, S. S. Parkin, B. A. Gurney, P. Baumgart, and D. R. Wilhoit, "Magnetotransport properties of magnetically soft spin-valve structures," *Journal of Applied Physics*, vol. 69, pp. 4774-4779, 1991.
- [5] J. Bardeen, L. N. Cooper, and J. R. Schrieffer, "Microscopic theory of superconductivity," *Physical Review*, vol. 106, p. 162, 1957.
- [6] J. Bardeen, L. N. Cooper, and J. R. Schrieffer, "Theory of superconductivity," *Physical Review*, vol. 108, p. 1175, 1957.
- [7] J. G. Bednorz and K. A. Müller, "Possible high  $T_c$  superconductivity in the Ba—La—Cu—O system," in *Ten Years of Superconductivity: 1980–1990*, ed: Springer, 1986, pp. 267-271.
- [8] J. Nagamatsu, N. Nakagawa, T. Muranaka, Y. Zenitani, and J. Akimitsu, "Superconductivity at 39 K in magnesium diboride," *Nature*, vol. 410, pp. 63-64, 2001.
- [9] Y. Kamihara, H. Hiramatsu, M. Hirano, R. Kawamura, H. Yanagi, T. Kamiya, and H. Hosono, "Iron-based layered superconductor: LaOFeP," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 128, pp. 10012-10013, 2006.
- [10] T. Watanabe, H. Yanagi, T. Kamiya, Y. Kamihara, H. Hiramatsu, M. Hirano, and H. Hosono, "Nickel-based oxyphosphide superconductor with a layered crystal structure, LaNiOP," *Inorganic Chemistry*, vol. 46, pp. 7719-7721, 2007.
- [11] M. Tegel, S. Johansson, V. Weiß, I. Schellenberg, W. Hermes, R. Pöttgen, and D. Johrendt, "Synthesis, crystal structure and spin-density-wave anomaly of the iron arsenide-fluoride SrFeAsF," *EPL (Europhysics Letters)*, vol. 84, p. 67007, 2008.
- [12] Y. Kamihara, T. Watanabe, M. Hirano, and H. Hosono, "Iron-Based Layered Superconductor La [O<sub>1-x</sub> F<sub>x</sub>] FeAs ( $x=0.05-0.12$ ) with  $T_c=26$  K," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 130, pp. 3296-3297, 2008.
- [13] F.-C. Hsu, J.-Y. Luo, K.-W. Yeh, T.-K. Chen, T.-W. Huang, P. M. Wu, Y.-C. Lee, Y.-L. Huang, Y.-Y. Chu, and D.-C. Yan, "Superconductivity in the PbO-type structure  $\alpha$ -FeSe," *Proceedings of the National Academy of Sciences*, vol. 105, pp. 14262-14264, 2008.

- [14] M. Fang, H. Pham, B. Qian, T. Liu, E. Vehstedt, Y. Liu, L. Spinu, and Z. Mao, "Superconductivity close to magnetic instability in Fe (Se  $1-x$  Te  $x$ )  $0.82$ ," *Physical Review B*, vol. 78, p. 224503, 2008.
- [15] K.-W. Yeh, T.-W. Huang, Y.-I. Huang, T.-K. Chen, F.-C. Hsu, P. M. Wu, Y.-C. Lee, Y.-Y. Chu, C.-L. Chen, and J.-Y. Luo, "Tellurium substitution effect on superconductivity of the  $\alpha$ -phase iron selenide," *EPL (Europhysics Letters)*, vol. 84, p. 37002, 2008.
- [16] Y. Mizuguchi, F. Tomioka, S. Tsuda, T. Yamaguchi, and Y. Takano, "Superconductivity in S-substituted FeTe," *Applied Physics Letters*, vol. 94, p. 012503, 2009.
- [17] Y. Mizuguchi, F. Tomioka, S. Tsuda, T. Yamaguchi, and Y. Takano, "Superconductivity at 27K in tetragonal FeSe under high pressure," *Applied Physics Letters*, vol. 93, p. 152505, 2008.
