

N° d'ordre :

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE & POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR & DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE



UNIVERSITE DJILLALI LIABES
FACULTE DES SCIENCES EXACTES
SIDI BEL ABBES

THESE DE DOCTORAT EN SCIENCES

Présentée par

Mr SEBAA Omar

Spécialité: Sciences Physiques

Option: Sciences des Matériaux

Intitulée

Étude *ab-initio* de l'effet de substitution des éléments
d'alcalino-terreux sur les propriétés structurales,
électroniques, et magnétiques dans le composé FeAs_2 : cas
de l'alliage CaFe_2As_2

Soutenue le 22/09/2019

Devant le jury composé de :

Président :

AMERJ Mohammed

Professeur, U. SBA

Examineurs:

BENSAID Djillali

MCA, C. U. Ain Temouchent

BOUDIA Keltouma

MCA, C. U. Tissemsilt

Directeur de thèse :

BOUHAFS Bachir

Professeur, U. SBA

Année universitaire 2019-2020

Dédicace

Je dédie particulièrement cette thèse

A la mémoire de mes chers regrettés défunts parents ;

A ma femme ;

A mes enfants ;

A tous les êtres qui me sont chers ;

Et enfin a tous ceux qui m'ont apportés leurs contributions et aides pour l'élaboration de cette thèse.

Remerciements

Le travail présenté a été effectué dans le laboratoire de Modélisation et Simulation en Science des Matériaux (LMSSM) de l'Université de Sidi Bel-Abbès (sous la direction du Prof. B. BOUHAFS) dans le cadre de préparation du diplôme de doctorat en Physique, option « Sciences des Matériaux ».

J'exprime toute ma reconnaissance à Monsieur le Professeur AMERI Mohammed de l'Université de Sidi Bel-Abbès, qui a bien voulu me faire l'honneur de présider le jury de cette soutenance.

Je tiens à saluer courtoisement Monsieur BENSAID Djillali Maître de conférences au centre universitaire d'Aïn Temouchent et Madame BOUDIA Keltouma Maître de conférences au centre universitaire de Tissemsilt d'avoir accepté d'examiner cette thèse de doctorat et de participer au jury de cette soutenance. Qu'ils trouvent ici l'expression de mon profond respect.

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude et mes remerciements les plus sincères à mon directeur de thèse le Professeur BOUHAFS Bachir de l'université de Sidi Bel-Abbès pour m'avoir guidé tout en me laissant une part d'autonomie. Ses conseils, ses nombreux éclaircissements et l'aide qu'il m'a apporté tout au long de ce travail ont été toujours très avisés. Je reconnais sa rigueur scientifique, son entière disponibilité et sa faculté à inculquer connaissances et compétences. Qu'il trouve ici l'expression de ma profonde gratitude.

Enfin, mes plus profonds respects vont vers mes collègues du laboratoire, pour leurs encouragements, leurs aides et leur soutien dans les moments difficiles et surtout de m'avoir épaulée durant tout ce parcours.

Résumé :

La compréhension des différentes configurations magnétiques de spin pour le composé FeAs_2 est réalisée à l'aide d'études de premiers principes basés sur la théorie fonctionnelle de la densité dans l'approximation de gradient généralisée (GGA), en tenant compte du couplage spin-orbite (SOC). La phase marcasite ($Pnmm$) est stable dans la configuration de spin non magnétique. Nous trouvons que le composé FeAs_2 dans la phase de marcasite NM subit une transition de phase induite par la pression vers la phase de marcasite AFM1 à 12 GPa, puis vers la phase AFM CuAl_2 ($I4/mcm$) à 63 GPa. La transition de phase est également accompagnée par une transition semi-conductrice (phase de marcasite) à métallique (phase de CuAl_2). Le profil de densité électronique d'états calculé montre que l'hybridation des orbitales Fe $3d$ et As $4p$ joue un rôle important dans la détermination du caractère électronique et magnétique de ce composé. La transition de phase associée entraîne une augmentation des orbitales $3d$ Fe autour du niveau d'énergie de Fermi.

Dans cette thèse, on a présenté une étude des propriétés structurales, électroniques et magnétiques du composé CaFe_2As_2 en utilisant une méthode de premier-principes à base des ondes planes augmentées avec linéarisation (APW+ lo), basé sur la théorie de la densité fonctionnelle (DFT), dans l'état non magnétique en utilisant l'approximation de la densité locale (GGA). Les résultats obtenus indiquent que d'un point de vue structural, le cas ferromagnétique étudié avec la GGA est similaire au cas non magnétique. En utilisant la GGA + U , pour les spins majoritaires les états Fe- $3d$ sont situés dans les bandes de valence, et pour les spins minoritaires sont localisés autour le niveau de Fermi. La structure électronique est caractérisée également par l'hybridation entre les états Fe- $3d$ - et As- $4p$ qui est responsable de la liaison covalente Fe-As.

Mots-clés: Théorie fonctionnelle de la densité; FP-LAPW; GGA; Ferromagnétisme ; Antiferromagnétique; Transition de phase induite par la pression; Fer-Pnicture; FeAs_2 .

Abstract:

The understanding of different magnetic configuration for the FeAs₂ iron pnictide compound is carried out using first-principles studies based on spin density functional theory within the generalized gradient approximation (GGA), including the spin-orbit coupling (SOC). The calculated stable phase is in the marcasite (*Pnmm*) with nonmagnetic spin ordering. We find that the FeAs₂ compound in the NM marcasite phase undergoes pressure induced phase transition to the AFM1 marcasite phase at 12 GPa, then to the AFM CuAl₂ (*I4/mcm*) phase at 63 GPa. The phase transition is also accompanied by semiconducting (marcasite phase) to metallic (CuAl₂ phase) transition. The calculated electronic density of states profile shows the hybridization of the Fe 3*d* and As 4*p* orbitals play an important role in determining the electronic and magnetic character of this compound. The associated phase transition results in increased Fe 3*d* orbital around the Fermi energy level.

In this thesis, we presented a study of structural, electronic and magnetic properties of CaFe₂As₂ compound using the full potential linearized augmented-plane wave (FP-LAPW) method based on the density functional theory (DFT), in the non magnetic state using the local density approximation (GGA), in the ferromagnetic state using the GGA and the GGA + *U* (with Hubbard-*U* corrections). The obtained results reveal that from a structural point of view, the ferromagnetic case studied using GGA is similar to the non magnetic case. Using the GGA+*U*, for majority spin the Fe-3*d* states are located in the valence bands, and for minority spin around the Fermi level. The electronic structure is characterized also by hybridization between Fe-3*d*- and As-4*p* states which is responsible for covalent Fe-As bonding.

Key-words: Density functional theory; FP-LAPW; GGA; Iron; Ferromagnetism; Antiferromagnetic; Pressure induced phase transition; Iron-pnictide; FeAs₂.

ملخص:

لقد تم تنفيذ تخطيطات اللفف المغزلي المغنطيسية المختلفة لمركب نكتو جين الحديد $FeAs_2$ باستخدام طريقة الموجات المستوية المعدلة الخطية للجهد تام (FP-LAPW) من خلال تقريب الميل الأتجاهي المعمم (GGA) للجهد التبادلي الترابلي. باستخدام برنامج (WIEN2K). لقد تم حساب الخصائص الإلكترونية لهذا المركب في عدة هياكل بلورية مختلفة.

قد أظهرت الخصائص الإلكترونية لهذا المركب أن هيكل المار كاسيت في التكوين المغزلي غير المغنطيسي. وقد وجدنا أيضاً أن مركب $FeAs_2$ في هيكل المار كاسيت في التكوين المغزلي غير المغنطيسي يمر بمرحلة الانتقال الناجم عن الضغط إلى مضاد الانجذاب المغنطيسي (AFM1) في 12 جيجا باسكال ثم إلى مرحلة (AFM CuAl₂) ($I4/mcm$) في 64 جيجا باسكال ويراقت انتقال المرحلة أيضاً انتقال شبه موصل (مرحلة marcasite) إلى معدن في (المرحلة CuAl₂) وتوضع كثافة الإلكترونات الكمومية المتقدمة لهذا المركب الثنائي. كما تلعب المدارات 4p دوراً مهماً في تحديد الطابع الإلكتروني والمغنطيسي لهذا المركب. ينتج الانتقال الطوري المصاحب زيادة في مدارات ثلاثية الأبعاد Fe 3d حول مستوى طاقة فيرمي.

نقدم في هذه الأطروحة دراسة الخصائص التركيبية، الإلكترونية و المغنطيسية للمركب $AeFeAs_2$ باستخدام طريقة المبادئ الأولى (النظرية الدالية للكثافة DFT)، وذلك باستخدام طريقة الموجات المستوية المعدلة الخطية للجهد تام (FP-PALW). في حالة غير مغنطيسية باستخدام تقريب كثافة المحلية (GGA)، و في الحالة المغنطيسية باستخدام (GGA + U) و (GGA). النتائج المتحصل عليها من حيث وجهة نظر بنيوية تشير إلى أن الحالة المغنطيسية المدروسة بـ (GGA) مشابهة تماماً للحالة الغير مغنطيسية. أما عند استخدام (GGA + U) فمنناك اختلاف حيث أن غالبية الدور للفرق Fe-3d موجودة في فرق التكافؤ أما بالنسبة للأقلية فهي موجودة على مستوى خط فرميس. بالنسبة للميكل الإلكتروني فهو يتميز بالتميز بين الفرق Fe-3d و AS-4p مما يسبب الرابطة التساهمية بين Fe-As.

الكلمات المفتاحية: نظرية الكثافة الوظيفية؛ FP-LAPW؛ GGA؛ مضاد الانجذاب المغنطيسي؛ مركب نكتو جين الحديد؛ مغنطيسية.

Sommaire

Liste des figures	viii
Liste des tableaux	xi
Introduction générale	1
Chapitre I : Théorie et méthodes de calculs	8
I. La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité	9
I.1. L'équation de Schrödinger à un électron – l'Hamiltonien exact du cristal	9
I.2. L'approximation de Born-Oppenheimer	9
II. Les théorèmes de Hohenberg et Kohn	10
II.1. Les équations de Kohn et Sham	11
II.2. La fonctionnelle d'échange et de corrélation	12
II.2.1. L'approximation de la densité locale (LDA)	13
II.2.2. L'approximation du gradient généralisé (GGA)	13
II.4. L'approximation DFT + U	14
II.3. La résolution des équations de Kohn et Sham	18
Chapitre II : La méthode FP-LAPW	20
I. Introduction	21
II. Les types de base des méthodes de premier-principes	23
II.1. La base localisée autour d'un site atomique	23
II.2. La base délocalisée	23
II.3. La base mixte	24
III. Les caractéristiques générales de la méthode FP-LAPW	24
III.1. La méthode des ondes planes augmentées (APW)	25
III.2. Le principe de la méthode LAPW	27
III.3. Les rôles des énergies de linéarisation E_l	29
III.4. Le développement en orbitales locales	29

IV. La méthode LAPW+LO	30
V. La méthode APW+ <i>lo</i>	30
V.1. Le concept de la méthode FP-LAPW	31
V.2. Le code WIEN2K	32
V.2.1. L'initialisation	32
V.2.2. Le calcul auto-cohérent (ou self-consistant)	33
V.2.3. La détermination des propriétés	33
Chapitre III : Résultats et Interprétations	35
I. Introduction	36
II. Détails de calcul	37
III. Les propriétés structurales du composé FeAs ₂	40
IV. Les propriétés magnétiques et électroniques du composé FeAs ₂	47
V. Les propriétés structurales de l'alliage CaFe ₂ As ₂	54
VI. Les propriétés magnétiques et électroniques de l'alliage CaFe ₂ As ₂	61
VI.1 Le moment magnétique de l'alliage CaFe ₂ As ₂	61
VI.2 La structure de bande électronique de l'alliage CaFe ₂ As ₂	62
VI.3 La densité d'états électronique de l'alliage CaFe ₂ As ₂	72
Conclusion générale	79
Les références bibliographiques	82

Liste des figures

Fig. I.1 : Cycle auto-cohérent pour la résolution des équations de Kohn et Sham.....	19
Fig. II.1 : Les différents traitements de l'énergie cinétique électronique, du potentiel et des fonctions d'ondes.....	22
Fig. II.2 : (a) Approximation Muffin-tin de la forme du potentiel, (b) Forme de la fonction d'onde dans les deux régions.	25
Fig. II.3 : Le potentiel «Muffin-Tin»	25
Fig. II.4 : (a) Potentiel muffin-tin, (b) Potentiel complet.	32
Fig. II.5 : L'organigramme du code Wien2k [117].....	34
Fig. III.1: Les phases cristallographiques des différentes configurations magnétiques du composé $FeAs_2$: (a) FM Pnnm (phase marcasite) (b) FM I4/mcm (phase $CuAl_2$), (c) AFM Pnnm (phase marcasite) (d) AFM1 I4/mcm (phase $CuAl_2$), (e) AFM2 I4/mcm (phase $CuAl_2$).	42
Fig. III.2: Calcul de l'énergie totale en fonction du volume pour les configurations de spin non magnétique (NM), ferromagnétique (FM) et antiferromagnétique (AFM) du composé $FeAs_2$ dans les deux phases marcasite (Pnnm) et $CuAl_2$ (I4/mcm).	43
Fig. III.3: Calcul de l'enthalpie en fonction de la pression de $FeAs_2$ dans les deux phases marcasite (Pnnm) et $CuAl_2$ (I4/mcm) dans différents états magnétiques. La pression de transition de phase correspondent est marquée.	46
Fig. III.4: Calcul non spin polarisée de la densité d'états totale (avec et sans SOC) et partielle du composé $FeAs_2$ dans la phase marcasite (Pnnm) pour la configuration non magnétique (NM) en utilisant l'approche GGA. La ligne trait tiré verticale indique le niveau de Fermi.	48
Fig. III.5: Calcul spin polarisée de la densité d'états total et partielle du composé $FeAs_2$ dans la phase marcasite (Pnnm) pour la configuration antiferromagnétique (AFM) en utilisant l'approche GGA. La ligne trait tiré verticale indique le niveau de Fermi.	49
Fig. III.6: Calcul spin polarisée de la densité d'états total et partielle du composé $FeAs_2$ dans la phase $CuAl_2$ (I4/mcm) pour la configuration antiferromagnétique (AFM1) en utilisant l'approche GGA. La ligne trait tiré verticale indique le niveau de Fermi. Les valeurs positives et négatives de DOS représentent les états de spin majoritaires et minoritaires, respectivement.	51
Fig. III.7: Calcul spin polarisée de la densité d'états total et partielle à $p_t = 63$ GPa du composé $FeAs_2$ dans la phase marcasite (Pnnm) pour la configuration antiferromagnétique (AFM) en utilisant l'approche GGA. La ligne trait tiré verticale indique le niveau de Fermi. Les valeurs	

<i>positives et négatives de DOS représentent les états de spin majoritaires et minoritaires, respectivement.</i>	53
Fig. III.8: <i>Les différentes phases cristallines utilisées dans notre calcul pour l'alliage CaFe_2As_2 : (a) la phase orthorhombique (Fmmm), (b) la phase tétragonale (I4/mmm) dans l'état ferromagnétique (FM).</i>	55
Fig. III.9: <i>La variation de l'énergie totale en fonction du volume de l'alliage CaFe_2As_2 dans les deux phases non magnétique (NM) et ferromagnétique (FM) de la phase orthorhombique en utilisant l'approximation GGA.</i>	57
Fig. III.10: <i>La variation de l'énergie totale en fonction du volume de l'alliage CaFe_2As_2 dans les deux phases non magnétique (NM) et ferromagnétique (FM) de la phase tétragonale en utilisant l'approximation GGA.</i>	58
Fig. III.11: <i>La variation de l'énergie totale en fonction du volume de l'alliage CaFe_2As_2 dans la phase ferromagnétique (FM) des deux phases orthorhombique et tétragonale en utilisant l'approximation GGA + U.</i>	59
Fig. III.12 : <i>Les zones de Brillouin (BZ) des deux phases orthorhombique (ci-dessus) et tétragonale (ci-dessous).</i>	63
Fig. III.13: <i>La structure de bande avec caractère de bande de l'orbitale Fe 3d de l'alliage CaFe_2As_2 calculée dans la phase tétragonale NM en utilisant GGA. La ligne horizontale montre l'énergie de Fermi.</i>	65
Fig. III.14: <i>La structure de bande avec caractère de bande de l'orbitale Fe 3d de l'alliage CaFe_2As_2 calculée dans la phase tétragonale FM pour les spins (a) majoritaires et (b) minoritaires en utilisant GGA. La ligne horizontale montre l'énergie de Fermi.</i>	66
Fig. III.15: <i>La structure de bande avec caractère de bande de l'orbitale Fe 3d de l'alliage CaFe_2As_2 calculée dans la phase tétragonale FM pour les spins (a) majoritaires et (b) minoritaires en utilisant GGA+U. La ligne horizontale montre l'énergie de Fermi.</i>	67
Fig. III.16: <i>La structure de bande avec caractère de bande de l'orbitale Fe 3d de l'alliage CaFe_2As_2 calculée dans la phase orthorhombique NM en utilisant GGA. La ligne horizontale montre l'énergie de Fermi.</i>	69
Fig. III.17: <i>La structure de bande avec caractère de bande de l'orbitale Fe 3d de l'alliage CaFe_2As_2 calculée dans la phase orthorhombique FM pour les spins (a) majoritaires et (b) minoritaires en utilisant GGA. La ligne horizontale montre l'énergie de Fermi.</i>	70
Fig. III.18: <i>La structure de bande avec caractère de bande de l'orbitale Fe 3d de l'alliage CaFe_2As_2 calculée dans la phase orthorhombique FM pour les spins (a) majoritaires et (b) minoritaires en utilisant GGA+U. La ligne horizontale montre l'énergie de Fermi.</i>	71

- Fig. III.19:** La densité d'états totale et partielle de l'alliage CaFe_2As_2 calculée dans la phase tétragonale NM en utilisant GGA. La ligne verticale (trait tiré) montre le niveau de l'énergie de Fermi. 73
- Fig. III.20:** La densité d'états totale et partielle de l'alliage CaFe_2As_2 calculée dans la phase tétragonale FM en utilisant GGA. La ligne verticale (trait tiré) montre le niveau de l'énergie de Fermi. Les valeurs positives et négatives de la densité d'états représentent les états de spin-majoritaires et spin-minoritaires, respectivement. 74
- Fig. III.21:** La densité d'états totale et partielle de l'alliage CaFe_2As_2 calculée dans la phase tétragonale FM en utilisant GGA + U. La ligne verticale (trait tiré) montre le niveau de l'énergie de Fermi. Les valeurs positives et négatives de la densité d'états représentent les états de spin-majoritaires et spin-minoritaires, respectivement. 75
- Fig. III.22:** La densité d'états totale et partielle de l'alliage CaFe_2As_2 calculée dans la phase orthorhombique NM en utilisant GGA. La ligne verticale (trait tiré) montre le niveau de l'énergie de Fermi. 76
- Fig. III.23:** La densité d'états totale et partielle de l'alliage CaFe_2As_2 calculée dans la phase orthorhombique FM en utilisant GGA. La ligne verticale (trait tiré) montre le niveau de l'énergie de Fermi. Les valeurs positives et négatives de la densité d'états représentent les états de spin-majoritaires et spin-minoritaires, respectivement. 77
- Fig. III.24:** La densité d'états totale et partielle de l'alliage CaFe_2As_2 calculée dans la phase orthorhombique FM en utilisant GGA + U. La ligne verticale (trait tiré) montre le niveau de l'énergie de Fermi. Les valeurs positives et négatives de la densité d'états représentent les états de spin-majoritaires et spin-minoritaires, respectivement. 78

Liste des tableaux

Tableau III.1: Les configurations électroniques et les paramètres physiques des éléments considérés dans les matériaux étudiés.	36
Tableau III.2: Le groupe d'espace et les coordonnées Wyckoff des différentes phases cristallines tétragonale ($I4/mcm$) et orthorhombique ($Pnmm$) utilisées dans notre calcul pour le composé $FeAs_2$	40
Tableau III.3: Les valeurs des paramètres de réseau d'équilibre (a, b, c en Å), du module de compressibilité B (GPa) et sa dérivé (B'), des paramètres internes (x, y) du composé $FeAs_2$ dans les deux phases marcasite ($Pnmm$) et $CuAl_2$ ($I4/mcm$) pour les configurations de spin non magnétique (NM), ferromagnétique (FM), et antiferromagnétique (AFM) calculées en utilisant GGA et comparées à d'autres résultats théoriques et expérimentales disponibles.	41
Tableau III.4: Les valeurs du moment magnétique totale μ_{tot} (en μ_B /cellule) et partiel μ_{Fe} (en μ_B /atome) de l'atome Fe, du gap d'énergie E_g (en eV), de la différence d'énergie $\Delta E = E^A - E^{FM}$ (en meV/f.u) entre les configurations de spin A(= NM, AFM, AFM1 et AFM2) et FM du composé $FeAs_2$ dans les deux phases marcasite ($Pnmm$) et $CuAl_2$ ($I4/mcm$) pour les configurations de spin non magnétique (NM), ferromagnétique (FM), et antiferromagnétique (AFM) en utilisant GGA et comparées à d'autres résultats théoriques et expérimentales disponibles.	44
Tableau III.5: Le groupe d'espace et les coordonnées Wyckoff des différentes phases cristallines tétragonale ($I4/mmm$) et orthorhombique ($Fmmm$) utilisées dans notre calcul pour l'alliage $CaFe_2As_2$	54
Tableau III.6: Les valeurs des paramètres de réseau d'équilibre (a, b, c en Å), du module de compressibilité B (GPa) et sa dérivé (B'), du paramètre interne (z_{As}), du moment magnétique totale μ_{tot} (en μ_B /cellule) et partiel μ_{Fe} (en μ_B /atome) de l'atome Fe pour l'alliage $CaFe_2As_2$ dans la phase orthorhombique pour les configurations de spin non magnétique (NM) et ferromagnétique (FM) calculées en utilisant GGA et GGA + U et comparées à d'autres résultats théoriques et expérimentales disponibles.	60
Tableau III.7: Les valeurs des paramètres de réseau d'équilibre (a, c en Å), du module de compressibilité B (GPa) et sa dérivé (B'), du paramètre interne (z_{As}), du moment magnétique totale μ_{tot} (en μ_B /cellule) et partiel μ_{Fe} (en μ_B /atome) de l'atome Fe pour l'alliage $CaFe_2As_2$ dans la phase tétragonale pour les configurations de spin non magnétique (NM) et ferromagnétique	

(FM) calculées en utilisant GGA et GGA + U et comparées à d'autres résultats théoriques et expérimentales disponibles.60

Introduction générale

La supraconductivité est la propriété que possèdent certains matériaux à conduire le courant électrique sans dissipation à condition que leur température soit inférieure à une certaine valeur appelée la température critique (T_c). Ce phénomène se caractérise également par l'opposition à toute pénétration du champ magnétique externe dans le matériau, c'est l'effet Meissner [1].

Il est bien connu que la supraconductivité à haute température a suscité un vif intérêt dans les pnictures à base de fer. En conséquence, elle a fourni de nouvelles tendances pour comprendre la physique de la supraconductivité non conventionnelle dans plusieurs types de matériaux tels que les métaux intermétalliques, les oxydes de cuivre, etc., ainsi qu'une nouvelle famille complète de matériaux supraconducteurs pour des raisons technologique et fondamentale.

Après la découverte du premier supraconducteur par Heike Kamerlingh Onnes en 1911 [2] en étudiant la résistance du mercure pure à des températures de l'Hélium liquide, les idées de base pour comprendre la supraconductivité se sont développées par plusieurs étapes successives. La première approche a été proposée par London en 1935 [3]. Il s'agit d'une description électrodynamique des supraconducteurs permettant d'expliquer l'effet Meissner [1]. En 1950, Ginzburg et Landau [4] ont proposé de décrire la transition de phase entre l'état normal et l'état supraconducteur. Peu de temps après, en 1957, Bardeen, Cooper et Schrieffer (BCS) [5] ont développé la théorie microscopique de la supraconductivité. Cette célèbre théorie, fondée sur l'appariement de deux électrons en paire de Cooper, est capable de rendre compte des nombreuses propriétés des supraconducteurs. En 1959, Gorkov [6] a montré que la théorie BCS se ramène à la théorie de Ginzburg-Landau [4] au voisinage de la température critique d'apparition de la supraconductivité. Le mécanisme microscopique de la supraconductivité est en général bien décrit par la théorie BCS. Cependant, plusieurs composés supraconducteurs présentent des déviations à cette théorie, ces derniers sont appelés supraconducteurs à haute température critique (SHTC). On doit la découverte des SHTC aux deux chercheurs d'IBM Zürich [5, 7], Bednorz et Müller, en 1986 [8]. Leur découverte est couronnée l'année suivante du prix Nobel de physique.

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 »).

En 2001, un nouveau supraconducteur à haute température (le composé MgB_2) est apparu avec une haute température critique $T_c=40$ K [9], qui a donné lieu à des résultats très importants. La course aux hautes températures critiques nécessite la compréhension des phénomènes physiques au niveau atomique.

L'apparition d'une nouvelle famille de matériaux supraconducteurs à haute température [10] a ouvert une nouvelle voie dans le domaine de recherche sur ce type de matériaux, cette nouvelle famille c'est les pnictides de type ROFeAs ; où R est un terre rare ($R=\text{La-Gd}$). La température critique (T_c) la plus élevée observée dans cette famille a atteint 55 K avec un dopage d'électrons [11, 12]. Cette découverte a surpris l'ensemble de la communauté scientifique en raison de la présence du fer dans un supraconducteur ayant une haute température critique.

La supraconductivité a été aussi découverte dans les matériaux de type AFe_2As_2 ($A=\text{Ca, Ba, Sr}$) qui ont des couches de type Fe-As similaires. La supraconductivité est réalisée en effectuant un dopage par électrons ou trous. Dans le cas d'un dopage par trous, l'alliage (Na, Ca) Fe_2As_2 a montré une température T_c de 38 K en remplaçant l'atome Ca par l'atome Na [13].

La compréhension des différentes configurations magnétiques pour divers composés magnétiques a fait l'objet de beaucoup de recherche [14-22] en raison de leur application potentielle en tant que matériaux spintroniques. Ainsi, plusieurs études théoriques [23-28] et expérimentales [29-41] ont été réalisées sur les pnictures de fer de type FeX_2 , mais à notre connaissance; aucune étude théorique sur les différentes configurations magnétiques n'a été réalisée sur ces systèmes.

Depuis plusieurs décennies, Hulliger et Mooser [20, 21] ont corrélé le nombre d'électrons d des métaux de transition (TM) avec la structure cristalline dans les composés de type TMX_2 , TMXY et TMY_2 (X et Y désignent les atomes chalcogènes (S, Se et Te) et pnictogènes (P, As et Sb), respectivement.) présentant les structures pyrite, marcasite ou arsénopyrite [22]. La présente étude porte sur le composé FeAs_2 , qui fait partie de la famille des pnictogènes de fer avec la composition chimique TMX_2 . Fan *et al.* [30] ont préparé expérimentalement un monocristal du composé FeAs_2 par la technique de transport chimique en phase vapeur en utilisant du chlore comme agent de transport. Ils ont découvert que ce composé était un semi-conducteur diamagnétique avec un gap de 0.22 eV en utilisant des calculs des propriétés électroniques et magnétiques. Drapela et Beran [33] ont montré que les composés FeS_2 et FeAs_2 dans la phase marcasite sont des minéraux isotypiques avec une phase orthorhombique. Les composés FeS_2 et

FeAs₂ sont caractérisées par des paires d'anions S-S et As-As, respectivement, étroitement liés et par une coordination octaédrique de six anions autour de chaque atome de fer. Le composé FeAs₂ s'est révélé cristalliser dans la phase marcasite (*Pnmm*) [29]. Plusieurs études théoriques et expérimentales [23-41] ont été réalisées sur les pnictures de fer de type FeX₂. Il a été démontré que le composé FeAs₂ subissait une transition structurale de la phase marcasite (*Pnmm*, $Z = 2$) à la phase CuAl₂ (*I4/mcm*, $Z = 4$), avec un changement du caractère semi-conducteur au caractère métallique [28]. Récemment, les propriétés électroniques du composé FeAs₂ ont été calculées par Brahmia *et al.* [24] en utilisant la méthode FP-LAPW avec l'approximation de la densité locale (LDA). En outre, en utilisant la théorie de la densité fonctionnelle (DFT), Tomczak *et al.* [41] ont calculé la structure électronique et le coefficient de Seebeck du composé FeAs₂ et ont obtenu un accord quantitatif avec l'expérience.

Récemment des études expérimentales ont montré que l'alliage CaFe₂As₂ non dopé devient supraconducteur sous pression de 0.69 GPa [42]. Cette supraconductivité a suscité beaucoup d'intérêt à fin de comprendre son mécanisme. Tompsett *et al.* [43], en utilisant la méthode de premier-principes à base des pseudo-potentiels ont étudié la structure électronique et magnétique de l'alliage CaFe₂As₂ dans les deux phases tétragonale et orthorhombique. Tomic *et al.* [44], en utilisant la méthode des ondes planes augmentées par projection (PAW), ont étudié l'effet de la pression sur la structure cristalline de l'alliage CaFe₂As₂. Ils ont montré que le composé subissait une transition structurale de la phase tétragonale vers la phase orthorhombique à une pression égale 0.69 GPa. Kurmaev *et al.* [45], en utilisant la méthode de premier-principes à base des pseudo-potentiels, ont étudié la structure électronique des alliages CaFe₂As₂ et ReOFeAs dans la phase tétragonale. Ils ont reporté une similarité importante des états électroniques de l'alliage CaFe₂As₂ au niveau de Fermi avec l'alliage LaOFeAs. Mittal *et al.* [46], en utilisant la méthode des ondes planes augmentées par projection (PAW), ont étudié l'effet de la transition de phase et de la relaxation structurale sur le spectre des phonons des deux alliages CaFe₂As₂ et Ca_{0.6}Na_{0.4}Fe₂As₂.

Pour l'alliage CaFe₂As₂ dans la phase orthorhombique, les spins des atomes Fe sont ordonnés dans la phase antiferromagnétique (AFM) (moment magnétique de l'atome de Fe = 0.80 μ_B) [47, 48]. Il a été trouvé que pour une pression hydrostatique $p > 0.35$ GPa (à $T = 50$ K) [47], la phase antiferromagnétique orthorhombique se transforme en une nouvelle phase tétragonale relaxée, magnétiquement non ordonnée, avec une diminution significative du rapport c/a (d'environ 11%) et du volume (d'environ 5%). Park *et al.* [49] expliquent que le passage vers

la phase tétragonale relaxée a eu lieu près de la pression à laquelle la supraconductivité était observée.

Kamihara *et al.* [10] ont découvert le premier supraconducteur à base d'arséniure de fer découvert (c.-à-d. $\text{LaFeAs}(\text{O}_{1-x}\text{F}_x)$), avec une température de transition $T_c=26-43$ K, suivi de $\text{SmFeAs}(\text{O}_{1-x}\text{F}_x)$, avec une $T_c=55$ K [11]. Fondamentalement, la structure de type ZrCuSiAs construit les deux composés et les couches $(\text{LnO})^+$ et $(\text{FeAs})^-$ sont la composition principale, où $\text{Ln} = \text{La}$ et Sm . D'autre part, des couches similaires $(\text{FeAs})^-$ sont définies dans une autre nouvelle famille, AFe_2As_2 , où $\text{A} = \text{métal alcalino-terreux}$ (Ca , Sr , Ba), avec la structure de type ThCr_2Si_2 structure [42, 44, 46, 47, 50-57].

Il est reconnu que les propriétés magnétiques de la couche Fe_2As_2 ont un impact significatif sur le mécanisme de la supraconductivité dans ces composés. En général, dans des conditions spécifiques, il a été déterminé que les matériaux AFe_2As_2 avec la phase de type ThCr_2Si_2 (phase 122) sont des supraconducteurs. La supraconductivité dans cette famille peut être induite par un dopage de trous jusqu'à 38 K, par substitution partielle de K ou de Na par des atomes de Ca , Ba ou Sr , et peut également être induite par l'application d'une pression hydrostatique [57-62].

Parmi les supraconducteurs les plus remarquables de cette famille, il s'agit du système CaFe_2As_2 , car la supraconductivité n'est induite qu'à une pression de 0.4 GPa, alors que les alliages à base de Sr et Ba nécessitent, respectivement, des pressions de 2.8 et 2.5 GPa [63, 64]. Il a été observé pour tous ces composés qu'une transition de la phase tétragonale vers la phase orthorhombique est réalisée et qu'elle s'accompagne d'un ordre de spin antiferromagnétique [42, 44, 46, 47, 50-56].

Un grand nombre d'études théoriques [43-45, 50-52, 65-71] et expérimentales [42, 47-49, 53-55, 72-83] ont été menées pour étudier les propriétés structurales, magnétiques et électroniques de l'alliage ternaire CaFe_2As_2 . Des études théoriques sur la structure électronique de l'alliage CaFe_2As_2 ont été effectuées par plusieurs auteurs en utilisant la méthode des pseudopotentiels à base d'ondes augmentées projetées (PAW) dans le cadre de l'approximation GGA [44, 66-68]. À partir des calculs de premier-principes, Yildirim *et al.* [52] ont révélé des interactions notamment fortes entre les ions arsenic dans les pnictures de fer, dont la force est contrôlée par l'état de spin du Fe . La force de cette interaction est contrôlée par la liaison chimique Fe-As . Ji *et al.* [66] ont montré que la formation d'un moment local sur l'ion Fe est principalement due au fort couplage des orbitales $\text{Fe } 3d$. L'étude de transition de phase à haute

pression et les relaxations structurales à pression uniaxiale de l'alliage CaFe_2As_2 ont été rapportés par Colonna *et al.* [67] et Tomić *et al.* [44], respectivement. Widom and Quader [68] ont montré que les phases magnétiques orthorhombique et tétragonale non magnétique restent mécaniquement stables à des pressions hydrostatiques élevées, et que le moment de l'atome Fe est plus grand ($\mu_{\text{Fe}} \approx 1.78 \mu_{\text{B}}$ à $p = 0$) que celui reporté par les résultats expérimentaux ($0.8 \mu_{\text{B}}$ [47]).

Par ailleurs, certaines études théoriques se sont concentrées directement sur les structures de bandes de la phase tétragonale non relaxée et relaxée de l'alliage CaFe_2As_2 en utilisant la méthode LMTO [69]. Un certain nombre d'études théoriques ont également été consacrées à la transition de phase de l'alliage CaFe_2As_2 en utilisant la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total [70, 71, 79]. La structure électronique de l'alliage CaFe_2As_2 a été étudiée par Goldman *et al.* [79] pour les phases orthorhombique, tétragonale et antiferromagnétique, Diehl *et al.* [70] et Zhang *et al.* [71] pour la phase tétragonale non relaxée et relaxée.

D'autres parts, les spectres de diffraction des rayons X sur des monocristaux de l'alliage ternaire CaFe_2As_2 ont été rapportés par Ronning *et al.* [53] et Ni *et al.* [42]. Wu *et al.* [54] ont étudié l'anisotropie de la résistivité et de la susceptibilité de l'alliage CaFe_2As_2 . Liu *et al.* [72] ont utilisé la spectroscopie de photoémission résolue en angle (ARPES) pour étudier les propriétés électroniques de l'alliage CaFe_2As_2 . Récemment, Poirier *et al.* [73] ont réalisé des expériences d'ultrasons sur des monocristaux d'alliage CaFe_2As_2 . Egalement, Choi *et al.* [74] ont rapporté des expériences inélastiques de diffusion de la lumière sur l'alliage CaFe_2As_2 . D'autres expériences de diffusion de neutrons sur l'alliage CaFe_2As_2 ont été effectuées par Kreyssig *et al.* [47]. Adhikary *et al.* [75] ont utilisé la spectroscopie de photoémission à haute résolution pour étudier l'évolution de la température de la structure électronique de l'alliage CaFe_2As_2 . Dioguardi *et al.* [76] ont rapporté des spectres de RMN dans la phase orthorhombique de l'alliage CaFe_2As_2 .

Récemment, Ortenzi *et al.* [77] ont rapporté la dépendance en température du moment magnétique dans l'alliage $\text{CaFe}_2(\text{As}_{1-x}\text{P}_x)_2$. Des études supplémentaires ont été menées par Mishra *et al.* [78] pour étudier la transition de phase magnétique dans l'alliage CaFe_2As_2 à l'aide de la spectroscopie à distribution angulaire perturbée différentielle dans le temps (TDPAD). Nakamura *et al.* [84] ont suggéré qu'une énergie d'Hubbard négative U puisse être adoptée pour

résoudre le problème du moment magnétique surestimé de l'atome de Fe dans les alliages à base de fer.

Dans la première partie de ce travail, nous avons étudié l'effet de différentes configurations magnétiques sur la transition de phase induite par la pression, ainsi que les propriétés électroniques et structurales du composé FeAs_2 . Les configurations non magnétique (NM), ferromagnétique (FM) et antiferromagnétique (AFM, AFM1 et AFM2) de la phase marcassite avec le groupe d'espace $Pnmm$ et de la phase CuAl_2 avec le groupe d'espace $I4/mcm$ sont évaluées pour déterminer la configuration magnétique de l'état fondamental la plus stable pour le composé FeAs_2 en utilisant l'approximation GGA.

Dans la deuxième partie de ce travail, et afin de comprendre la structure électronique et magnétique de l'alliage CaFe_2As_2 , nous avons présenté une analyse détaillée des structures de bandes et des densités d'états dans les états non-magnétique (NM) et ferromagnétique (FM) des deux phases tétragonale et orthorhombique en utilisant la méthode tous électrons à base des ondes planes augmentées avec linéarisation et à potentiel total (FP-LAPW) qui est basée sur la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT). L'état NM a été étudié en utilisant l'approximation du gradient généralisé (GGA), et l'état FM en utilisant GGA et GGA + U .

Le manuscrit est scindé en parties distinctes. Dans le chapitre I, nous présentons le cadre théorique des calculs *ab-initio* dans lequel sera effectué ce travail. Nous rappelons le développement des méthodes de calculs de structure électronique et nous exposons les fondements de la DFT. Ensuite, à travers le chapitre II, nous rappelons les principes de base de la méthode utilisée qui est la méthode FP-LAPW. Le troisième chapitre réservé pour la présentation des résultats, sera consacré dans sa première partie à l'étude des propriétés structurales, magnétiques et électroniques du composé FeAs_2 . Dans sa deuxième partie on développe des études sur les propriétés structurales, magnétiques et électroniques de l'alliage CaFe_2As_2 en utilisant les deux approximations GGA et GGA + U . Enfin, la conclusion permettra de mettre en avant les nouveautés présentées par ce travail dans l'étude du magnétisme dans les matériaux magnétiques ainsi que les défis à relever à l'avenir.

Chapitre I : Théorie et méthodes de calculs

I. La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité

I.1. L'équation de Schrödinger à un électron – l'Hamiltonien exact du cristal

Les solides sont constitués par une association de particules élémentaires : les ions et les électrons. Le problème théorique fondamental de la physique des solides est de comprendre l'organisation intime de ces particules à l'origine de leurs propriétés. Mais dans ce cas, la mécanique classique s'avère être insuffisante et il faut faire appel à la mécanique quantique dont la base est la résolution de l'équation de Schrödinger :

$$\hat{H}\psi = E\psi \quad (\text{I.1})$$

où E est l'énergie totale du système, ψ sa fonction d'onde (fonction propre), et \hat{H} son hamiltonien.

Le problème général peut être posé sous la forme d'une équation du mouvement de toutes les particules présentes dans le cristal. L'hamiltonien exact du cristal (non relativiste) résulte de la présence des forces électrostatiques d'interaction : soit répulsion ou attraction suivant la charge des particules (ions, électrons).

$$\hat{H}_T = T_n + T_e + T_{n-n} + V_{n-e} + V_{e-e} \quad (\text{I.2})$$

T_n : l'énergie cinétique des noyaux

T_e : l'énergie cinétique des électrons

T_{n-n} : l'énergie potentielle d'interaction entre les noyaux

V_{n-e} : l'énergie potentielle d'attraction noyaux-électrons

V_{e-e} : l'énergie potentielle de répulsion entre les électrons

La résolution de l'équation (I.1) conduit à la résolution d'un problème à N corps, qui ne peut être résolue directement. Afin de trouver des états propres acceptables, des approximations ont été appliquées, parmi-elles l'approximation de Born-Oppenheimer [85].