- [18] M. Rotter, M. Pangerl, M. Tegel, and D. Johrendt, "Superconductivity and crystal structures of  $(\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x)\text{Fe}_2\text{As}_2$  ( $x=0-1$ )," *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 47, pp. 7949-7952, 2008.
- [19] M. Rotter, M. Tegel, and D. Johrendt, "Superconductivity at 38 K in the iron arsenide  $(\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x)\text{Fe}_2\text{As}_2$ ," *Physical Review Letters*, vol. 101, p. 107006, 2008.
- [20] A. S. Sefat, R. Jin, M. A. McGuire, B. C. Sales, D. J. Singh, and D. Mandrus, "Superconductivity at 22 K in Co-doped  $\text{BaFe}_2\text{As}_2$  crystals," *Physical Review Letters*, vol. 101, p. 117004, 2008.
- [21] L. Li, Y. Luo, Q. Wang, H. Chen, Z. Ren, Q. Tao, Y. Li, X. Lin, M. He, and Z. Zhu, "Superconductivity induced by Ni doping in  $\text{BaFe}_2\text{As}_2$  single crystals," *New Journal of Physics*, vol. 11, p. 025008, 2009.
- [22] S. Sharma, A. Bharathi, S. Chandra, V. R. Reddy, S. Paulraj, A. Satya, V. Sastry, A. Gupta, and C. Sundar, "Superconductivity in Ru-substituted polycrystalline  $\text{BaFe}_{2-x}\text{Ru}_x\text{As}_2$ ," *Physical Review B*, vol. 81, p. 174512, 2010.
- [23] S. Jiang, H. Xing, G. Xuan, C. Wang, Z. Ren, C. Feng, J. Dai, Z. a. Xu, and G. Cao, "Superconductivity up to 30 K in the vicinity of the quantum critical point in  $\text{BaFe}_2(\text{As}_{1-x}\text{P}_x)_2$ ," *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 21, p. 382203, 2009.
- [24] P. L. Alireza, Y. T. C. Ko, J. Gillett, C. M. Petrone, J. M. Cole, G. G. Lonzarich, and S. E. Sebastian, "Superconductivity up to 29 K in  $\text{SrFe}_2\text{As}_2$  and  $\text{BaFe}_2\text{As}_2$  at high pressures," *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 21, p. 012208, 2009.
- [25] X. Wang, Q. Liu, Y. Lv, W. Gao, L. Yang, R. Yu, F. Li, and C. Jin, "The superconductivity at 18 K in LiFeAs system," *Solid State Communications*, vol. 148, pp. 538-540, 2008.

- [26] C. Chu, F. Chen, M. Gooch, A. Guloy, B. Lorenz, B. Lv, K. Sasmal, Z. Tang, J. Tapp, and Y. Xue, "The synthesis and characterization of LiFeAs and NaFeAs," *Physica C: Superconductivity*, vol. 469, pp. 326-331, 2009.
- [27] P. Hohenberg and W. Kohn, "Inhomogeneous Electron Gas," *Physical Review*, vol. 136, pp. B864-B871, 1964.
- [28] W. Kohn and L. J. Sham, "Self-consistent equations including exchange and correlation effects," *Physical Review*, vol. 140, p. A1133, 1965.
- [29] P. Blaha, K. Schwartz, P. Dufek, and R. Augustyn, "WIEN95, TU Vienna 1995, improved version of the code described in Comput," *Phys. Commun*, vol. 59, p. 399, 1990.
- [30] M. Born and R. Oppenheimer, "Zur Quantentheorie der Molekeln," *Annalen der Physik*, vol. 389, pp. 457-484, 1927.
- [31] D. R. Hartree, "The wave mechanics of an atom with a non-Coulomb central field. Part I. Theory and methods," in *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, 1928, pp. 89-110.
- [32] V. Fock, "Self consistent field (mit Austausch für Natrium)," *Zeitschrift für Physik*, vol. 62, pp. 795-805, 1930.