I.2. L'approximation de Born-Oppenheimer

Selon, Born et Oppenheimer, le fait que les noyaux sont plus lourds que les électrons et donc plus lents, on commence par négliger le mouvement des noyaux par rapport à celui des électrons et l'on ne prend en compte que celui des électrons dans le réseau rigide périodique des potentiels nucléaires. On néglige ainsi l'énergie cinétique T_n des noyaux et l'énergie potentielle

noyaux-noyaux devient une constante qu'on peut choisir comme la nouvelle origine des énergies, et l'équation (I.2) devient :

$$H_T = T_e + V_{n-e} + V_{e-e} \quad (I.3)$$

Le problème est maintenant purement électronique et néglige les vibrations du réseau; Ce qui donne a cette approximation le nom d'adiabatique. Cependant, le problème est plus simple que l'original, mais toujours difficile à manipuler.

Plusieurs méthodes existent pour la résolution de l'équation (I.3) dont les premières sont les méthodes de Hartree-Fock basées sur l'hypothèse des électrons libres. Ces méthodes sont beaucoup utilisées en chimie quantique pour traiter les atomes et les molécules, mais elles sont moins précises pour les solides. Il existe une méthode plus moderne et probablement plus puissante qui est la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT). Son histoire revient à la première trentaine du 20^{ème} siècle mais elle a été formellement établie en 1964 par les deux théorèmes de Hohenberg et Kohn [86] et Kohn et Sham [87]. Ces auteurs ont démontré que tous les aspects de la structure électronique d'un système dans son état fondamental sont en fonction de la densité électronique $\rho(r)$ au lieu de la fonction d'onde.

II. Les théorèmes de Hohenberg et Kohn

Le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est basé sur les théorèmes de Hohenberg et Kohn [86] et Kohn et Sham [87].

Premièrement, Hohenberg et Kohn ont montré que l'énergie totale d'un gaz d'électrons en présence d'un potentiel extérieur est une fonctionnelle unique de la densité électronique $\rho(r)$:

$$E = E[\rho(r)] \quad (I.4)$$

Il est montré aussi que la valeur minimale de cette fonctionnelle est l'énergie exacte de l'état fondamental, et que la densité qui conduit à cette énergie est la densité exacte de l'état fondamental. Les autres propriétés de l'état fondamental sont aussi fonctionnelles de cette densité.

$$E(\rho_0) = \min E(\rho) \quad (I.5)$$

ρ_0 : densité de l'état fondamental.

La fonctionnelle de l'énergie totale de l'état fondamental s'écrit comme suit :

$$E[\rho(r)] = F[\rho(r)] + \int \bar{V}_{ext}(r)\rho(r)d^3r \quad (I.6)$$

où:

$$F[\rho(r)] = \langle \psi | \hat{T} + \hat{V} | \psi \rangle \quad (I.7)$$

La fonctionnelle $F[\rho]$ est universelle pour n'importe quel système à plusieurs électrons puisqu'elle ne dépend que de la densité des électrons. Si la fonctionnelle $F[\rho]$ est connue, alors, il sera relativement facile d'utiliser le principe variationnel pour déterminer l'énergie totale et la densité électronique de l'état fondamental pour un potentiel extérieur donné. Malheureusement, le théorème de Hohenberg et Kohn ne donne aucune indication sur la forme de $F[\rho]$.

II.1. Les équations de Kohn et Sham

Kohn et Sham [87] ont écrit la densité électronique comme étant la somme des densités des particules libres, et ont utilisé le principe variationnel pour obtenir l'énergie de l'état fondamental et la densité donnant la fonctionnelle $E_{V_{ext}}[\rho]$. Par conséquent, la fonctionnelle d'énergie $E_{V_{ext}}[\rho]$ s'écrit sous la forme :

$$E_{V_{ext}}[\rho] = T_0[\rho] + V_H[\rho] + V_{xc}[\rho] + V_{ext}[\rho] \quad (I.8)$$

Où T_0 est l'énergie cinétique du système sans interaction, V_H désigne le terme de Hartree (l'interaction de Coulomb classique entre les électrons), V_{xc} le terme qui comprend les effets de l'échange et de la corrélation, et V_{ext} inclut l'interaction coulombienne des électrons avec les noyaux et celle des noyaux entre eux. Le terme de Hartree et celui de l'énergie cinétique jouent un rôle important dans la description des états des électrons libres. Ces termes sont les plus importants dans le traitement de l'interaction des électrons. La différence entre l'énergie cinétique réelle et celle des électrons non interagissant ainsi que la différence entre l'énergie d'interaction réelle et celle de Hartree sont prises en compte dans l'énergie d'échange et corrélation $E_{xc}[\rho]$.

L'équation de Schrödinger s'écrit alors :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \vec{\nabla}_i^2 + V_{eff}(\vec{r}) \right] |\varphi_i(\vec{r})\rangle = \varepsilon_i |\varphi_i(\vec{r})\rangle, \quad i = 1, \dots, N. \quad (I.9)$$

Le potentiel d'échange et corrélation est donné par la fonctionnelle dérivée :

$$\vec{V}_{xc}(\vec{r}) = \frac{\delta E_{xc}[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} \quad (I.10)$$

et la densité est donnée par une somme sur l'ensemble des orbitales occupées :

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^N |\varphi_i(r)|^2 \quad (\text{I.11})$$

Les équations de type (I.9) correspondent aux équations de Kohn et Sham et doivent être résolues d'une façon auto cohérente, c'est-à-dire, en débutant à partir d'une certaine densité initiale, un potentiel $V_{\text{eff}}(r)$ est obtenu pour lequel l'équation (I.8) est résolue et une nouvelle densité électronique est alors déterminée. A partir de cette nouvelle densité, un nouveau potentiel effectif peut être calculé.

Ce processus est répété de façon auto-cohérente jusqu'à ce que le critère de convergence soit atteint.

II.2. La fonctionnelle d'échange et de corrélation

L'élaboration des équations de Kohn et Sham a permis de mettre en évidence le fait que la seule fonctionnelle de la densité qui demeure inconnue dans ce formalisme est la fonctionnelle d'échange-corrélation $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$. Ainsi, pour résoudre les équations de Kohn et Sham, diverses fonctionnelles d'échange-corrélation ont été envisagées.

Les effets qui résultent des interactions entre les électrons sont de trois catégories l'échange, la corrélation dynamique et la corrélation non dynamique.

L'effet d'échange résulte de l'antisymétrie de la fonction d'onde totale vis-à-vis de l'échange des coordonnées électroniques. Il correspond au principe de Pauli qui stipule que deux électrons de même spin ont une probabilité nulle de se trouver au même endroit. Cet effet est indépendant de la charge de l'électron et il est pris en compte dans la théorie de Hartree-Fock à cause de l'antisymétrie du déterminant de Slater représentant la fonction d'onde.

L'effet de corrélation désigne la corrélation entre les mouvements électroniques résultant de la répulsion inter électronique coulombienne en $\frac{1}{|r-r'|}$. Il correspond essentiellement à des effets de corrélation pour des électrons de cœur. Contrairement à l'effet d'échange, cet effet est dû à la charge de l'électron mais il est indépendant du spin.

Cet effet est négligé par la théorie de Hartree-Fock.

Le troisième effet provient du fait que les fonctions d'onde électroniques sont formulées en termes de particules indépendantes. Il s'agit de la correction de "self interaction", qui doit conduire à un comptage correct du nombre de paires d'électrons.

La fonctionnelle d'échange-corrélation doit tenir compte, en plus de ce qui a été énoncé, de la différence d'énergie cinétique entre le système fictif non interactif et le système réel. Ainsi, le calcul de l'énergie et du potentiel d'échange-corrélation repose sur un certain nombre d'approximations.

II.2.1. L'approximation de la densité locale (LDA)

L'approximation de la densité locale repose sur l'hypothèse que les termes d'échange-corrélation ne dépendent que de la valeur locale de $\rho(r)$; C'est-à-dire qu'elle traite un système non homogène comme étant localement homogène.

L'énergie d'échange-corrélation s'exprime alors de la manière suivante :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] d^3\vec{r} \quad (I.12)$$

Où $\varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})]$ représente l'énergie d'échange - corrélation d'un gaz d'électron uniforme.

Pour les systèmes magnétiques, la LDA a été étendue à l'approximation de la densité locale de spin (LSDA), où l'énergie d'échange et de corrélation est une fonctionnelle des deux densités de spin haut et bas :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho_{\uparrow}(\vec{r}), \rho_{\downarrow}(\vec{r})] d^3\vec{r} \quad (I.13)$$

La LDA suppose que la fonctionnelle $\varepsilon_{xc}(r)$ est purement locale. Cette énergie est divisée en deux termes :

$$\varepsilon_{xc}(r) = \varepsilon_x(r) + \varepsilon_c(r) \quad (I.14)$$

ε_x est l'énergie d'échange et ε_c est l'énergie de corrélation.

La fonctionnelle ε_{xc} peut être constante, mais généralement, elle est déterminée par des procédures de paramétrage comme celles de Wigner [88], Cerperley et Alder [89], Perdew et Zunger [90], Hedin et Lundqvist [91] et Perdew et Wang [92].

II.2.2. L'approximation du gradient généralisé (GGA)

Dans plusieurs cas, la LDA a donné des résultats fiables, mais dans d'autres, elle été moins exacte avec les résultats expérimentaux. La plupart des corrections qui ont été introduites à la LDA reposent sur le fait de compte des variations locales de la densité. Pour cette raison le

gradient de la densité électronique a été introduit conduisant à l'approximation du gradient généralisé (GGA), dans laquelle l'énergie d'échange et de corrélation est exprimée en fonction de la densité électronique et de son gradient :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho] = \int \rho(r) f[\rho(r), \nabla\rho(r)] d^3r \quad (\text{I.15})$$

$f[\rho(r), \nabla\rho(r)]$ étant la fonction d'échange et de corrélation dépendante de la densité électronique et son gradient.

Il existe plusieurs paramétrisations utilisées pour la GGA. Parmi elles celles de Perdew *et al.* [92, 93], Perdew et Wang [94] et Perdew [95].

II.4. L'approximation DFT + U

La méthode DFT+U propose un schéma de correction de l'erreur de auto-interaction basé sur l'introduction d'un terme effectif local (U_{eff}) appliqué aux orbitales de type d ou f . L'idée générale de la méthode DFT+U vient du modèle phénoménologique d'Hubbard dans lequel la répulsion bi-électronique est décomposée, comme dans la méthode HF, en deux termes : un terme de Coulomb (U) et un terme d'échange (J). Le premier est diagonal et correspond à l'énergie de répulsion associée à deux électrons sur un même site i , tandis que le second est hors-diagonal et représente l'énergie d'échange de deux spins sur les sites i et j . La valeur de J dicte alors si l'interaction entre ces états est de nature ferromagnétique ou antiferromagnétique.

Dans la version DFT + U proposée par Dudarev [96], les deux termes U et J du modèle de Hubbard sont pris en compte de manière globale et effective ($U_{eff} = U - J$). La correction U_{eff} apportée à la DFT conventionnelle par la DFT + U revient donc à diminuer le potentiel mono-électronique local des orbitales. La relocalisation qu'elle induit sur les orbitales (d ou f) a évidemment des conséquences directes sur les états de spin des métaux de transition d ou des éléments f . La méthode DFT + U devient donc aujourd'hui incontournable pour étudier les structures électroniques de solides périodiques basés sur des métaux de transition d (ou des éléments f) et est numériquement plus efficace que les méthodes hybrides DFT/HF.

Dans la méthode LDA + U ou GGA + U, une correction est apportée localement, uniquement sur les orbitales d dans le cas qui nous intéresse, par le biais de l'introduction d'un

terme de type Hubbard $\frac{1}{2}U \sum_{i \neq j} n_i n_j$. Une expression très générale de cette méthode peut ainsi être donnée par l'expression suivante :

$$E_{DFT+U} = E_{DFT} + E_U - E_{dc} \quad (I.16)$$

Cette équation montre que l'énergie du système obtenue par DFT + U est calculée à partir de l'énergie provenant de l'approximation LSDA ou GGA à laquelle un terme correctif, E_U , est ajouté. Ce terme qui prend mieux en compte les corrélations électroniques va remplacer une partie de l'énergie mal calculée dans l'approximation LSDA ou GGA. La partie de l'énergie, appelée E_{dc} (pour double-counting) dans l'équation (I.16) devra être soustraite afin d'éviter de compter deux fois des termes équivalents.

Une des difficultés de la méthode DFT + U réside dans l'identification de E_{dc} . Plusieurs versions de la méthode DFT + U existent en raison des différentes expressions qui ont été proposées pour E_{dc} [97-100]. Les deux versions les plus couramment utilisées sont DFT + U^{AMF} (Around Mean Field) et DFT + U^{FLL} (Fully Localized Limit).

II.4.1 L'approximation DFT+ U^{AMF}

Les premiers développements sur la méthode DFT+ U ont été réalisés par Anisimov *et al.* [97]. Ces développements avaient abouti à une première expression pour l'énergie totale. Czyzyk and Sawatzky [99] ont par la suite repris cette expression de l'énergie pour y apporter quelques modifications. Ils ont d'une part proposé de remplacer les paramètres U et J introduits par Anisimov *et al.* par des matrices $U_{mm'}$ et $J_{mm'}$, afin de tenir compte de l'anisotropie introduite par la structure du système. D'autre part, ils ont introduit le fait que l'occupation moyenne n_d des orbitales atomiques sur lesquelles la correction est appliquée (orbitales d) est dépendante du spin de l'électron. L'équation ainsi obtenue est la suivante :

$$E_{LSDA/GGA+U}^{AMF} = E_{LSDA/GGA} + \frac{1}{2} \sum_{m,m',\sigma} U_{m,m'} (n_{m\sigma} - n_{\sigma}^0)(n_{m'-\sigma} - n_{-\sigma}^0) + \frac{1}{2} \sum_{m,m' \neq m,\sigma} (U_{m,m'} - J_{mm'}) (n_{m\sigma} - n_{\sigma}^0)(n_{m'\sigma} - n_{\sigma}^0) \quad (I.17)$$

où $E_{LSDA/GGA}$ est l'énergie calculée dans l'approximation LSDA(GGA) et les $n_{m\sigma}$ correspondent aux occupations des différentes orbitales pour les états localisés (avec $n_{\sigma}^0 = 2(2l+1) \sum_m n_{m\sigma}$, l'occupation moyenne sur ces orbitales pour un spin donné).

Cette formulation de l'énergie fait donc intervenir des termes qui vont permettre une polarisation des orbitales en développant une partie de l'énergie pour les états localisés autour de la solution en champ moyen. Par la suite Czyzyk et Sawatzky [99] ont reformulé l'équation (I.17) pour arriver à une expression ayant la même forme que l'équation (I.16). Les termes E_U et E_{dc} sont déterminés par les équations :

$$E_U = \frac{1}{2} \sum_{m,m',\sigma} U_{mm'} n_{m\sigma} n_{m'-\sigma} + \frac{1}{2} \sum_{m,m' \neq m,\sigma} (U_{mm'} - J_{mm'}) n_{m\sigma} n_{m'\sigma} \quad (I.18)$$

$$E_{dc}^{AMF} = UN_{\uparrow}N_{\downarrow} + \frac{1}{2}(N_{\uparrow}^2 + N_{\downarrow}^2) \frac{2l}{2l+1}(U - J) \quad (I.19)$$

où U et J correspondent à la moyenne des matrices $U_{mm'}$ et $J_{mm'}$ sur toutes les paires mm' possibles ; $N_{\sigma} = (2l+1)n_{\sigma}^0$

II.4.2 L'approximation DFT + U^{FLL}

La seconde version, que nous appellerons DFT + U^{FLL} , est certainement la plus couramment utilisée. Elle a été proposée par Anisimov *et al.* [98] en 1993. Dans cette version, il est préconisé de soustraire un terme E_{dc} qui correspond à la limite atomique, c'est-à-dire, la valeur qu'aurait ce terme pour un atome isolé (équation I.20). Ce choix peut se justifier par le fait que la méthode DFT + U est employée afin de mieux traiter les électrons des couches d ou f , alors que ces mêmes électrons sont plongés dans un réservoir d'électrons délocalisés s et p . Le terme E_{dc} proposé dans cette version paraît donc plus judicieux que celui proposé pour la version AMF dans la mesure où l'on souhaite bien distinguer la contribution d'électrons très localisés de celle d'électrons délocalisés. Le terme E_{dc} est donnée par :

$$E_{dc}^{FLL} = \frac{1}{2}UN(N-1) - \frac{1}{4}JN(N-2) \quad (I.20)$$

avec $N = N_{\uparrow} + N_{\downarrow}$ et $N_{\uparrow} = N_{\downarrow}$ car l'échange dans l'approximation LSDA (GGA) est partiellement pris en compte de façon à ce que les nombres d'électrons avec différentes projections de spin soient égaux.

Les deux variantes de la méthode DFT + U ayant été exposées, nous pouvons maintenant nous attacher à voir quel sera l'effet de la correction introduite par cette méthode sur la structure électronique. Comme nous l'avons vu, cette correction fait intervenir deux paramètres U et J .

D'après les équations précédentes, il est donc possible d'en déduire la correction apportée sur le potentiel pour les deux versions :

$$\Delta V_{m\sigma}^{AMF} = (U - J)(\langle n_{\sigma} \rangle - n_{m\sigma}^{\sigma}) \quad (I.21)$$

$$\Delta V_{m\sigma}^{FLL} = (U - J)\left(\frac{1}{2} - n_{m\sigma}^{\sigma}\right) \quad (I.22)$$

Les deux équations (I.21) et (I.22) permettent de voir plus simplement le principal effet de la méthode DFT + U . Pour les deux expressions, les valeurs du potentiel V calculées seront à un facteur multiplicatif prêt, augmentées de $+(U - J)/2$ ou diminuées de $-(U - J)/2$. En d'autres termes, les bandes correspondant aux orbitales pour lesquelles la correction est utilisée seront décalées vers les hautes énergies lorsqu'elles sont inoccupées ou vers les basses énergies si elles sont occupées : la largeur de bande interdite au niveau de Fermi pour des matériaux isolants sera augmentée. La version FLL (équation I.22) décrit alors un comportement correct dans le cas d'une orbitale totalement occupée ($n_i = 1$) ou inoccupée ($n_i = 0$) et semble ainsi mieux convenir pour des systèmes fortement corrélés pour lesquels la méthode AMF donnera des résultats non réalistes. Un nouveau problème intervient alors, qui est celui du choix de la version de la méthode DFT+ U à utiliser, sachant que la majorité des cas étudiés sont des intermédiaires entre systèmes faiblement et fortement corrélés. Le choix de U dépend bien évidemment de la version utilisée. Certains cas ont montré que la méthode (FLL) pouvait donner des résultats similaires avec une valeur de U inférieure à ceux obtenus avec la méthode AMF [101].

Les deux paramètres U et J doivent être fixés par l'utilisateur. Ils sont généralement déduits de comparaisons entre calcul et expérience, grâce à des grandeurs pertinentes comme les largeurs de bande interdite au niveau de Fermi ou les valeurs de moments magnétiques par atome. Certains travaux ont également été réalisés pour tenter de calculer la valeur de l'interaction de coulomb effective $U_{eff} = U - J$.

II.3. La résolution des équations de Kohn et Sham

Pour résoudre les équations de Kohn-Sham, il faut choisir une base pour les fonctions d'onde que l'on peut prendre comme une combinaison linéaire d'orbitales, appelé orbitales de Kohn-Sham (KS) :

$$\psi_j(k,r) = \sum C_{ji} \varphi_i(k,r) \quad (\text{I.23})$$

où les $\varphi_i(k,r)$ sont les fonctions de base et les C_{ji} les coefficients de développement.

La résolution des équations de Kohn et Sham revient à déterminer les coefficients C_{ji} pour les orbitales occupées qui minimisent l'énergie totale. La résolution des équations de Kohn et Sham pour les points de symétrie dans la première zone de Brillouin permet de simplifier les calculs. Cette résolution se fait d'une manière itérative en utilisant un cycle d'itérations auto cohérent (figure I.1). Ceci est réalisé en injectant la densité de charge initiale ρ_{in} pour diagonaliser l'équation séculaire :

$$(H - \epsilon_i S) = 0 \quad (\text{I.24})$$

Où H représente la matrice hamiltonienne et S la matrice de recouvrement

Ensuite, la nouvelle densité de charge ρ_{out} est déterminée avec les vecteurs propres de cette équation séculaire en utilisant la densité de charge totale qui est obtenue par une sommation sur toutes les orbitales occupées (I.11).

Si la convergence n'est pas atteinte, on mélange les densités de charges ρ_{in} et ρ_{out} de la manière suivante :

$$\rho_{in}^{i+1} = (1 - \alpha) \rho_{in}^i + \alpha \rho_{out}^i \quad (\text{I.25})$$

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

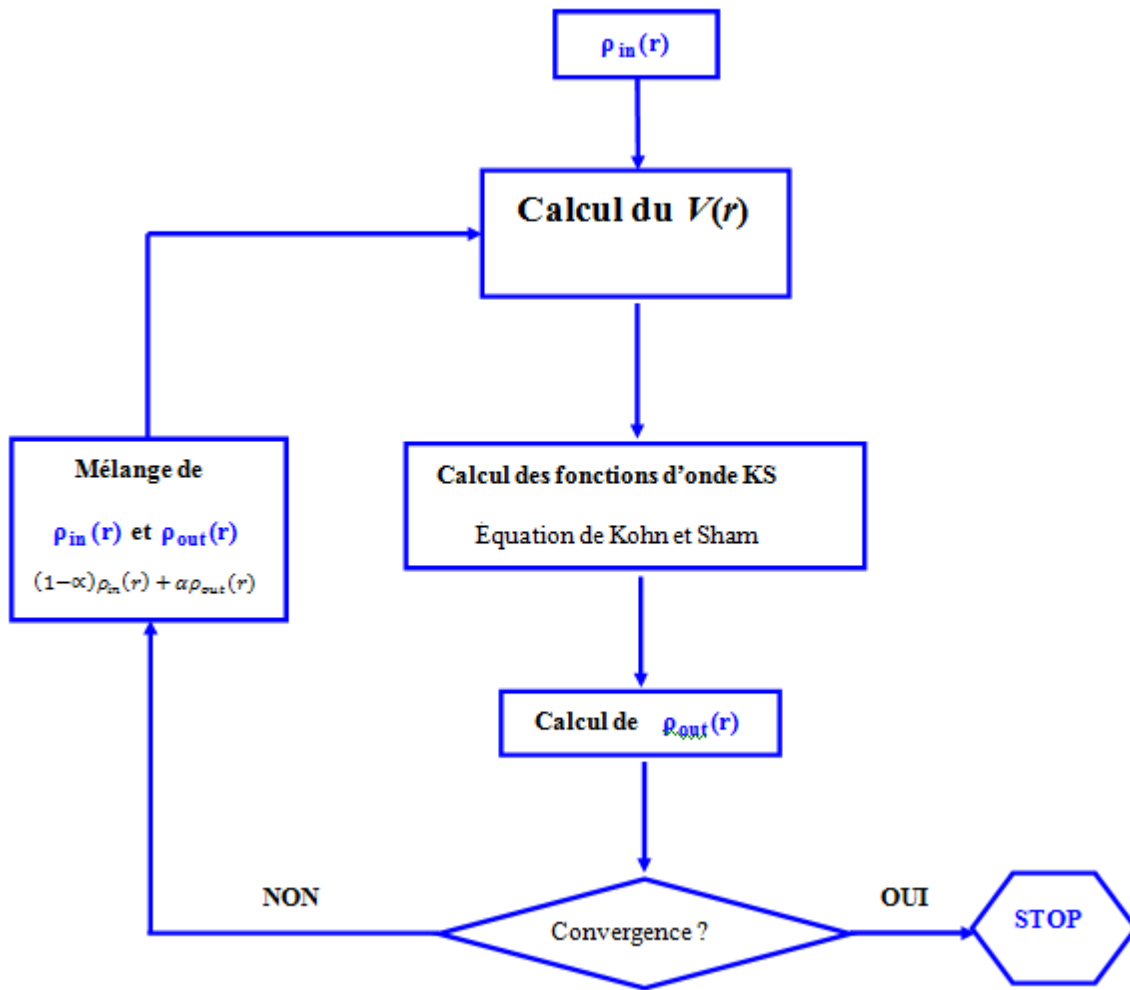


Fig. I.1 : Cycle auto-cohérent pour la résolution des équations de Kohn et Sham.

Chapitre II : La méthode FP-LAPW

I. Introduction

Il existe plusieurs méthodes de calculs de la structure de bande, qui sont classées en trois principaux types selon qu'ils requièrent des résultats expérimentaux ou des données fondamentales :

- Les méthodes empiriques pour lesquelles les calculs nécessitent des résultats expérimentaux.
- Les méthodes semi-empiriques pour lesquelles les calculs nécessitent à la fois des résultats expérimentaux et des données fondamentales.
- Les méthodes de premier principe pour lesquelles les calculs nécessitent seulement les données fondamentales.

Le point commun des méthodes de calculs de structures électroniques est la résolution des équations de Kohn et Sham de façon auto-cohérente. Leurs spécificités respectives se situent au niveau de la façon de représenter le potentiel, la densité électronique et surtout les orbitales mono-électroniques de Kohn et Sham. La figure II.1 donne un aperçu des différents traitements envisageables [102].

Les effets relativistes des électrons peuvent être pris en compte au niveau du terme de l'énergie cinétique des électrons indépendants. La périodicité ou non du composé peut être considérée. La forme du potentiel peut être plus ou moins précise, allant de la considération de pseudo potentiels, à des potentiels de type muffin-tin (MT) entre autres. Différents niveaux d'approximations pour le potentiel d'échange et corrélation peuvent être disponibles. Des calculs tenant compte de l'état de spin des électrons peuvent être réalisés. Finalement, la base utilisée pour représenter les orbitales de Kohn et Sham peut être très variée. Elle peut être constituée de fonctions localisées ou non, mais également entièrement numérique. Dans ce dernier cas, les fonctions d'ondes ne sont pas construites à partir d'une base, mais elles sont définies sur une grille numérique. La base est primordiale, du fait qu'elle conditionne le champ d'investigation aussi bien du point de vue des systèmes étudiés que de leurs propriétés. De façon générale, une méthode est définie par sa base. A titre d'exemple, les trois méthodes les plus utilisées pour le calcul théorique sont la méthode LMTO, la méthode FP-LAPW et la méthode du pseudo potentiel à base d'ondes planes (PPPW).

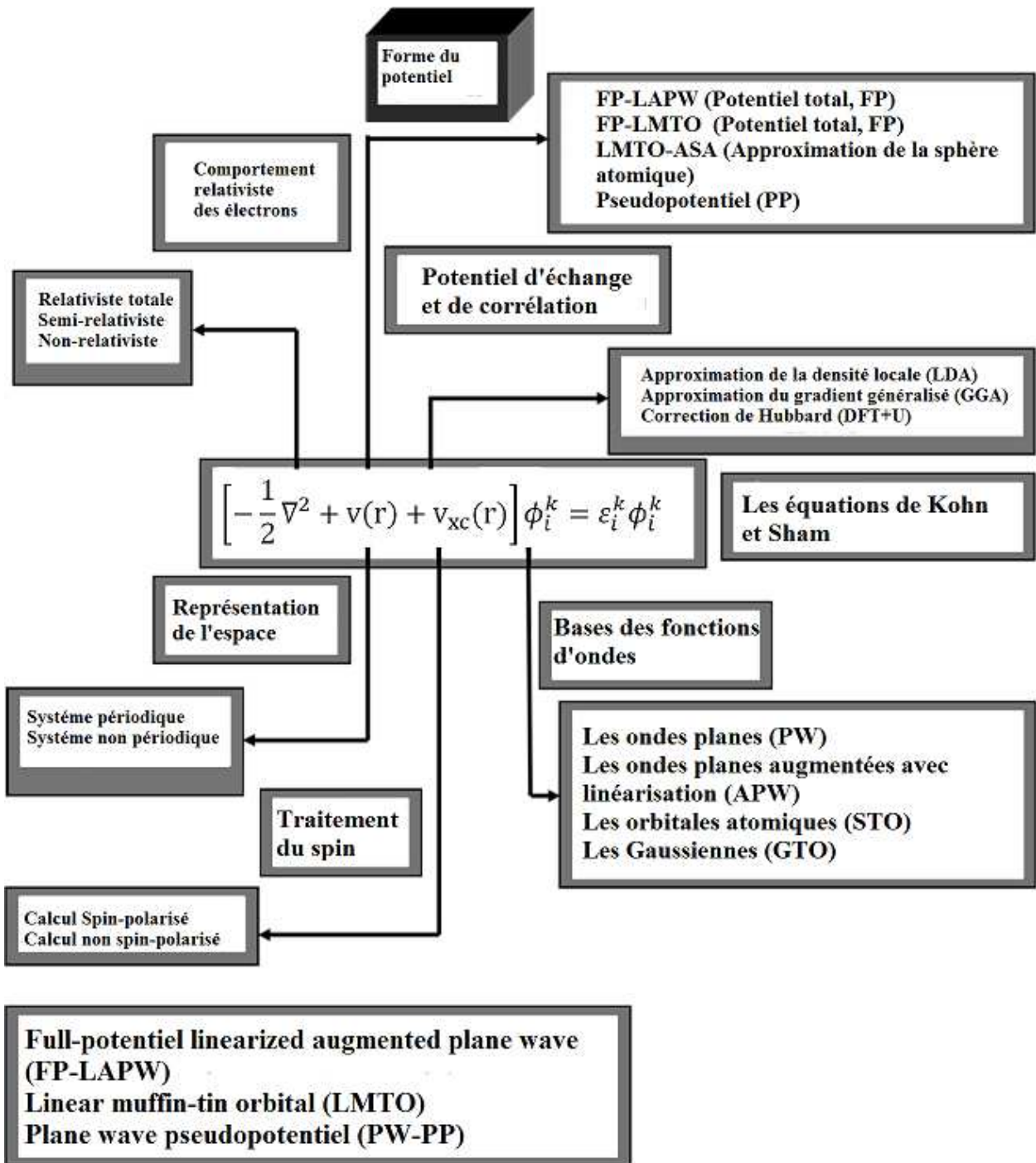


Fig. II.1 : Les différents traitements de l'énergie cinétique électronique, du potentiel et des fonctions d'ondes.

La première abréviation signifie orbitales de type Muffin-tin linéarisées, la seconde indique que le potentiel est complet et que la base est constituée d'ondes planes augmentées linéarisées, et la troisième signifie que les fonctions de bases sont des ondes planes et que des pseudo-potentiels sont utilisés.

Les critères qualifiant une base sont, son efficacité, sa simplicité et son exactitude. Ces trois grandes caractéristiques vont se retrouver dans :

- Le nombre de fonctions de base nécessaires pour atteindre la convergence.
- Le fait que la base favorise plus certaines régions de l'espace que d'autres (en étant par exemple plus flexible près des noyaux).
- La difficulté à calculer les éléments de matrice des différents opérateurs.
- La possibilité d'améliorer ou non la base par l'ajout arbitraire de fonctions du même type.

II. Les types de base des méthodes de premier-principes

Les bases disponibles peuvent être subdivisées en trois grandes catégories : les bases empreintes de la chimie, de la physique et mixtes [103].

II.1. La base localisée autour d'un site atomique

C'est par définition la base la plus proche des considérations de la chimie. En effet, la notion de caractère orbitalaire associé à un atome donné est aisément déductible d'une telle approche. Ces fonctions de base ont pour particularité d'être centrées sur les atomes. Elles sont de façon générale composées d'une partie radiale (Gaussienne, orbitales de Slater, etc.) et d'une partie angulaire (harmoniques sphériques). De ce fait, leur mise en équation est pénible. Par contre, elles donnent assez aisément accès au caractère des orbitales (bandes) en interaction, s , p , d et f .

II.2. La base délocalisée

Les ondes planes sont idéales du point de vue du physicien, car elles n'entrevoient en rien la forme de la fonction d'onde finale. Il est de plus aisé de les mettre en équation et l'augmentation du nombre d'ondes planes entraîne une plus grande précision dans le calcul. Partant des fonctions de Kohn et Sham définies à partir du théorème de Bloch :

$$\varphi_j^k(\mathbf{r}) = u_j^k(\mathbf{r}) \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) \quad (\text{II.1})$$

Soit une fonction périodique multipliée par une onde plane. Si la fonction périodique est également une onde plane, alors la mise en équation sera beaucoup plus simple que dans le cas précédent (base localisée). C'est là le véritable avantage des méthodes ayant des ondes planes comme fonction de base, car elles sont les plus simples à mettre en œuvre.

II.3. La base mixte

Ce type de base est à la fois composé de fonctions localisées autour des sites atomiques et de fonctions délocalisées entre les atomes. Elles sont de ce point de vue à la limite entre les bases de la chimie et de la physique. En effet, elles offrent à la fois la possibilité d'utiliser un langage en terme d'orbitales et sont également suffisamment souples pour pouvoir décrire correctement la fonction d'onde près des noyaux et entre les atomes.

La raison de cette distinction dans les bases utilisées peut être trouvée à travers la manière de représenter le potentiel ionique. Selon qu'il est décrit dans sa totalité ou non, la description des quantités qui lui sont associées (φ_i et ρ) seront différentes. Dans le cas d'un potentiel traité de façon exacte, deux comportements nécessitent d'être pris en compte :

- i.* sa forte variation (en $1/r$) à proximité des noyaux.
- ii.* sa variation modérée entre les atomes (liaison chimique).

Dans ce cas précis, il se conçoit clairement qu'une base constituée de fonctions délocalisées telles que des ondes planes ne conviendra pas à la description de l'évolution de la fonction d'onde et de la densité électronique à proximité des noyaux. L'une des méthodes couplant base mixte et potentiel complet est la méthode dite FP-LAPW.

III. Les caractéristiques générales de la méthode FP-LAPW

La méthode FP-LAPW est principalement la méthode LAPW utilisée avec un potentiel complet qui résulte d'une modification améliorée de la méthode dite des ondes planes augmentées (APW) élaborée par Slater [104]. Ainsi, avant de s'engager dans la description de la méthode FP-LAPW, nous devons revoir quelques aspects relevant de la méthode APW.

III.1. La méthode des ondes planes augmentées (APW)

Slater [105] formula au voisinage d'un noyau atomique, le potentiel et les fonctions d'onde sont de la forme « Muffin-Tin » (MT) (figure II.2 (a)) présentant une symétrie sphérique à l'intérieur de la sphère MT de rayon R_{α} , alors que dans l'espace restant du solide, le potentiel peut être considéré comme étant constant. Ainsi, dans une région éloignée des noyaux, les électrons sont *libres* et sont décrits par des ondes planes alors que près du noyau, les électrons se comportent comme dans un atome libre et peuvent être décrits plus efficacement par des fonctions atomiques (figure II.2 (b)). En effet, l'espace est divisé en deux régions et les fonctions d'ondes du cristal sont développées dans des bases différentes selon la région considérée : Solutions radiales de l'équation de Schrödinger à l'intérieur de la sphère MT et ondes planes dans la région interstitielle (figure II.3).

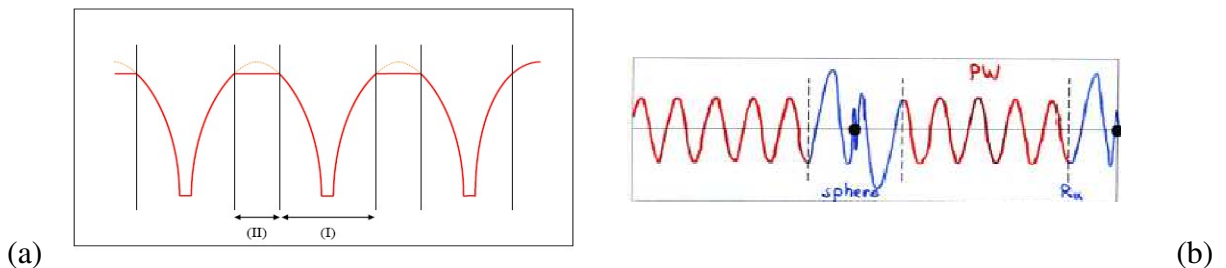


Fig. II.2 : (a) Approximation Muffin-tin de la forme du potentiel, (b) Forme de la fonction d'onde dans les deux régions.

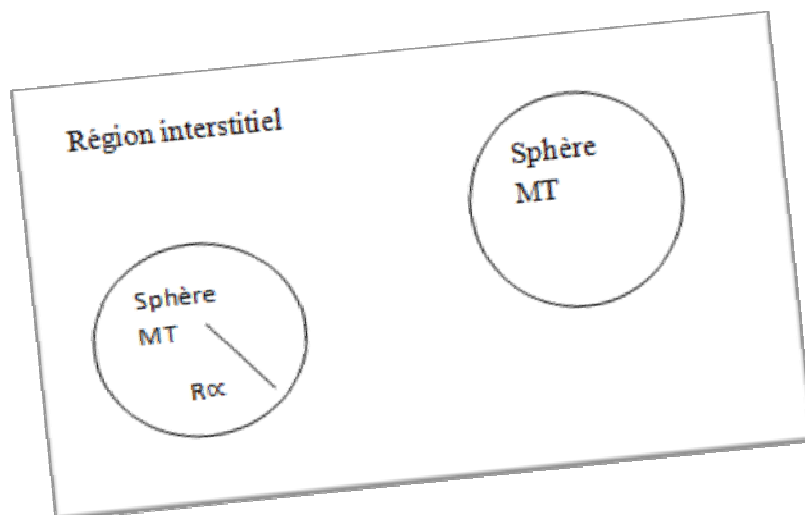


Fig. II.3 : Le potentiel «Muffin-Tin»

Alors la fonction d'onde $\varphi(r)$ est de la forme :

$$\varphi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II.2})$$

Où Ω le volume de la cellule, C_G et A_{lm} les coefficients du développement en harmoniques sphériques Y_{lm} , ondes planes et la fonction $U_l(r)$ est une solution régulière de l'équation radiale de Schrödinger qui s'écrit sous la forme :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r U_l(r) = 0 \quad (\text{II.3})$$

$V(r)$ représente le potentiel Muffin-Tin et E_l l'énergie de linéarisation. Les fonctions radiales définies par (II.3) sont orthogonales à tout état propre du cœur mais Cette orthogonalité disparaît aux limites des sphères [106].

Slater a justifié le choix particulier de ces fonctions en notant que les ondes planes sont des solutions de l'équation de Schrödinger lorsque le potentiel est constant. Quant aux fonctions radiales, elles sont des solutions dans le cas d'un potentiel sphérique, lorsque E_l est une valeur propre. Cette approximation est très bonne pour les matériaux à structure cubique à faces centrées, et de moins en moins satisfaisante avec la diminution de symétrie du matériau.

Pour assurer la continuité de la fonction à la surface de la sphère MT, les coefficients A_{lm} doivent être développés en fonction des coefficients C_G des ondes planes existantes dans les régions interstitielles. Ceci est exprimé par l'expression suivante :

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^l}{\Omega \frac{1}{r} U_l(R_\alpha)} \sum_G C_G j_l(|K+G|R_\alpha) Y_{lm}^*(K+G) \quad (\text{II.4})$$

L'origine est prise au centre de la sphère, et les coefficients A_{lm} sont déterminés à partir de ceux des ondes planes C_G . Les paramètres d'énergie E_l sont appelés les coefficients variationnels de la méthode APW. Les fonctions individuelles étiquetées par G deviennent ainsi compatibles avec les fonctions radiales dans les sphères, et on obtient alors des ondes planes augmentées (APW).

Les fonctions APW sont des solutions de l'équation de Schrödinger dans les sphères, mais seulement pour l'énergie E_l . En conséquence, l'énergie E_l doit être égale à celle de la bande d'indice G . Ceci signifie que les bandes d'énergie (pour un point k) ne peuvent pas être obtenues par une simple diagonalisation, et qu'il est nécessaire de traiter le déterminant séculaire comme une fonction de l'énergie.

La méthode APW, ainsi construite, présente quelques difficultés liées à la fonction $U_l(R_\alpha)$ qui apparaît au dénominateur de l'équation (II.4). En effet, suivant la valeur du paramètre E_l , la valeur de $U_\alpha(R_\alpha)$ peut devenir nulle à la surface de la sphère MT, entraînant une séparation des fonctions radiales par rapport aux fonctions d'ondes planes. Afin de surmonter ce problème plusieurs modifications à la méthode APW ont été apportées, notamment celles proposées par Koelling [107] et par Andersen [106]. La modification consiste à représenter la fonction d'onde $\phi(r)$ à l'intérieur des sphères par une combinaison linéaire des fonctions radiales $U_l(r)$ et de leurs dérivées par rapport à l'énergie $U(r)$ donnant ainsi naissance à la méthode LAPW.