- [33] V. Fock, "Näherungsmethode zur Lösung des quantenmechanischen Mehrkörperproblems," *Zeitschrift für Physik*, vol. 61, pp. 126-148, 1930.
- [34] J. C. Slater, "A Simplification of the Hartree-Fock Method," *Physical Review*, vol. 81, pp. 385-390, 1951.
- [35] R. M. Dreizler and E. K. U. Gross, *Density Functional Theory*: Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1990.
- [36] D. J. Singh and L. Nordstrom, *Planewaves, Pseudopotentials, and the LAPW Method*: Springer, 2005.
- [37] V. Antonov, B. Harmon, and A. Yaresko, *Electronic structure and magneto-optical properties of solids*: Springer Science & Business Media, 2004.
- [38] J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pederson, D. J. Singh, and C. Fiolhais, "Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation," *Physical Review B*, vol. 46, pp. 6671-6687, 1992.
- [39] J. Perdew, "Electronic Structure of Solids' 91 ed P Ziesche and H Eschrig (Berlin: Akademie) Perdew JP, Chevary JA, Vosko SH, Jackson KA, Pederson MR, Singh DJ and Fiolhais C 1992," *Phys. Rev. B*, vol. 46, p. 6671, 1991.
- [40] O. K. Andersen, "Linear methods in band theory," *Physical Review B*, vol. 12, pp. 3060-3083, 1975.
- [41] J. Slater, "Energy band calculations by the augmented plane wave method," *Advances in quantum chemistry*, vol. 1, p. 35, 1964.



- [42] D. R. Hamann, "Semiconductor Charge Densities with Hard-Core and Soft-Core Pseudopotentials," *Physical Review Letters*, vol. 42, pp. 662-665, 1979.
- [43] D. Singh, "Ground-state properties of lanthanum: Treatment of extended-core states," *Physical Review B*, vol. 43, pp. 6388-6392, 1991.
- [44] E. Sjöstedt, L. Nordström, and D. J. Singh, "An alternative way of linearizing the augmented plane-wave method," *Solid State Communications*, vol. 114, pp. 15-20, 2000.
- [45] A. WIEN, "Improving the efficiency of FP-LAPW calculations. M. Petersen, F. Wagner, L. Hufnagel, M. Scheffler, P. Blaha, K. Schwarz."
- [46] G. Boda, B. Stenström, V. Sagredo, O. Beckman, B. Carlsson, and S. Rundqvist, "Magnetic and electric properties of FeP<sub>2</sub> single crystals," *Physica Scripta*, vol. 4, p. 132, 1971.
- [47] A. K. Fan, G. H. Rosenthal, H. L. McKinzie, and A. Wold, "Preparation and properties of FeAs<sub>2</sub> and FeSb<sub>2</sub>," *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 5, pp. 136-143, 1972.
- [48] F. Hulliger, "Über den Zusammenhang zwischen Magnetismus und elektrischer Leitfähigkeit von Verbindungen mit Übergangselementen," Eidgenössischen technischen Hochschule, 1959.
- [49] H. Holseth and A. Kjekshus, "Compounds with the marcasite type crystal structure," *Acta. Chem. Scand*, vol. 22, pp. 3273-3283, 1968.
- [50] H. HOLSETH and A. KJEKSHUS, "Compounds with the Marcasite Type Crystal Structure," *Acta Chemica Scandinavica*, vol. 23, pp. 3043-3050, 1969.
- [51] A. Kjekshus, T. Rakke, and A. F. Andresen, "Compounds With the Marcasite Type Crystal Structure. Pt. 9. Structural Data for FeAs<sub>2</sub>, FeSe<sub>2</sub>, NiAs<sub>2</sub>, NiSb<sub>2</sub> and CuSe<sub>2</sub>," *Acta Chemica Scandinavica*, vol. 28, pp. 996-998, 1974.
- [52] X. Wu, G. Steinle-Neumann, S. Qin, M. Kanzaki, and L. Dubrovinsky, "Pressure-induced phase transitions of AX<sub>2</sub>-type iron pnictides: an ab initio study," *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 21, p. 185403, 2009.
- [53] C. Petrovic, J. W. Kim, S. L. Bud'ko, A. Goldman, P. C. Canfield, W. Choe, and G. J. Miller, "Anisotropy and large magnetoresistance in the narrow-gap semiconductor FeSb<sub>2</sub>," *Physical Review B*, vol. 67, p. 155205, 2003.
- [54] A. Perucchi, L. Degiorgi, R. Hu, C. Petrovic, and V. Mitrović, "Optical investigation of the metal-insulator transition in FeSb<sub>2</sub>," *The European Physical Journal B-Condensed Matter and Complex Systems*, vol. 54, pp. 175-183, 2006.
- [55] A. Lukoyanov, V. Mazurenko, V. Anisimov, M. Sigrist, and T. Rice, "The semiconductor-to-ferromagnetic-metal transition in FeSb<sub>2</sub>," *The European Physical Journal B-Condensed Matter and Complex Systems*, vol. 53, pp. 205-207, 2006.

- [56] X. Wu, M. Kanzaki, S. Qin, G. Steinle-Neumann, and L. Dubrovinsky, "Structural study of FeP<sub>2</sub> at high pressure," *High Pressure Research*, vol. 29, pp. 235-244, 2009.
- [57] M. Rotter, M. Tegel, D. Johrendt, I. Schellenberg, W. Hermes, and R. Pöttgen, "Spin-density-wave anomaly at 140 K in the ternary iron arsenide BaFe<sub>2</sub>As<sub>2</sub>," *Physical Review B*, vol. 78, p. 020503, 2008.
- [58] M. Poirier, M. Bilodeau, S. Lefebvre, A. B. Karki, and R. Jin, "Ultrasonic and microwave investigation of the structural and magnetic transitions in CaFe<sub>2</sub>As<sub>2</sub> and BaFe<sub>2</sub>As<sub>2</sub> single crystals," *Physical Review B*, vol. 89, p. 155129, 2014.
- [59] Q. Huang, Y. Qiu, W. Bao, M. Green, J. Lynn, Y. Gasparovic, T. Wu, G. Wu, and X. Chen, "Neutron-diffraction measurements of magnetic order and a structural transition in the parent BaFe<sub>2</sub>As<sub>2</sub> compound of FeAs-based high-temperature superconductors," *Physical Review Letters*, vol. 101, p. 257003, 2008.
- [60] Y. Su, P. Link, A. Schneidewind, T. Wolf, P. Adelman, Y. Xiao, M. Meven, R. Mittal, M. Rotter, and D. Johrendt, "Antiferromagnetic ordering and structural phase transition in Ba<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub>As<sub>2</sub> with Sn incorporated from the growth flux," *Physical Review B*, vol. 79, p. 064504, 2009.
- [61] R. Ewings, T. Perring, R. Bewley, T. Guidi, M. Pitcher, D. Parker, S. Clarke, and A. Boothroyd, "High-energy spin excitations in BaFe<sub>2</sub>As<sub>2</sub> observed by inelastic neutron scattering," *Physical Review B*, vol. 78, p. 220501, 2008.
- [62] P. Blaha, K. Schwarz, G. Madsen, D. Kvasnicka, and J. Luitz, *An Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties*: Vienna University of Technology, Austria, 2012.
- [63] J. P. Perdew and Y. Wang, "Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy," *Physical Review B*, vol. 45, pp. 13244-13249, 1992.
- [64] J. P. Perdew, A. Ruzsinszky, G. I. Csonka, O. A. Vydrov, G. E. Scuseria, L. A. Constantin, X. Zhou, and K. Burke, "Restoring the Density-Gradient Expansion for Exchange in Solids and Surfaces," *Physical Review Letters*, vol. 100, p. 136406, 2008.