III.2. Le principe de la méthode LAPW

Dans la méthode LAPW, les fonctions de base dans les sphères MT sont des combinaisons linéaires des fonctions radiales $U_l(r)Y_{lm}(r)$ et de leurs dérivées $U_l(r)Y_{lm}(r)$ par rapport à l'énergie. Les fonctions U_l sont définies comme dans la méthode APW et les fonctions $U_l(r)Y_{lm}(r)$ doivent satisfaire l'équation suivante :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r\dot{U}_l(r) = rU_l(r) \quad (\text{II.5})$$

Dans le cas non relativiste, ces fonctions radiales $U_l(r)$ et $\dot{U}_l(r)$ assurent, à la surface de la sphère MT la continuité avec les ondes planes de l'extérieur. Les fonctions d'onde ainsi augmentées deviennent les fonctions de base (LAPW) de la méthode LAPW :

$$\phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega_\alpha} \sum_C C_C e^{i(G+K)r} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} [A_{lm}U_l(r) + B_{lm}\dot{U}_l(r)] Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II.6})$$

Où les coefficients B_{lm} correspondent à la fonction U_l et sont de même nature que les coefficients A_{lm} . Les fonctions LAPW sont des ondes planes uniquement dans les zones interstitielles comme dans la méthode APW. A l'intérieur des sphères, les fonctions LAPW sont mieux adaptées que les fonctions APW. En effet, si E_l diffère un peu de l'énergie de bande E, une combinaison linéaire reproduira mieux la fonction radiale que les fonctions APW constituées d'une seule fonction radiale. Par conséquent, la fonction

U_l peut être développée en fonction de sa dérivée \dot{U}_l et de l'énergie E_l :

$$U_l(E, r) = \dot{U}_l(E_l, r) + (E - E_l)U_l(E, r) + O((E - E_l)^2) \quad (\text{II.7})$$

Où : $O((E-E_l)^2)$ représente l'erreur quadratique énergétique.

La méthode LAPW assure ainsi la continuité de la fonction d'onde à la surface de la sphère MT. Mais, avec cette procédure, les calculs perdent en précision, par rapport à la méthode APW qui reproduit les fonctions d'onde très correctement, tandis que la méthode LAPW entraîne une erreur sur les fonctions d'onde de l'ordre de $(E-E_l)^2$ et une autre sur les énergies de bandes de l'ordre de $(E-E_l)^4$. Malgré cet ordre d'erreur, les fonctions LAPW forment une bonne base qui permet, avec un seul E_l , d'obtenir toutes les bandes de valence dans une grande région d'énergie. Lorsque cela n'est pas possible, on peut généralement diviser en deux parties la fenêtre énergétique, ce qui est une grande simplification par rapport à la méthode APW. En général, si U_l est égale à zéro à la surface de la sphère, sa dérivée U_l sera différente de zéro. Par conséquent, le problème de la continuité à la surface de la sphère MT ne se posera plus.

Takeda et Kubler [108] ont proposé une généralisation de la méthode LAPW dans laquelle N fonctions radiales et leurs $(N-1)$ dérivées sont utilisées. Chaque fonction radiale possédant son propre paramètre E_{li} de sorte que l'erreur liée à la linéarisation soit évitée. On retrouve la méthode LAPW standard pour $N=2$ et E_{l1} proche de E_{l2} , tandis que pour $N>2$ les erreurs peuvent être diminuées. Malheureusement, l'utilisation de dérivées d'ordre élevé pour assurer la convergence nécessite un temps de calcul beaucoup plus grand que dans la méthode FP-LAPW standard. Singh [109] a modifié cette approche en ajoutant des orbitales locales à la base sans augmenter l'énergie de coupure des ondes planes.

En résumant quelques avantages de la méthode LAPW par rapport à la méthode APW, on note :

- Dans la méthode LAPW, les énergies des bandes au point k sont obtenues avec une seule diagonalisation. Alors que dans la méthode APW, il est nécessaire de calculer l'énergie pour chaque bande.
- Le temps de calcul est réduit car les énergies des bandes à un point donné (k) sont obtenues avec une seule diagonalisation, ce qui n'est pas le cas de la méthode APW.
- La convergence est devenue plus rapide dans LAPW en comparaison avec la méthode APW.
- Le problème de l'asymptote dans LAPW est éliminé par l'introduction de la dérivée de la fonction par rapport à l'énergie qui garantit le bon couplage des ondes planes avec les fonctions radiales, en comparaison avec la méthode APW.

III.3. Les rôles des énergies de linéarisation E_l

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

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

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

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

III.4. Le développement en orbitales locales

Le but de la méthode LAPW est d'obtenir des énergies de bandes précises au voisinage des énergies de linéarisation E_l [106]. Dans la plupart des matériaux, il suffit de choisir ces énergies au voisinage du centre des bandes. Ceci n'est pas toujours possible et il existe des matériaux pour lesquels le choix d'une seule valeur de E_l n'est pas suffisant pour calculer toutes les bandes d'énergie : par exemple, les matériaux avec des orbitales $4f$ [109, 110] et les éléments des métaux de transition [109, 111]. C'est le problème fondamental de l'état semi-cœur qui est intermédiaire entre l'état de valence et celui de cœur. Il existe deux moyens pour traiter cette situation : l'usage des fenêtres d'énergie multiple, ou l'utilisation d'un développement en orbitales locales.

IV. La méthode LAPW+LO

Les états électroniques sont classés en trois catégories : les états de cœur, les états semi-cœurs et les états de valence. Les états du cœur sont complètement enfermés à l'intérieur de la sphère « Muffin-tin », ils sont caractérisés par le fait qu'ils ne participent pas directement dans la liaison chimique avec les autres atomes et ils sont traités comme s'ils étaient dans un atome libre, toutefois ils sont soumis à un potentiel extérieur due aux états de valence. Les états de valence sont situés à l'extérieur de la sphère « Muffin-tin » et participent directement à la liaison chimique. Les états semi-cœur sont des états intermédiaires entre ceux du cœur et ceux de valence, ils ont une énergie plus haute que celle des états du cœur avec un nombre quantique principal plus faible que celui des états de valence. On peut citer à titre d'exemple les états p du cuivre : une option est de traiter les états de faible énergie $3p$ comme des états de cœur en construisant une base incluant les états $4p$ dans la valence. Cependant, il existe, dans ce cas, une fraction non négligeable de charge en dehors de la sphère atomique « Muffin-tin » dans la mesure où les états $3p$ sont d'énergie trop élevée pour être confinés dans cette sphère. Ce problème est rencontré notamment lorsque les faibles distances de liaison ne permettent pas d'agrandir suffisamment la sphère « Muffin-tin », en particulier lorsque le composé est étudié en fonction de la pression ou lorsque les atomes sont déplacés de leurs positions d'équilibre afin d'étudier les vibrations du réseau. Une autre possibilité serait d'envisager le traitement des états $3p$ et $4p$ dans la région de valence mais la base manquerait alors de flexibilité pour traiter une telle situation. Pour résoudre ce problème, Singh [109] a proposé une combinaison linéaire de deux fonctions radiales correspondant à deux énergies différentes et de la dérivée par rapport à l'énergie de l'une de ces fonctions c'est ce qu'on appelle le concept des orbitales locales (LO) et ce qui donne naissance à la méthode LAPW+LO.

$$\phi_{lm} = [A_{lm} U_l(r, E_{1,l}) + B_{lm} \dot{U}_l(r, E_{1,l}) + C_{lm} U_l(r, E_{2,l})] Y_m(r) \quad r \leq R_{\alpha} \quad (\text{II.8})$$

Où les coefficients C_{lm} sont de la même nature que les coefficients A_{lm} et B_{lm} définis précédemment. Par ailleurs, cette modification diminue l'erreur commise dans le calcul des bandes de conduction et de valence.

V. La méthode APW+lo

Le problème de la méthode APW était la dépendance en énergie de l'ensemble des fonctions de base. Cette dépendance a pu être éliminée dans la méthode LAPW+LO, au prix d'un plus grand ensemble des fonctions de base.

Récemment, une approche alternative est proposée par Sjöstedt *et al.* [112] nommée la méthode APW+lo. Dans cette méthode, l'ensemble des fonctions de base sera indépendant en énergie et a toujours la même taille que celui de la méthode APW. Dans ce sens APW+lo combine les avantages de la méthode APW et ceux de la méthode LAPW+LO.

L'ensemble des fonctions de base des APW+lo contient les deux types de fonctions d'ondes. Les premières sont des ondes planes augmentées APW, avec un ensemble d'énergies E_l fixées :

$$\phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^3} \sum_{lm} C_G e^{i(G+K)} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II.9})$$

Le deuxième type de fonctions sont des orbitales locales (lo) différentes de celle de la méthode LAPW+LO, définies par :

$$\phi(r) = \begin{cases} 0 & r < R_\alpha \\ [A_{lm} U_l(r, E_l) + B_{lm} U_l(\tilde{r}, E_l)] Y_{lm}(r) & r > R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II.10})$$

Dans un calcul, une base mixte LAPW et APW+lo peut être employée pour des atomes différents et même pour des valeurs différentes du nombre l . En général, on décrit les orbitales qui convergent plus lentement avec le nombre des ondes planes (comme les états 3d des métaux de transition), ou bien les atomes ayant une petite taille de sphère avec la base APW+lo et le reste avec une base LAPW [113].

V.1. Le concept de la méthode FP-LAPW

Dans la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (FP-LAPW) [114] aucune approximation n'est faite sur la forme du potentiel (figure II.4), ni sur la densité de charge. Ils sont plutôt développés en des harmoniques sphériques du réseau à l'intérieur de chaque sphère atomique, et en des séries de Fourier dans les régions interstitielles. Ce qui est à l'origine du nom «*Potentiel total*».

Cette méthode assure donc la continuité du potentiel à la surface de la sphère MT et le développe sous la forme suivante :

$$V(r) = \begin{cases} \sum_K V_K e^{iKr} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} V_{lm} Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II.11})$$

De la même manière, la densité de charge est développée sous la forme :

$$\rho(r) = \begin{cases} \sum_K \rho_K e^{iKr} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} \rho_{lm} Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II.12})$$



Fig. II.4 : (a) Potentiel muffin-tin, (b) Potentiel complet.

V.2. Le code WIEN2K

La méthode FP-LAPW a été implémentée dans le code WIEN, un ensemble de programmes élaborés par Blaha, Schwarz et leurs collaborateurs [115]. Il existe plusieurs versions du code WIEN dont le WIEN97 [116], qui a été par la suite amélioré pour donner le WIEN2K [117]. L'organigramme de celui-ci est représenté schématiquement dans la figure II.5. Les différents programmes indépendants qui comprennent le code WIEN sont liés par le C-SHELL SCRIPT. Ils peuvent être exécutés en utilisant soit une architecture séquentielle ou parallèle. La procédure de calcul passe par trois étapes :

V.2.1. L'initialisation

Elle consiste à construire la configuration spatiale (géométrie), les opérations de symétrie, les densités de départ, le nombre de points spéciaux nécessaires à l'intégration dans la zone irréductible de Brillouin...etc. Toutes ces opérations sont effectuées grâce à une série de programmes auxiliaires qui génèrent :

nn : un sous-programme permettant de vérifier les distance entre plus proches voisins et les positions équivalentes (le non chevauchement des sphères) ainsi que de déterminer le rayon atomique de la sphère.

lstart: il permet de générer les densités atomiques ; il détermine aussi comment les différentes orbitales atomiques sont traitées dans le calcul de la structure de bande.

symmetry: il permet de générer les opérations de symétrie du groupe spatial et de déterminer le groupe ponctuel des sites atomiques individuels.

kgen : il génère le nombre de points k dans la zone de Brillouin.

dsart : il génère une densité de départ pour le cycle auto-cohérent (le cycle SCF) par la superposition des densités atomiques générées dans LSTART.

V.2.2. Le calcul auto-cohérent (ou self-consistant)

Dans cette étape, les énergies et la densité électronique de l'état fondamental sont calculées selon un critère de convergence (énergie, densité de charge, force). Les sous programmes utilisés sont :

lapw0 : il génère le potentiel pour le calcul de la densité.

lapw1 : il permet de calculer les bandes de valence, les valeurs propres et les vecteurs propres.

lapw2 : il calcule les densités de valence pour les vecteurs propres.

lcore : il calcule les états et les densités de cœur.

mixer : il effectue le mélange des densités d'entrée et de sortie (de départ, de valence et de cœur).

V.2.3. La détermination des propriétés

Une fois le calcul auto-cohérent achevé, les propriétés de l'état fondamental (densité de charges, structure de bandes, propriétés optiques, etc.) sont alors déterminées.

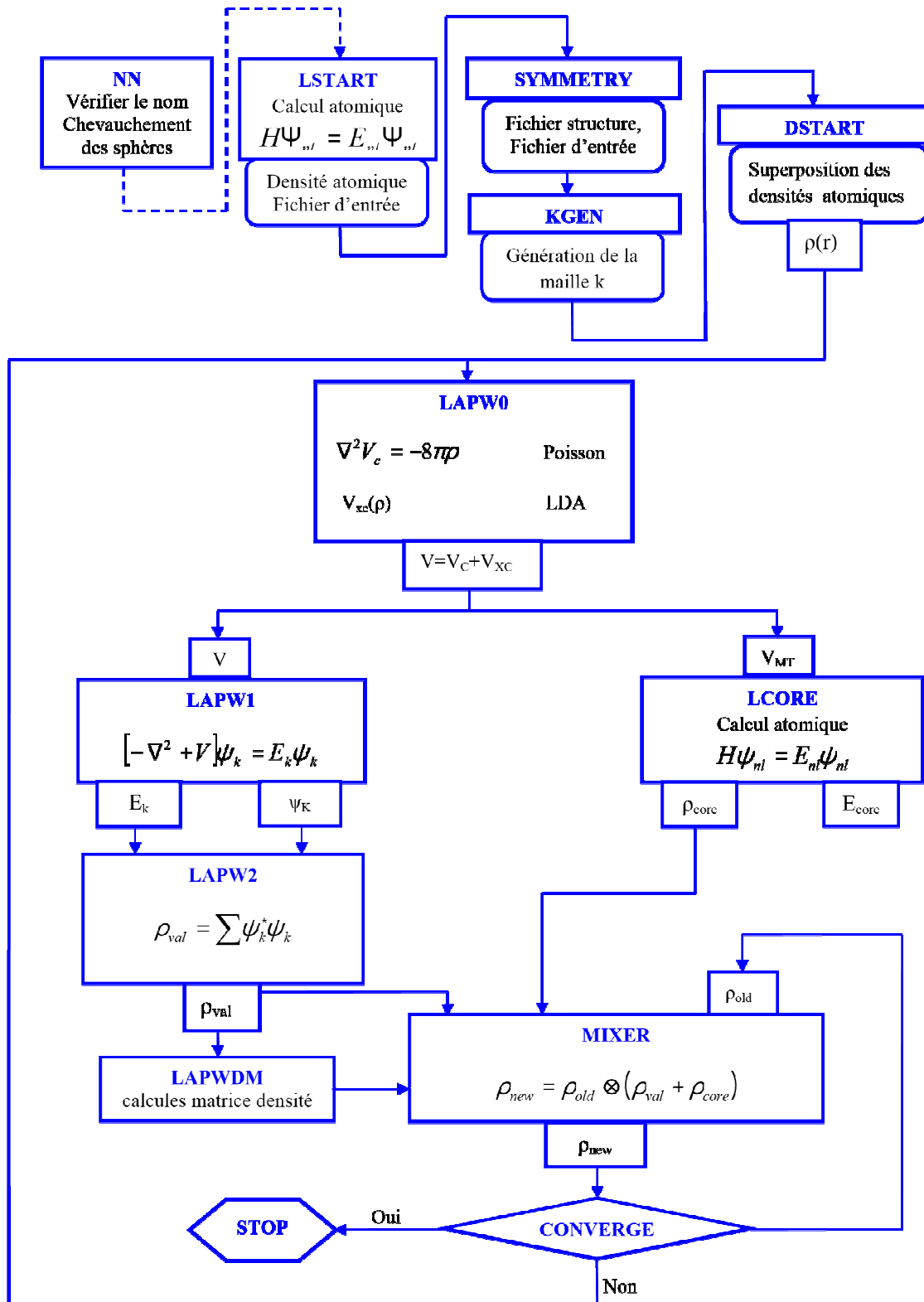


Fig. II.5 : L'organigramme du code Wien2k [117].

Chapitre III : Résultats et Interprétations

I. Introduction

Les métaux alcalino-terreux sont des éléments chimiques qui constituent la deuxième colonne du tableau de classification périodique des éléments. On peut distinguer parmi les alcalino-terreux, le Calcium (Ca) qui présente des propriétés particulières. Les éléments de cette série possèdent deux électrons dans leur couche de valence et leur configuration électronique la plus stable s'obtient par la perte de ces deux électrons pour former un cation doublement chargé.

Les métaux alcalino-terreux sont moins réactifs que les métaux alcalins, mais suffisamment pour qu'on ne les trouve pas à l'état libre dans la nature. Ils cèdent facilement leurs électrons, ce qui en fait de puissants agents réducteurs et de bons conducteurs électriques. Relativement friables, ils sont cependant malléables et ductiles. Par ailleurs, ils brûlent facilement dans l'air. Ces éléments sont caractérisés par une couleur argentée, une faible densité, une grande malléabilité, une réactivité immédiate aux halogènes, conduisant à des sels ioniques ainsi qu'avec l'eau (quoique celle-ci soit moins facile qu'avec les métaux alcalins) pour former des hydroxydes fortement basiques.

Les métaux alcalino-terreux ont un rôle biochimique très variable, certains étant indispensables, d'autres hautement toxiques, ou encore indifférents. Les six métaux alcalino-terreux sont très alcalins malgré une électronégativité légèrement supérieure en moyenne à celle des métaux dits proprement "alcalins". Les configurations électroniques et les paramètres physiques des éléments sont illustrés dans le tableau III.1. A l'état ordinaire, on remarque que l'élément Ca cristallise dans une structure cubique à faces centrées (*cfc*) et présente un paramagnétique, contrairement au Fe qui cristallise dans la structure cubique centrée (*cc*) et présente un état ferromagnétique. D'après l'échelle de Pauling [118], Fe et As sont plus électronégatifs que le métal d'alcalino-terreux (Ca).

Tableau III.1: Les configurations électroniques et les paramètres physiques des éléments considérés dans les matériaux étudiés.

Z	Série chimique	Configuration électronique	État ordinaire	Électronégativité Pauling [118]	Structure cristalline
Ca	Métal alcalino-terreux	[Ar] 4s ²	Paramagnétique	1.00	<i>cfc</i>
Fe	Métal de transition	[Ar] 4s ² 3d ⁶	Ferromagnétique	1.83	<i>cc</i>
As	Métalloïde	[Ar] 4s ² 3d ¹⁰ 4p ³	Non magnétique	2.18	<i>R</i>

II. Détails de calcul

Dans ce travail, nous avons effectué des calculs de l'énergie totale à l'aide du formalisme de la fonctionnelle de la densité (DFT) [86, 87] en utilisant la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées ainsi que des orbitales locales [112, 113, 119, 120] (FP-LAPW) implémentée dans le code WIEN2K [117]. C'est une méthode dite « tous électrons » et à « potentiel total ». C'est pour cette raison que cette approche est l'une des plus précises disponibles actuellement pour le calcul des structures de bandes électroniques, des densités d'états, des densités de charges électroniques etc. d'un cristal périodique en utilisant comme point de départ le réseau de Bravais ainsi que la symétrie du groupe d'espace.

Dans le concept de cette méthode, la maille est divisée en deux régions; la région représentée par des sphères atomiques (dites sphères muffin-tin) centrées sur les noyaux, et la région interstitielle située entre les sphères. Dans les sphères muffin-tin la fonction d'onde est remplacée par une fonction atomique, alors que dans les interstices, elle est décrite par des ondes planes. D'un point de vue physique, ceci veut dire que tous les électrons (de cœur et de valence) sont pris en compte dans le calcul et qu'il n'est pas fait d'approximation sur le potentiel autour des noyaux. Il s'agit donc d'une méthode dite « tous électrons » et à « potentiel complet », et c'est pour cette raison que cette approche est l'une des méthodes les plus exactes disponibles actuellement.

Dans cette étude, l'énergie d'échange et de corrélation a été décrite avec l'approximation du gradient généralisée (GGA-PBE) [93, 121]. 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 $R_{MT} \times K_{MAX} = 9$ pour toutes les phases étudiées. $R_{MT} \times K_{MAX}$ détermine les fonctions de base ou la taille de la matrice avec R_{MT} le plus petit rayon muffin-tin et K_{MAX} la norme du plus grand vecteur d'onde utilisé pour le développement en ondes planes des fonctions propres. Pour chaque volume sélectionné, toutes les phases considérées ont été complètement relaxées à leurs configurations d'équilibre par le calcul des forces sur les atomes. Les calculs auto-cohérents ont convergé quand l'énergie totale est stable à 0.01 mRy.

La zone de Brillouin a été échantillonnée suivant le schéma de Monkhorst et Pack [122]. Pour le composé $FeAs_2$, nous avons utilisé 1500 points dans la zone de Brillouin totale (BZ), qui correspondent dans IBZ à $12 \times 10 \times 22$, $12 \times 10 \times 22$ et $8 \times 9 \times 17$ pour les configurations non magnétique (NM), ferromagnétique (FM) et antiferromagnétique (AFM), respectivement dans la phase marcasite ($Pnmm$), et $14 \times 14 \times 14$, $14 \times 14 \times 14$ et $14 \times 14 \times 15$ pour les configurations non magnétique (NM),

ferromagnétique (FM) et antiferromagnétique (AFM1 et AFM2), respectivement dans la phase CuAl_2 ($I4/mcm$, $Z = 4$). Pour l'alliage ternaire CaFe_2As_2 , nous avons utilisé 3000 points dans la zone de Brillouin totale (BZ), qui correspondent dans IBZ à $14 \times 14 \times 14$ pour les configurations non magnétique (NM) et ferromagnétique (FM) dans les deux phases orthorhombique ($Fmmm$) et tétragonale ($I4/mmm$).

Les configurations électroniques des atomes utilisées dans cette étude pour le composé FeAs_2 et l'alliage ternaire CaFe_2As_2 sont: Ca $[\text{Ar}] 4s^2$, Fe: $[\text{Ar}] 3d^{6.5}4s^{1.5}$ et As: $[\text{Ar}] 4s^23d^{10}4p^3$. Dans nos calculs et pour les différentes phases étudiées, on a traité les états Ca ($4s^2$), Fe ($4s^23d^6$) et As ($4s^23d^{10}4p^3$) comme étant des états de valence. Les états Ca ($3s^23p^6$) ont été choisis comme étant des états semi-cœurs.

Les valeurs des rayons muffin-tin (R_{MT}) propres à chaque type d'atome utilisés pour nos matériaux dans les différentes phases sont: 2.00 bohr pour l'atome Ca, 2.15 bohr pour l'atome Fe et 2.10 bohr pour l'atome As. Pour l'alliage ternaire CaFe_2As_2 , l'approche GGA + U , a été utilisée avec des valeurs de $U = 3.5$ eV et $J = 0.8$ eV pour le fer prisent de la référence [123].

L'énergie totale a été minimisée par rapport à la configuration électronique et pour chaque configuration de spin en utilisant des calculs tenant en compte la polarisation du spin. La densité d'états totale (DOS) a été obtenue en utilisant la méthode du tétraèdre modifiée de Blöchl [124] avec un maillage très dense de 5000 points k pour toutes les phases considérées.

Pour l'étude des propriétés structurales à l'équilibre, il est nécessaire 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 les valeurs des paramètres de réseau d'équilibre (a , b , c), du module de compressibilité B et sa dérivé B' par ajustement de l'énergie totale à l'aide de l'équation d'état de Murnaghan [125] 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 $E_{\text{tot}}(V)$ 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 :

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

Avec V_0 : le volume d'équilibre à l'état fondamental.

III. Les propriétés structurales du composé FeAs₂

Le composé binaire FeAs₂ cristallise dans les deux phases tétragonale de type CuCl₂ avec le groupe d'espace $I4/mcm$ (N°140) (Fig. III.1 (a)) et orthorhombique de type marcasite avec le groupe d'espace $Pnmm$ (Fig. III.1. (b)). Les positions atomiques de Wyckoff dans ces deux phases sont rapportées dans le tableau III.2.

Tableau III.2: Le groupe d'espace et les coordonnées Wyckoff des différentes phases cristallines tétragonale ($I4/mcm$) et orthorhombique ($Pnmm$) utilisées dans notre calcul pour le composé FeAs₂.

Phase	N°	Groupe d'espace	Fe	As
Tétragonale type-CuAl ₂	140	$I4/mcm$	0, 0, 1/4	$x, y, 0$
Marcasite	58	$Pnmm$	0, 0, 0	$x, y, 0$

Dans cette étude, les différentes configurations de spin utilisées dans notre calcul pour les deux phases marcasite et CuAl₂ sont présentés dans la figure III.1, telle que la phase marcasite ($Pnmm$) FM, la phase CuAl₂ ($I4/mcm$) FM, la phase marcasite ($Pnmm$) AFM, la phase CuAl₂ ($I4/mcm$) AFM1, et la phase CuAl₂ ($I4/mcm$) AFM2. Nos résultats sont présentés dans ce qui suit et nous nous sommes concentrés sur les détails relatifs à l'évaluation des paramètres d'équilibre, des moments magnétiques et de la structure électronique dans le but d'extraire les propriétés physiques de ces matériaux.

Le tableau III.3 présente Les valeurs des paramètres de réseau d'équilibre (a, b, c), du module de compressibilité B et sa dérivé B' , des paramètres internes (x, y) du composé FeAs₂ dans les deux phases marcasite et CuAl₂ pour les configurations de spin non magnétique (NM), ferromagnétique (FM), et antiferromagnétique (AFM) calculées en utilisant GGA et comparées à d'autres résultats théoriques et expérimentales disponibles. Les paramètres de réseau et les modules de compressibilité calculés dans les différentes phases, sont en accord raisonnable avec les résultats expérimentaux et théoriques disponibles. L'énergie totale en fonction du volume pour les différentes configurations magnétiques dans les deux phases considérées calculée à l'aide de l'approche GGA est présentée dans la figure III.2. Nous avons trouvé que la phase marcasite ($Pnmm$) est la phase la plus stable pour le composé FeAs₂ dans la configuration NM.

Tableau III.3: Les valeurs des paramètres de réseau d'équilibre (a , b , c en Å), du module de compressibilité B (GPa) et sa dérivé (B'), des paramètres internes (x , y) du composé FeAs_2 dans les deux phases marcasite ($Pnmm$) et CuAl_2 ($I4/mcm$) pour les configurations de spin non magnétique (NM), ferromagnétique (FM), et antiferromagnétique (AFM) calculées en utilisant GGA et comparées à d'autres résultats théoriques et expérimentales disponibles.

			a	b	c	x	y	B	B'	
<i>Pnmm</i>		NM	5.32	6.00	2.89	0.179	0.361	147	4.96	
		FM	GGA	5.31	5.99	2.89	0.179	0.361	144	4.50
		AFM	GGA	5.99	5.32	2.88			145	4.39
	Calc.	[23]		5.301	5.986	2.882				
		[24]		5.163	5.835	2.827			174	
		[25]		5.163	5.835	2.827			173	
		[26]		5.280	5.95	2.860				
		[27]	GGA + U	5.290	5.999	2.874	0.179	0.366	141	
	Exp.	[28]	GGA	5.287	5.986	2.884			154	4.10
		[29]		5.299	5.984	2.882				
		[30]		5.30	5.98	2.88				
		[31]		5.301	5.986	2.882	0.176	0.362		
		[32]		5.301	5.986	2.882				
		[33]		5.280	5.970	2.90				
<i>I4/mcm</i>		NM	GGA	5.71		5.38	0.160	0.340	139	4.43
		FM	GGA	5.71		5.38	0.160	0.340	139	4.60
		AFM1	GGA	5.76		5.43			94	4.91
		AFM2	GGA	5.71		5.38			134	5.63
	Calc.	[28]	GGA	5.695		5.387			109	5.50

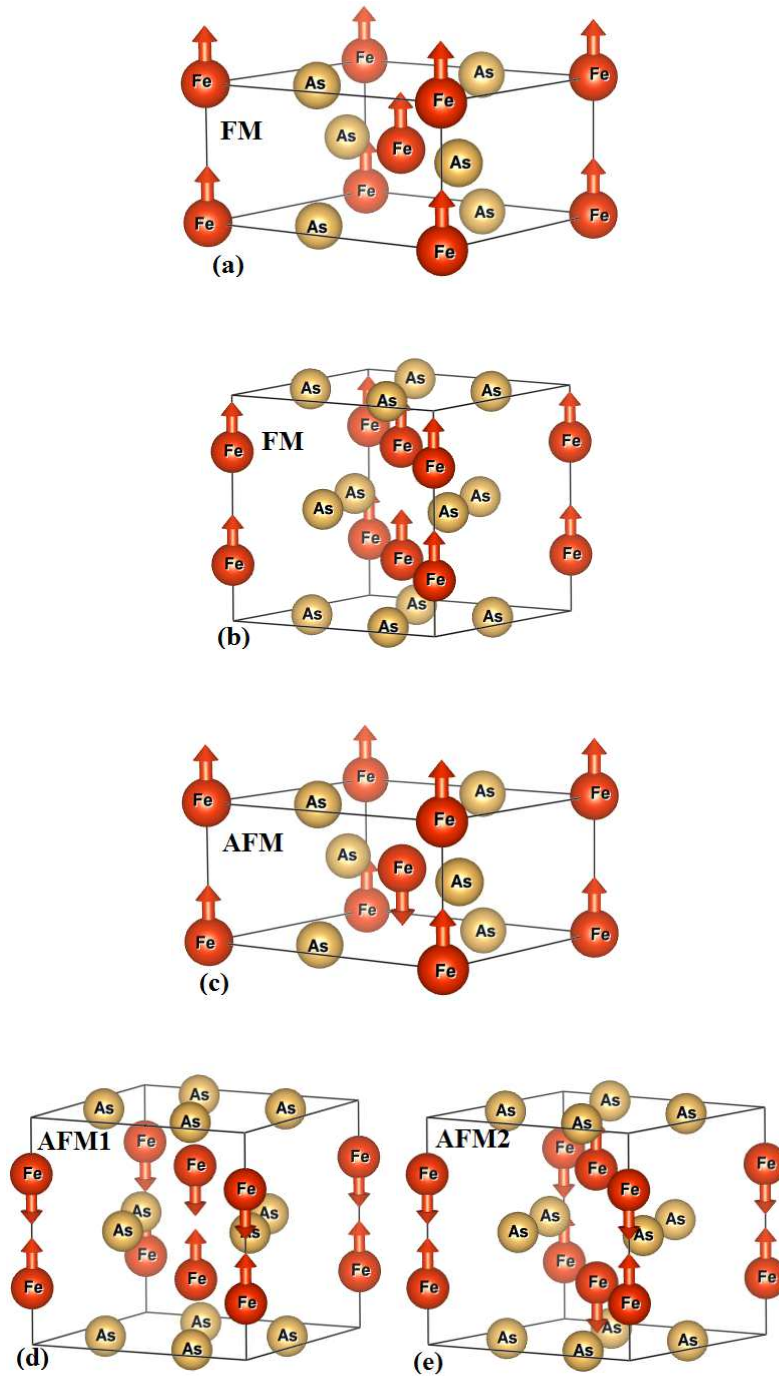


Fig. III.1: Les phases cristallographiques des différentes configurations magnétiques du composé $FeAs_2$: (a) FM $Pnmm$ (phase marcasite) (b) FM $I4/mcm$ (phase $CuAl_2$), (c) AFM $Pnmm$ (phase marcasite) (d) AFM1 $I4/mcm$ (phase $CuAl_2$), (e) AFM2 $I4/mcm$ (phase $CuAl_2$).

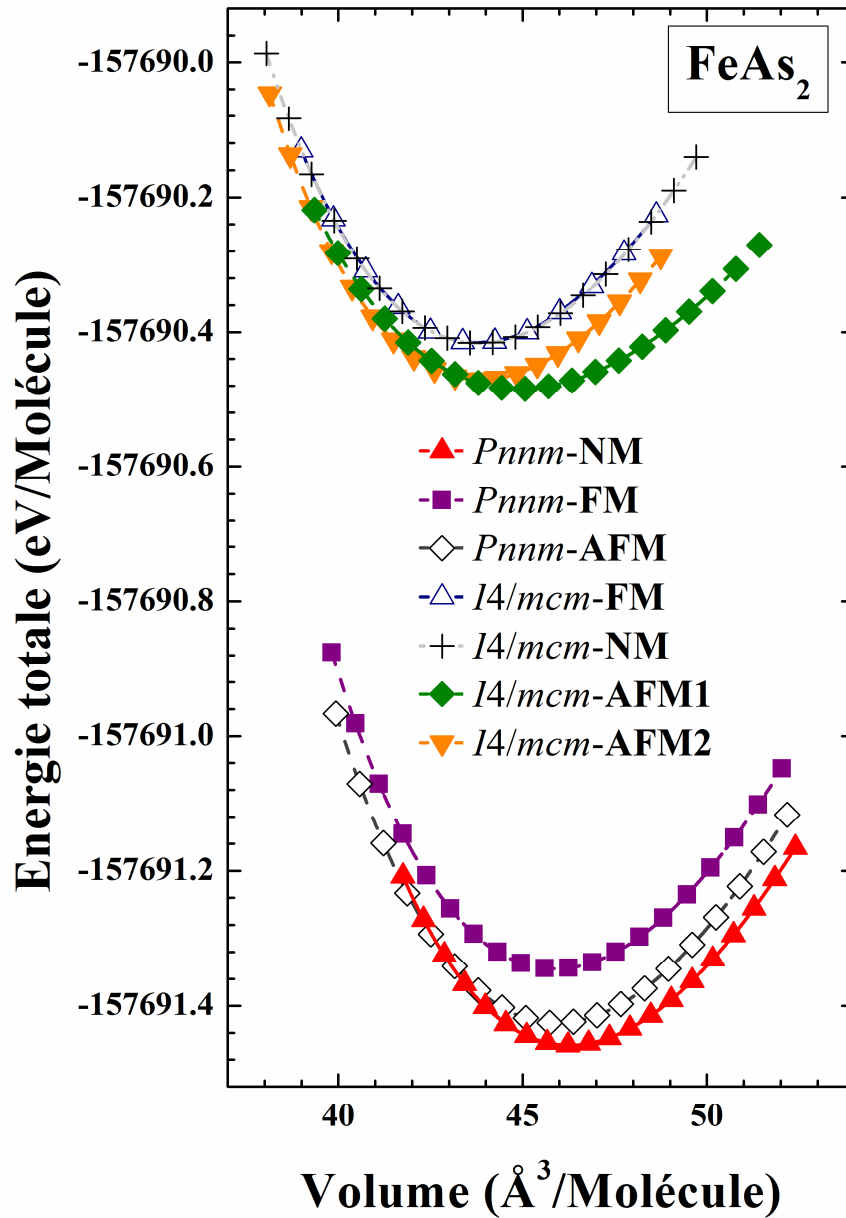


Fig. III.2: Calcul de l'énergie totale en fonction du volume pour les configurations de spin non magnétique (NM), ferromagnétique (FM) et antiferromagnétique (AFM) du composé FeAs₂ dans les deux phases marcasite ($Pnnm$) et CuAl₂ ($I4/mcm$).

La différence des énergies des différentes configurations NM (marcasite), AFM1 (marcasite), AFM1 (CuAl₂) et AFM2 (CuAl₂) par rapport à l'énergie d'équilibre de la configuration FM (marcasite) est déterminée par la relation : $\Delta E = E^A - E^{FM}$, où ΔE , E^A et E^{FM} sont la différence d'énergie, l'énergie totale des configurations A (où A = NM, AFM, AFM1, AFM2) et l'énergie totale de la configuration FM.

Si ΔE est positive, la configuration FM est favorable et si elle est négative, l'ordre des autres configurations est plus favorable, et la configuration la plus stable, est celle ayant une plus grande valeur de ΔE négative. La valeur de ΔE tel que présentée dans le tableau III.4 favorise la phase marcasite (*Pnmm*) dans la configuration NM en utilisant l'approche GGA avec environ -219 meV/f.u. La phase CuAl₂ (*I4/mcm*) du composé FeAs₂ est très défavorable par rapport à la phase marcasite (*Pnmm*) en raison de la grande différence d'énergie. Nous constatons que la configuration non magnétique (NM) dans la phase marcasite (*Pnmm*) est la configuration la plus stable, comme indiqué sur la figure III.2 et le tableau III.4.

Tableau III.4: Les valeurs du moment magnétique totale μ_{tot} (en μ_B /cellule) et partiel μ_{Fe} (en μ_B /atome) de l'atome Fe, du gap d'énergie E_g (en eV), de la différence d'énergie $\Delta E = E^A - E^{FM}$ (en meV/f.u) entre les configurations de spin A(= NM, AFM, AFM1 et AFM2) et FM du composé FeAs₂ dans les deux phases marcasite (*Pnmm*) et CuAl₂ (*I4/mcm*) pour les configurations de spin non magnétique (NM), ferromagnétique (FM), et antiferromagnétique (AFM) en utilisant GGA et comparées à d'autres résultats théoriques et expérimentales disponibles.

		μ_{Total} μ_{Fe1} μ_{Fe2}			E_g		$\Delta E = E^A - E^{FM}$		
					sans SOC	avec SOC			
<i>Pnmm</i>	.	NM	GGA			0.26	0.26	-219	
		FM		0	0	0.27	0.27	0	
		AFM		0	0	0	0.28	0.28	-161
	Calc.	[21]					0.20		
		[23]					0.30		
		[25]					0.17		
		[28]					0.25		
Exp.	[30]					0.22			
	[34]					0.22			
	[35]					0.22			
<i>I4/mcm</i>	NM	GGA						+1865	
	FM		0	0				+1867	
	AFM1		0	1.37	-1.37			+1729	
	AFM2		0	0.07	-0.09	Métal		+1756	

La configuration AFM1 dans la phase CuAl_2 ($I4/mcm$) s'avère plus stable que la configuration AFM2 dans la phase CuAl_2 ($I4/mcm$); Cependant, les configurations AFM1 et AFM2 dans la phase CuAl_2 ($I4/mcm$) sont plus stables que les configurations NM et FM pour le composé FeAs_2 . Les moments magnétiques totales et partiels des atomes Fe1 et Fe2 dans le composé FeAs_2 pour les configurations NM, FM, AFM1 et AFM2 utilisant l'approche GGA sont présentés dans le tableau III.4. Le moment magnétique partiel des atomes de Fe joue un rôle prépondérant dans le moment magnétique total du composé FeAs_2 , comme le montre le tableau III.4. Le moment magnétique total dans les phases marcasite ($Pnmm$) et CuAl_2 ($I4/mcm$) pour les différentes configurations magnétiques est égal à 0. Pour la phase marcasite ($Pnmm$) à pression nulle, la direction de spin pour les différentes configurations magnétiques est zéro. Cela implique effectivement que le système est NM. Pour la phase CuAl_2 ($I4/mcm$) dans la configuration AFM1, le moment magnétique des atomes de Fe est de $1.37 \mu_B$ par atome.

La transition de phase induite par la pression est explorée plus loin dans le composé FeAs_2 comme présenté dans la figure III.3. Nous constatons que la transition de phase se produit de la phase marcasite ($Pnmm$) à la phase CuAl_2 ($I4/mcm$). Ceci est cohérent avec les études précédentes sur les phases non magnétiques de pnicture de fer [28]. L'enthalpie calculée en fonction de la pression, montre que le composé FeAs_2 passe d'abord de la phase marcasite ($Pnmm$) NM à 12 GPa à la phase marcasite ($Pnmm$) AFM. Puis, à une pression supérieure à 63 GPa, la phase marcasite ($Pnmm$) AFM subit une autre transition de phase vers la phase CuAl_2 ($I4/mcm$) AFM1.

Il est à noter que les deux configurations AFM et AFM1 ont la même distribution de spin. Les pressions de transition calculées allant de la phase marcasite ($Pnmm$) NM à la phase CuAl_2 ($I4/mcm$) AFM1 dans cette étude sont inférieures à 92 GPa présentés dans la Réf. [28].

L'implication est que la transition de phase induite par la pression dans le composé FeAs_2 va de la phase marcasite ($Pnmm$) NM à la phase marcasite ($Pnmm$) AFM puis finalement aux deux phases CuAl_2 ($I4/mcm$) AFM1 et AFM2. La densité d'états électronique du composé FeAs_2 est présentée ci-dessous pour comprendre la contribution de chaque état atomique.