- [65] J. P. Perdew, A. Ruzsinszky, G. I. Csonka, O. A. Vydrov, G. E. Scuseria, L. A. Constantin, X. Zhou, and K. Burke, "Erratum: Restoring the Density-Gradient Expansion for Exchange in Solids and Surfaces [Phys. Rev. Lett. **100**, 136406 (2008)]," *Physical Review Letters*, vol. 102, p. 039902, 2009.
- [66] V. I. Anisimov, J. Zaanen, and O. K. Andersen, "Band theory and Mott insulators: Hubbard  $U$  instead of Stoner  $I$ ," *Physical Review B*, vol. 44, pp. 943-954, 1991.

- [67] V. I. Anisimov, I. V. Solovyev, M. A. Korotin, M. T. Czyżyk, and G. A. Sawatzky, "Density-functional theory and NiO photoemission spectra," *Physical Review B*, vol. 48, pp. 16929-16934, 1993.
- [68] H. J. Monkhorst and J. D. Pack, "Special points for Brillouin-zone integrations," *Physical Review B*, vol. 13, pp. 5188-5192, 1976.
- [69] E. Aktürk and S. Ciraci, "First-principles study of the iron pnictide superconductor  $\text{BaFe}_2\text{As}_2$ ," *Physical Review B*, vol. 79, p. 184523, 2009.
- [70] V. Anisimov, D. M. Korotin, M. Korotin, A. Kozhevnikov, J. Kuneš, A. Shorikov, S. Skornyakov, and S. Streltsov, "Coulomb repulsion and correlation strength in  $\text{LaFeAsO}$  from density functional and dynamical mean-field theories," *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 21, p. 075602, 2009.
- [71] L. Pauling, *The nature of the chemical bond and the structure of molecules and crystals: an introduction to modern structural chemistry* vol. 18: Cornell University Press, 1960.
- [72] F. D. Murnaghan, "The Compressibility of Media under Extreme Pressures," *Proceedings of the National Academy of Sciences*, vol. 30, pp. 244-247, September 15, 1944 1944.
- [73] T. Rosenqvist, "Magnetic and crystallographic studies on the higher antimonies of iron, cobalt and nickel," *Acta Metallurgica*, vol. 1, pp. 761-763, 1953.
- [74] M. Brahmia, B. Bennecer, and A. Hamidani, "Pressure effect on the electronic and optical properties of the  $\text{FeP}_2$  and  $\text{FeAs}_2$  compounds," *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 74, pp. 1336-1340, 2013.
- [75] M. Brahmia, B. Bennecer, and A. Hamidani, "Electronic and optical properties of the orthorhombic compounds  $\text{FeX}_2$  ( $X = \text{P}, \text{As}$  and  $\text{Sb}$ )," *Materials Science and Engineering: B*, vol. 178, pp. 1249-1256, 2013.
- [76] M. Reich and U. Becker, "First-principles calculations of the thermodynamic mixing properties of arsenic incorporation into pyrite and marcasite," *Chemical Geology*, vol. 225, pp. 278-290, 2006.
- [77] T. Drapela and A. Beran, "Reflected light examination of Marcasite and löllingite," *Mineralogy and Petrology*, vol. 48, pp. 269-274, 1993.
- [78] G. K. Madsen, A. Bentien, S. Johnsen, and B. B. Iversen, "Electronic structure in  $\text{fesb}_2$ ,  $\text{feas}_2$  and  $\text{fesi}$ ," in *Thermoelectrics, 2006. ICT'06. 25th International Conference on*, 2006, pp. 579-581.
- [79] A. Pishtshev and P. Rubin, " $\text{FeAs}_2$  formation and electronic nematic ordering: Analysis in terms of structural transformations," *Physical Review B*, vol. 93, p. 064113, 2016.
- [80] E. Dahl, "Refined Crystal Structures of  $\text{PtP}_2$  and  $\text{FeP}_2$ ," *Acta Chem. Scand*, vol. 23, pp. 2677-2684, 1969.

- [81] C. Petrovic, Y. Lee, T. Vogt, N. D. Lazarov, S. Bud'ko, and P. Canfield, "Kondo insulator description of spin state transition in FeSb<sub>2</sub>," *Physical Review B*, vol. 72, p. 045103, 2005.
- [82] R. Miao, G. Huang, C. Fan, Z. Bai, Y. Li, L. Wang, L. a. Chen, W. Song, and Q. Xu, "First-principles study on the lattice dynamics of FeSb<sub>2</sub>," *Solid State Communications*, vol. 152, pp. 231-234, 2012.
- [83] M. Respaud and J. Carrey, "Cours de Nanomagnétisme et Spintronique," ed: Institut National des Sciences Appliquées de Toulouse, 2009.
- [84] A. Bentien, G. K. H. Madsen, S. Johnsen, and B. B. Iversen, "Experimental and theoretical investigations of strongly correlated FeSb<sub>2-x</sub>Sn<sub>x</sub>," *Physical Review B*, vol. 74, p. 205105, 2006.
- [85] A. Herzog, M. Marutzky, J. Sichelschmidt, F. Steglich, S. Kimura, S. Johnsen, and B. B. Iversen, "Strong electron correlations in FeSb<sub>2</sub>: An optical investigation and comparison with RuSb<sub>2</sub>," *Physical Review B*, vol. 82, p. 245205, 2010.
- [86] L. Dudkin and V. Vaidanich, "NATURE OF THE CHEMICAL BONDS AND ELECTRICAL CONDUCTIVITY OF COMPOUNDS OF THE STRUCTURE TYPE OF FES<sub>2</sub>," *SOVIET PHYSICS-SOLID STATE*, vol. 2, pp. 1384-1390, 1961.
- [87] J. M. Tomczak, K. Haule, T. Miyake, A. Georges, and G. Kotliar, "Thermopower of correlated semiconductors: Application to FeAs<sub>2</sub> and FeSb<sub>2</sub>," *Physical Review B*, vol. 82, p. 085104, 2010.
- [88] M. Diakhate, R. Hermann, A. Möchel, I. Sergueev, M. Søndergaard, M. Christensen, and M. Verstraete, "Thermodynamic, thermoelectric, and magnetic properties of FeSb<sub>2</sub>: A combined first-principles and experimental study," *Physical Review B*, vol. 84, p. 125210, 2011.
- [89] T. Block and W. Tremel, "Large magnetoresistance at room temperature in the off-stoichiometric chalcogenide Cr<sub>0.92</sub>Te," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 422, pp. 12-15, 2006.
- [90] H. Holseth, A. Kjekshus, and A. Andresen, "COMPOUNDS WITH THE MARCASITE-TYPE CRYSTAL STRUCTURE FESB<sub>2</sub>," *Acta Chem Scand*, vol. 24, 1970.
- [91] M. Zbiri, H. Schober, M. R. Johnson, S. Rols, R. Mittal, Y. Su, M. Rotter, and D. Johrendt, "Ab initio lattice dynamics simulations and inelastic neutron scattering spectra for studying phonons in BaFe<sub>2</sub>As<sub>2</sub>: Effect of structural phase transition, structural relaxation, and magnetic ordering," *Physical Review B*, vol. 79, p. 064511, 2009.
- [92] T. Yildirim, "Origin of the 150-K anomaly in LaFeAsO: Competing antiferromagnetic interactions, frustration, and a structural phase transition," *Physical Review Letters*, vol. 101, p. 057010, 2008.



- [93] W. Xie, M. Bao, Z. Zhao, and B.-G. Liu, "First-principles investigation of the effect of pressure on  $\text{BaFe}_2\text{As}_2$ ," *Physical Review B*, vol. 79, p. 115128, 2009.
- [94] I. R. Shein and A. L. Ivanovskii, "Electronic structure of new oxygen-free 38-K superconductor  $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$  in comparison with  $\text{BaFe}_2\text{As}_2$  from the first principles.," *JETP letters*, vol. 88, pp. 107-110, 2008.
- [95] J. C. Phillips, "Energy-band interpolation scheme based on a pseudopotential," *Physical Review*, vol. 112, p. 685, 1958.