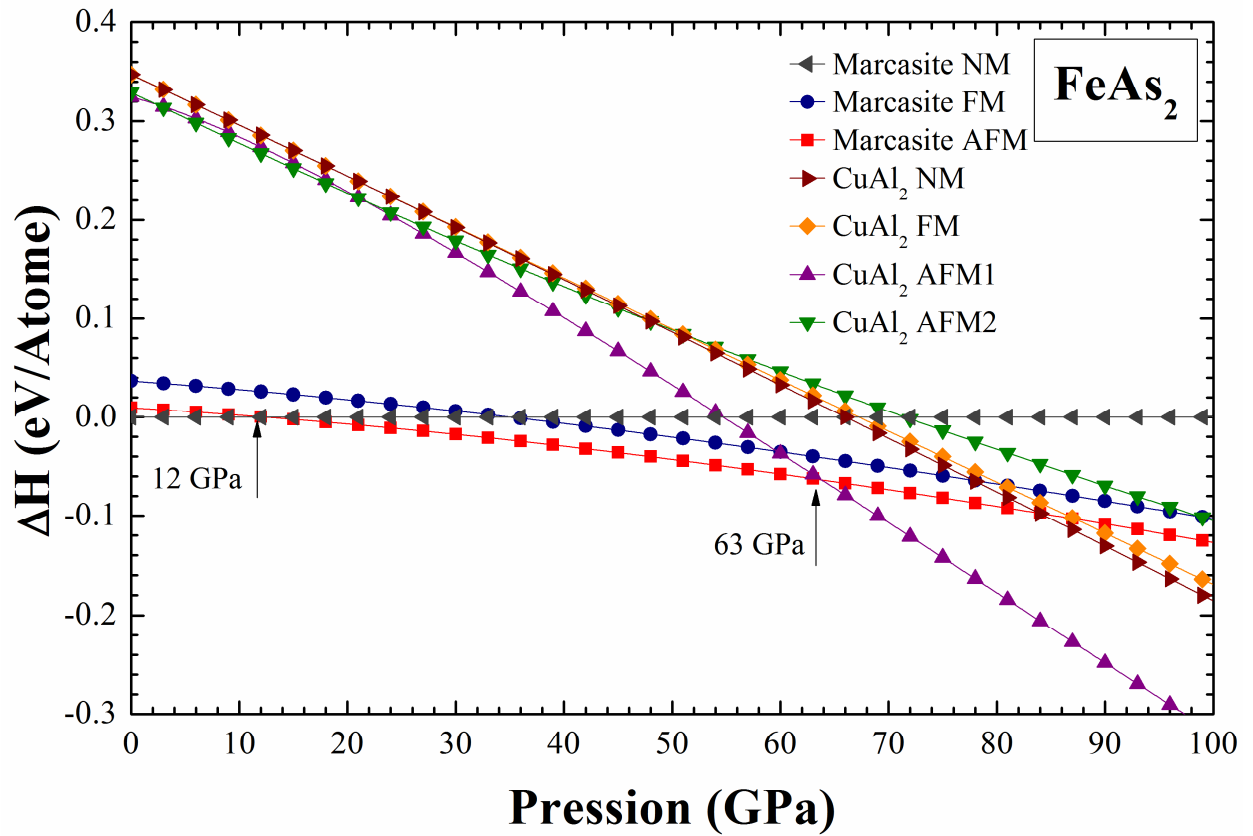


Fig. III.3: Calcul de l'enthalpie en fonction de la pression de FeAs_2 dans les deux phases marcasite ($Pnmm$) et CuAl_2 ($I4/mcm$) dans différents états magnétiques. La pression de transition de phase correspondante est marquée.

IV. Les propriétés magnétiques et électroniques du composé FeAs₂

Dans la figure III.4, les densités d'états totales (DOS) et partielles (PDOS) scalaires et totalement relativistes (effets de couplage spin-orbite (*SOC*)) du composé FeAs₂ dans la phase marcasite (*Pnmm*) calculées à l'aide de l'approche GGA dans la configuration NM à l'état fondamental sont présentées. On observe que les profils DOS calculés avec et sans *SOC* sont indiscernables avec un gap de l'ordre de 0.26 eV, comme présenté dans la figure III.4 et dans le tableau III.4. Ainsi, l'inclusion de l'interaction spin-orbite n'a aucune contribution dans le DOS électronique. Cette observation est cohérente avec le fait que le couplage spin-orbite est plus fort pour les systèmes d'atomes plus lourds par rapport aux atomes plus légers. Comme on le sait, l'effet du *SOC* est plus important dans les atomes lourds car les électrons du noyau sont responsables de la plus grande partie de l'énergie totale [126].

Dans la figure III.5, les calculs du DOS et PDOS du composé FeAs₂ dans la configuration AFM de la phase marcasite (*Pnmm*) en utilisant GGA sont présentés. La configuration magnétique AFM a un gap de l'ordre de 0.28 eV, où la DOS de spin-majoritaire et spin-minoritaire montre un profil similaire dans les deux directions de spin (voir également le tableau III.4). En considérant les profils DOS NM et AFM, nous trouvons une contribution faible des états As 4s et 3d ainsi que des états Fe 4s et 4p proches du niveau de Fermi, alors que les états Fe 3d montrent une contribution dominante dans la direction de spin majoritaire et minoritaire proche du niveau de Fermi.

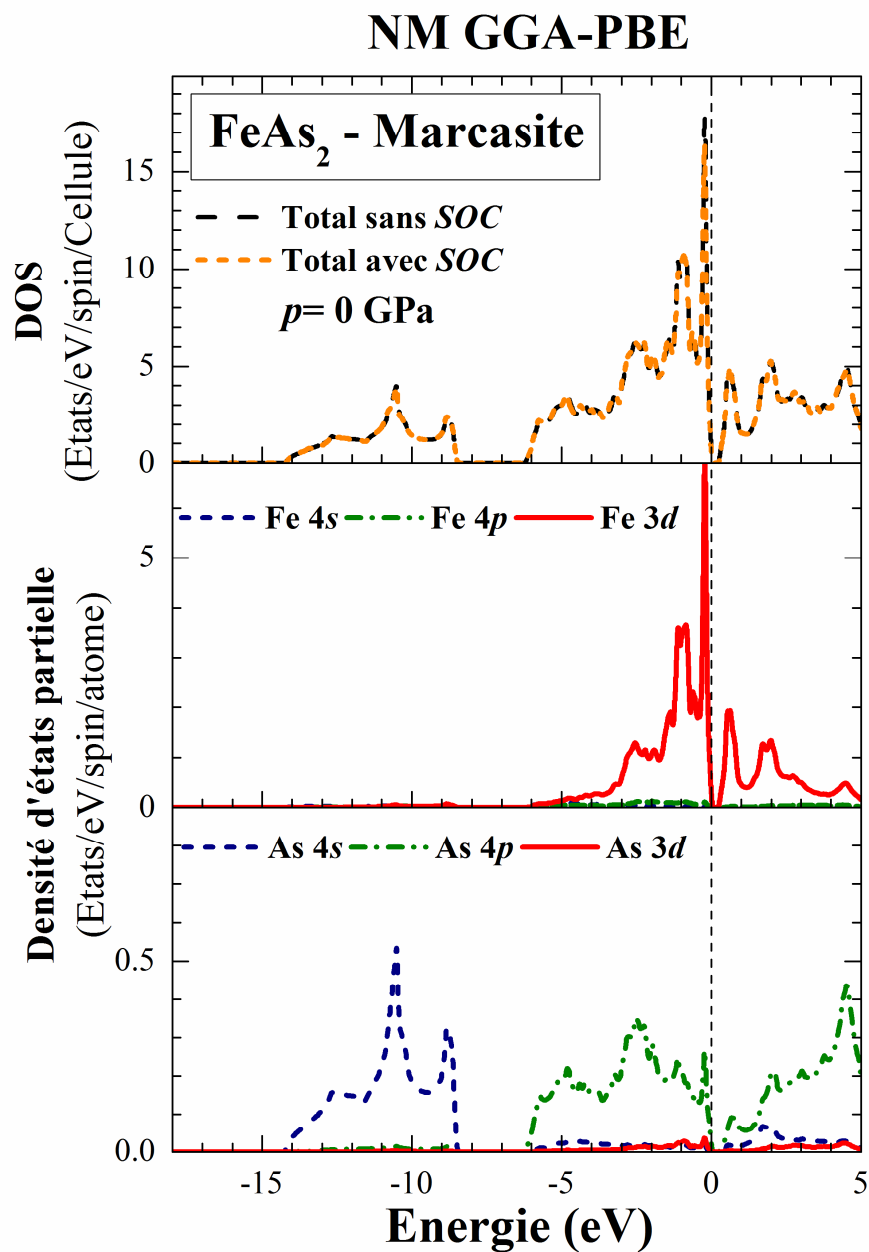


Fig. III.4: Calcul non spin polarisée de la densité d'états totale (avec et sans SOC) et partielle du composé FeAs₂ dans la phase marcasite (*Pnmm*) pour la configuration non magnétique (NM) en utilisant l'approche GGA. La ligne trait tiré verticale indique le niveau de Fermi.

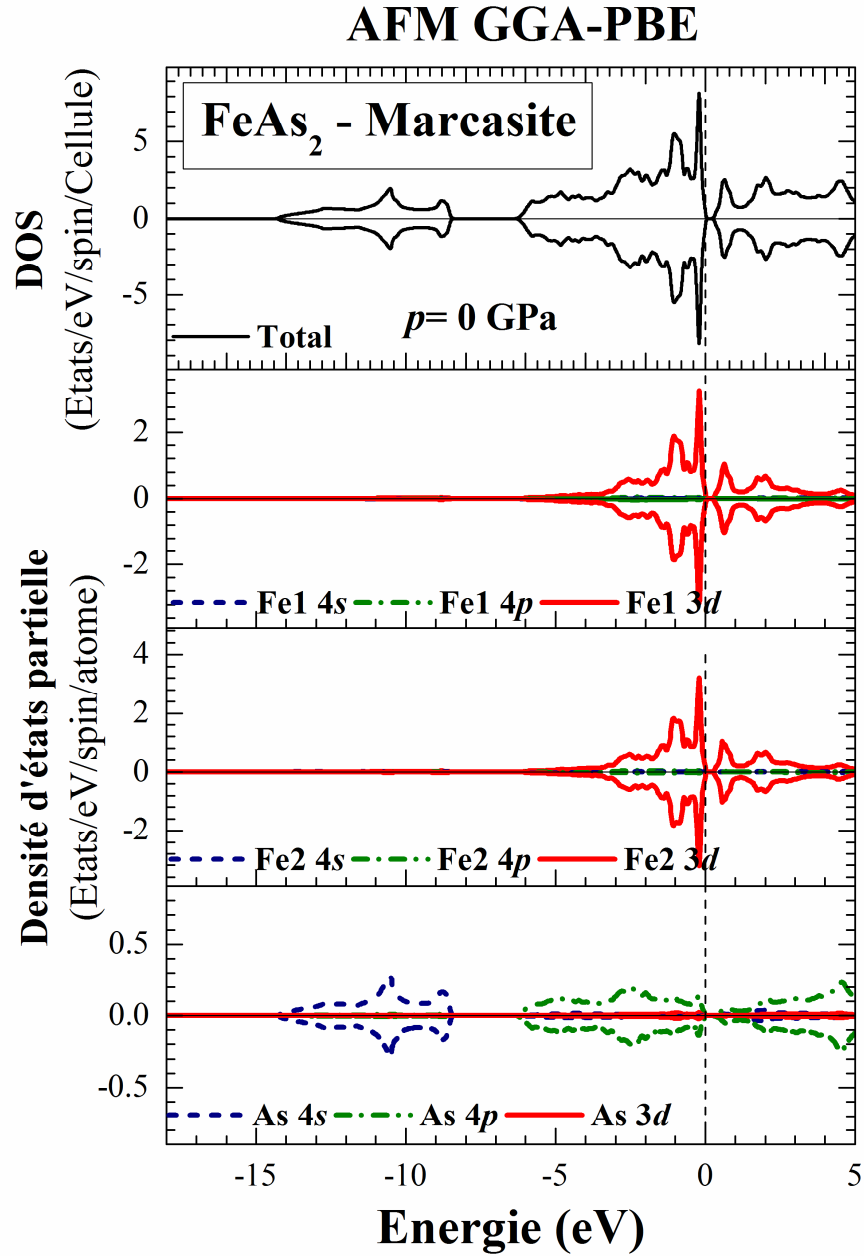


Fig. III.5: Calcul spin polarisée de la densité d'états total et partielle du composé FeAs₂ dans la phase marcasite (*Pnmm*) pour la configuration antiferromagnétique (AFM) en utilisant l'approche GGA. La ligne trait tiré verticale indique le niveau de Fermi.

La figure III.6 montre les DOS et PDOS du composé FeAs₂ dans la configuration AFM1 de la phase CuAl₂ (*I4/mcm*), qui est la configuration préférée sous transition de phase induite par la pression. La DOS de spin-majoritaire et spin-minoritaire montre un profil similaire dans les deux directions de spin, les bandes traversant le niveau de Fermi. Cela implique que le composé FeAs₂ est métallique dans la phase CuAl₂ (*I4/mcm*) (voir également le tableau III.4). La métallicité de ce composé comme indiqué dans la Réf. [28] peut être attribuée à la perte de la liaison Fe-Fe à la limite de la transition de phase, ce qui indique que la liaison initialement possédant un caractère mixte covalent et ionique se transforme en une liaison à caractère purement métallique. Nous constatons qu'il y a une contribution faible des états As 4*s* et 3*d* ainsi que des états Fe 4*s* et 4*p* proches du niveau de Fermi. De plus, les états Fe 3*d* et 4*p* ont une contribution dominante dans la direction de spin majoritaire et minoritaire proche du niveau de Fermi.

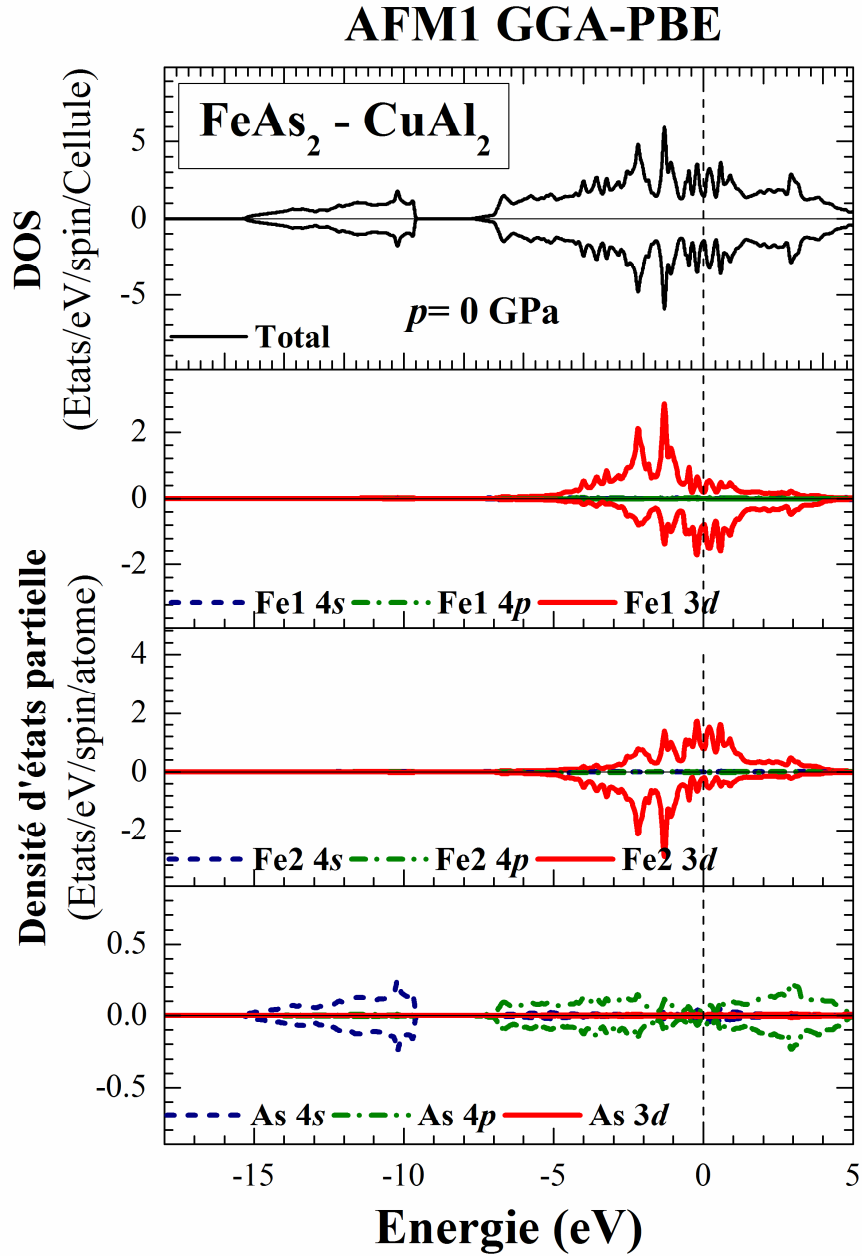


Fig. III.6: Calcul spin polarisée de la densité d'états total et partielle du composé FeAs₂ dans la phase CuAl₂ (*I4/mcm*) pour la configuration antiferromagnétique (AFM1) en utilisant l'approche GGA. La ligne trait tiré verticale indique le niveau de Fermi. Les valeurs positives et négatives de DOS représentent les états de spin majoritaires et minoritaires, respectivement.

Les DOS et PDOS calculés du composé FeAs₂ AFM dans la phase *Pnmm* à une pression de 63 GPa sont également présentés dans la Figure 7. La pression correspond à la pression de transition de la phase marcasite AFM à la phase AFM1 CuAl₂. Le composé FeAs₂ dans la phase marcasite AFM sous haute pression a un comportement semi-conducteur avec un gap de l'ordre de 0.16 eV. Le profil de la DOS pour les deux directions de spin majoritaires et minoritaires à 63 GPa est similaire au profil calculé à 0 GPa. Il faut noter une large différence observée de la largeur de la bande de valence à 63 GPa par rapport à 0 GPa. Cet élargissement de la bande de valence est en grande partie dû au déplacement des états As 4*s* et 4*p* vers les basses énergies. Les états Fe 3*d* à 63 GPa et 0 GPa montrent une contribution dominante dans les deux directions de spin majoritaires et minoritaires proche du niveau de Fermi.

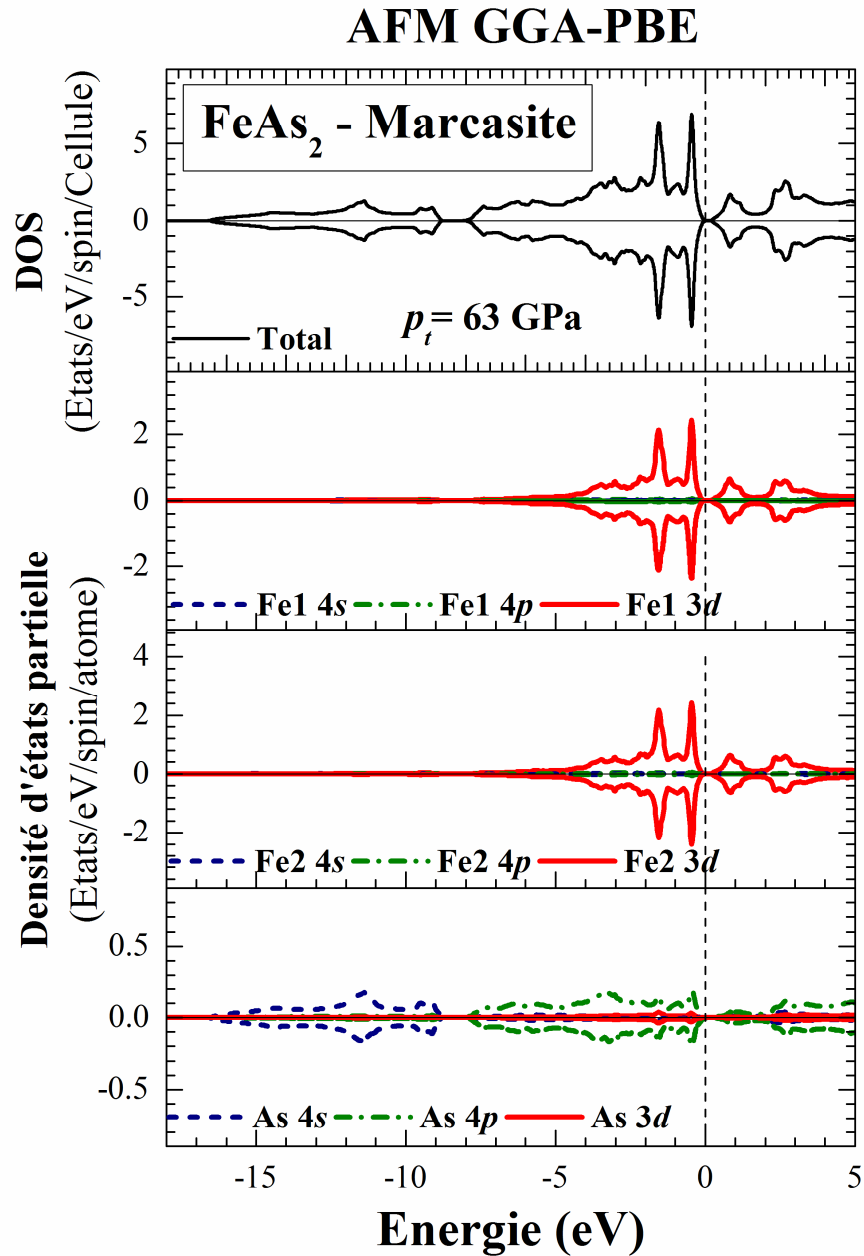


Fig. III.7: Calcul spin polarisée de la densité d'états total et partielle à $p_t = 63$ GPa du composé FeAs_2 dans la phase marcasite (Pnm) pour la configuration antiferromagnétique (AFM) en utilisant l'approche GGA. La ligne trait tiré verticale indique le niveau de Fermi. Les valeurs positives et négatives de DOS représentent les états de spin majoritaires et minoritaires, respectivement.

V. Les propriétés structurales de l'alliage CaFe_2As_2

L'alliage CaFe_2As_2 a été étudié dans les deux phases tétragonale et orthorhombique dans l'état non-magnétique et ferromagnétique en utilisant GGA et GGA + U .

D'après les travaux expérimentaux de Ni *et al.* [42], Goldman *et al.* [47], et Ronning *et al.* [53] l'alliage ternaire CaFe_2As_2 subit une transition de phase à ~ 171 K de la phase tétragonale vers la phase orthorhombique avec le groupe d'espace $Fmmm$ (N°69) (voir Fig. III.8. (a)). L'alliage CaFe_2As_2 cristallise dans la phase tétragonale centré de type ThCr_2Si_2 avec le groupe d'espace $I4/mmm$ (N°139) (voir Fig. III.8 (b)). Les positions atomiques de Wyckoff dans les deux phases, orthorhombique et tétragonale sont rapportées dans le tableau III.5.

Tableau III.5: Le groupe d'espace et les coordonnées Wyckoff des différentes phases cristallines tétragonale ($I4/mmm$) et orthorhombique ($Fmmm$) utilisées dans notre calcul pour l'alliage CaFe_2As_2 .

Phase	N°	Groupe d'espace	Ca	Fe	As
tétragonale	139	$I4/mmm$	0, 0, 0	1/2, 0, 1/4	0, 0, z
orthorhombique	69	$Fmmm$	0, 0, 0	1/4, 1/4, 1/4	0, 0, z

Nos résultats sont présentés dans ce qui suit et nous nous sommes concentrés sur les détails relatifs à l'évaluation des paramètres d'équilibre, des moments magnétiques et de la structure électronique dans le but d'extraire les propriétés physiques de ces matériaux.

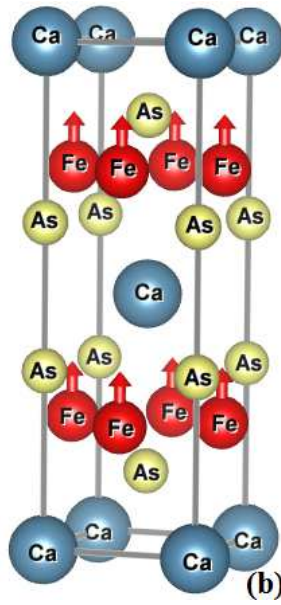
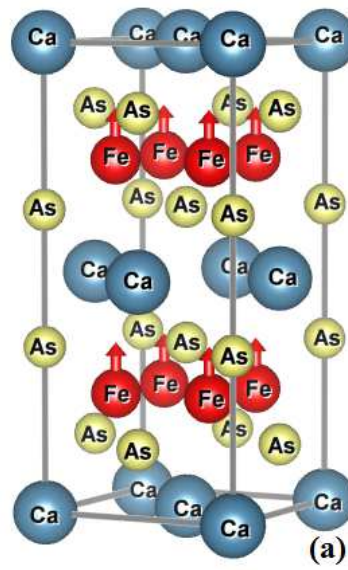


Fig. III.8: Les différentes phases cristallines utilisées dans notre calcul pour l'alliage CaFe_2As_2 : (a) la phase orthorhombique ($Fmmm$), (b) la phase tétragonale ($I4/mmm$) dans l'état ferromagnétique (FM).

Les variations de l'énergie totale en fonction du volume pour les configurations de spin non-magnétique (NM) et ferromagnétique (FM) en utilisant GGA sont illustrées dans les figures III.9 et III.10 pour les deux phases orthorhombique et tétragonale, respectivement. La variation de l'énergie totale en fonction du volume de l'alliage CaFe_2As_2 dans la phase ferromagnétique (FM) des deux phases orthorhombique et tétragonale en utilisant l'approximation $\text{GGA} + U$ est illustrée dans la figure III.11.

Les propriétés structurales calculées en utilisant GGA et $\text{GGA} + U$, incluant les valeurs des paramètres de réseau d'équilibre (a , b , c), du module de compressibilité B et sa dérivé B' , du paramètre interne z_{As} , ainsi que du moment magnétique totale μ_{tot} et partiel μ_{Fe} de l'atome Fe pour l'alliage CaFe_2As_2 pour les configurations de spin non magnétique (NM) et ferromagnétique (FM) dans les deux phases orthorhombique et tétragonale sont reportés dans les tableaux III.6 et III.7, respectivement.

Nous remarquons pour les deux phases orthorhombique (Fig. III.9) et tétragonale (Fig. III.10) que les courbes des deux configurations de spin non magnétique (NM) et ferromagnétique (FM) obtenues par GGA coïncident. La différence en énergie est très faible au minimum, de l'ordre de ~ 0.0002 eV. Donc, d'un point de vue structural, la configuration de spin ferromagnétique est similaire à celle du cas non-magnétique. Du coté expérimental, Goldman *et al.* [47], Ronning *et al.* [53], et Ni *et al.* [42] ont montré que l'alliage CaFe_2As_2 dans la phase tétragonale était non-magnétique. Pour nos calculs, nos paramètres du réseau sont surestimés par rapport aux valeurs expérimentales, conséquence normale qui est due à l'utilisation de la GGA.

Pour l'état ferromagnétique, les paramètres du réseau obtenus en utilisant $\text{GGA}+U$ sont plus larges et les modules de compressibilité sont sous-estimés par rapport à ceux obtenus en utilisant GGA. Les calculs $\text{GGA}+U$ montrent aussi que la phase orthorhombique est plus stable que la phase et tétragonale (Fig. III.11).

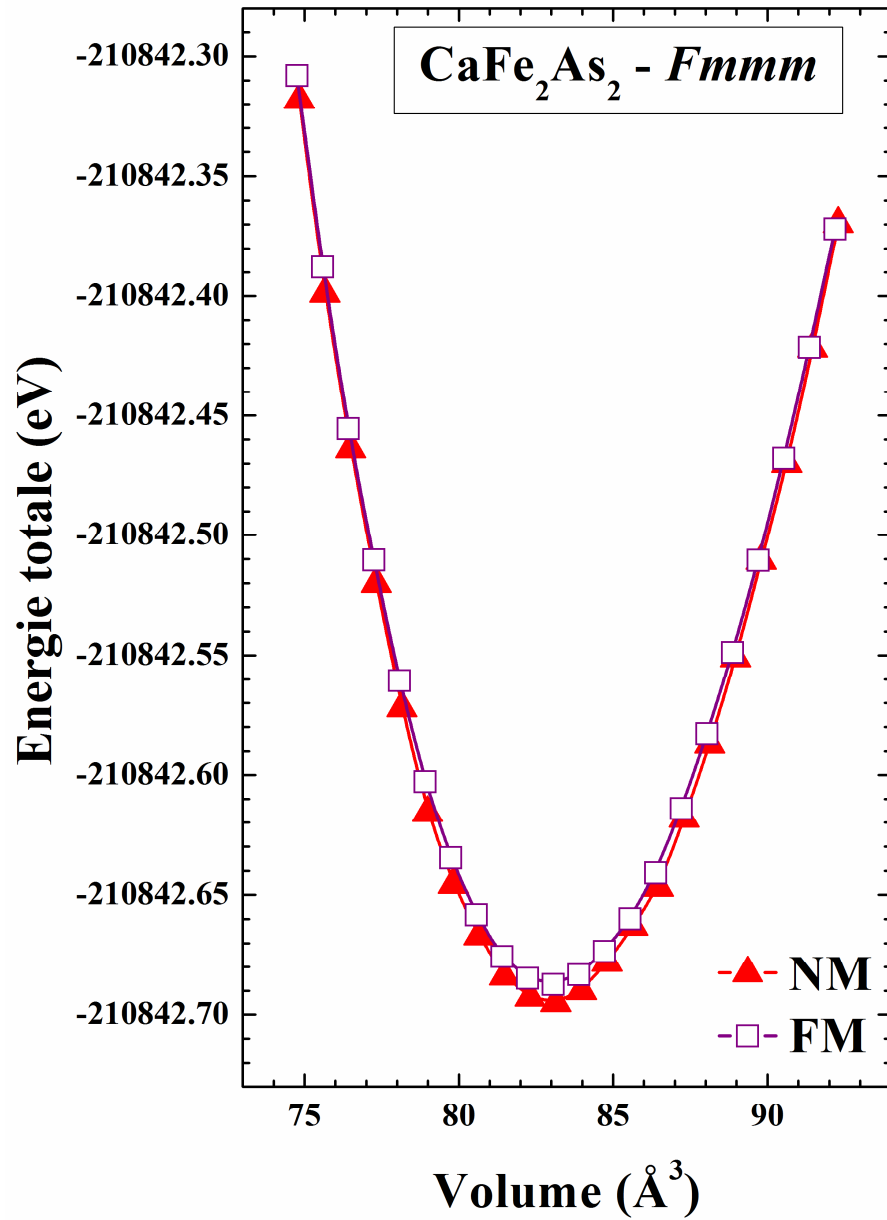


Fig. III.9: La variation de l'énergie totale en fonction du volume de l'alliage CaFe₂As₂ dans les deux phases non magnétique (NM) et ferromagnétique (FM) de la phase orthorhombique en utilisant l'approximation GGA.

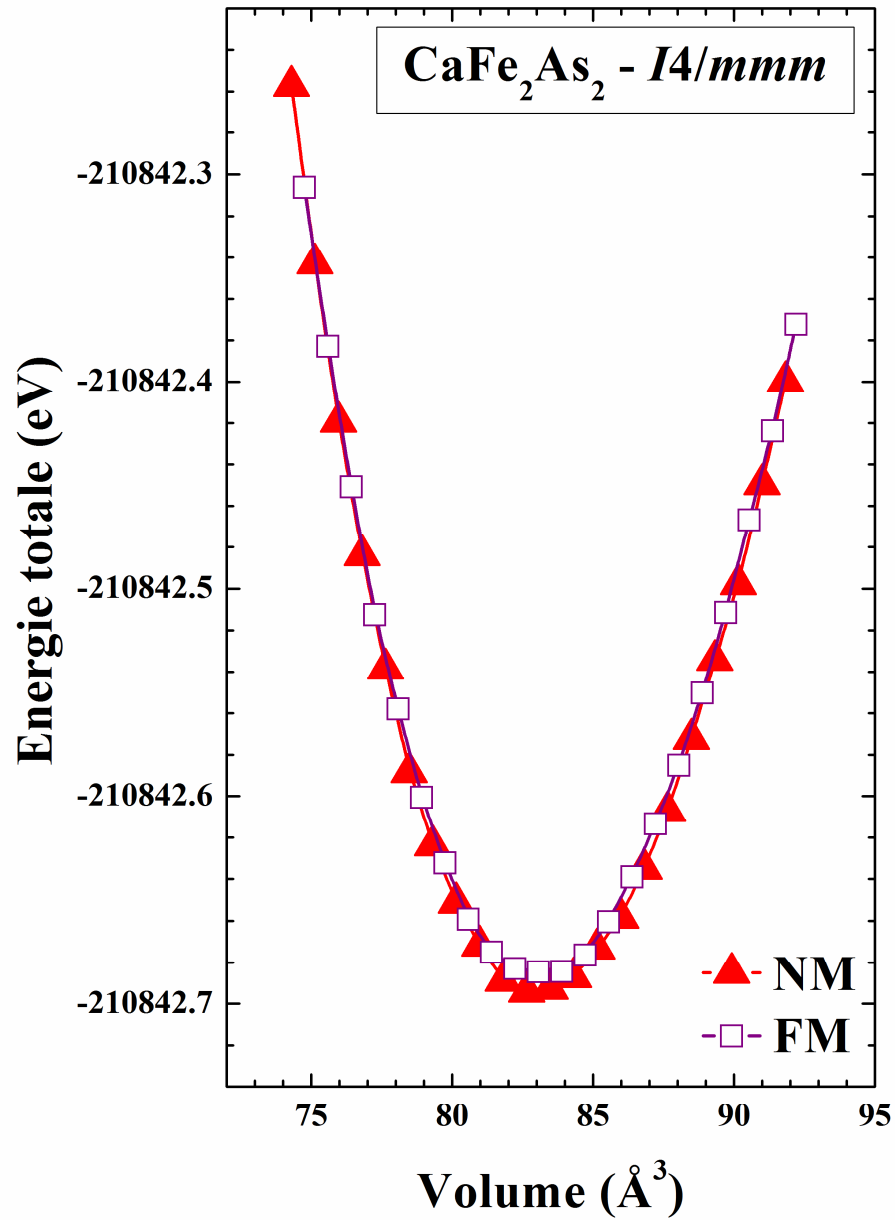


Fig. III.10: La variation de l'énergie totale en fonction du volume de l'alliage CaFe₂As₂ dans les deux phases non magnétique (NM) et ferromagnétique (FM) de la phase tétragonale en utilisant l'approximation GGA

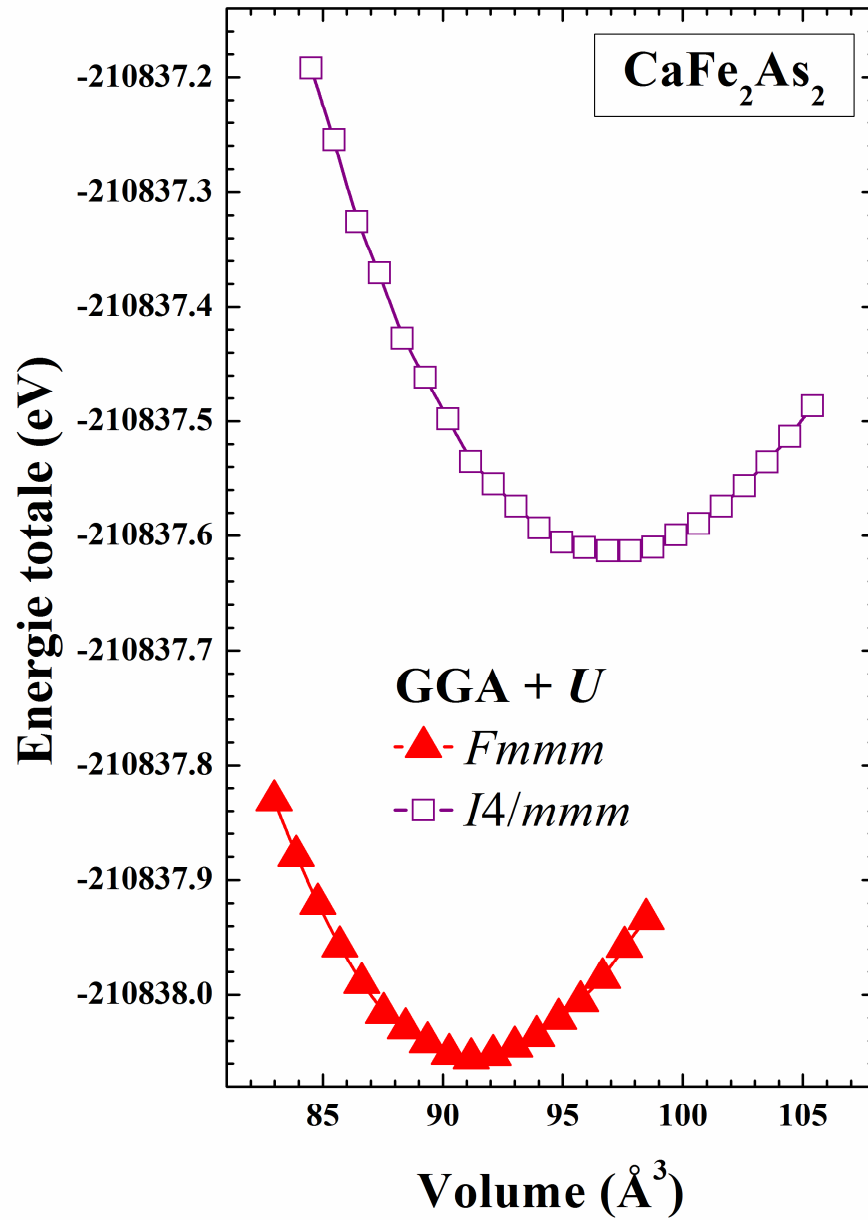


Fig. III.11: La variation de l'énergie totale en fonction du volume de l'alliage CaFe₂As₂ dans la phase ferromagnétique (FM) des deux phases orthorhombique et tétragonale en utilisant l'approximation GGA + U.

Tableau III.6: Les valeurs des paramètres de réseau d'équilibre (a , b , c en Å), du module de compressibilité B (GPa) et sa dérivé (B'), du paramètre interne (z_{As}), du moment magnétique totale μ_{tot} (en μ_B /cellule) et partiel μ_{Fe} (en μ_B /atome) de l'atome Fe pour l'alliage $CaFe_2As_2$ dans la phase orthorhombique pour les configurations de spin non magnétique (NM) et ferromagnétique (FM) calculées en utilisant GGA et GGA + U et comparées à d'autres résultats théoriques et expérimentales disponibles.

			a	b	c	z_{As}	B	B'	μ_{Total}	μ_{Fe}
	NM	GGA	5.620	5.640	10.470	0.362	122	4.72		
	FM	GGA	5.620	5.640	10.470	0.362	121	4.58	2.74	1.39
	FM	GGA + U	5.600	5.670	11.490	0.382	79	4.64	6.19	3.07
Calc.	[44]	GGA	5.600	5.480	11.400		70			
	[50]	GGA	5.580	5.476	11.505	0.365	61	3.66		
Exp.	[52]		5.610	5.480	11.610	0.367				
	[47]	$T=10$ K	5.506	5.450	11.664	0.366				
	[55]		5.531	5.458	11.683	0.369				
	[79]		5.542	5.465	11.645					

Tableau III.7: Les valeurs des paramètres de réseau d'équilibre (a , c en Å), du module de compressibilité B (GPa) et sa dérivé (B'), du paramètre interne (z_{As}), du moment magnétique totale μ_{tot} (en μ_B /cellule) et partiel μ_{Fe} (en μ_B /atome) de l'atome Fe pour l'alliage $CaFe_2As_2$ dans la phase tétragonale pour les configurations de spin non magnétique (NM) et ferromagnétique (FM) calculées en utilisant GGA et GGA + U et comparées à d'autres résultats théoriques et expérimentales disponibles.

			a	c	z_{As}	B	B'	μ_{Total}	μ_{Fe}
	NM	GGA	3.985	10.460	0.361	122	4.60		
	FM	GGA	3.985	10.460	0.361	122	4.54	2.87	1.46
	FM	GGA + U	4.198	11.020	0.361	66	3.91	5.95	2.92
Exp.	[53]		3.887	11.758					
	[42, 74]		3.912	11.667					
	[54]		3.872	11.730	0.367				
	[47]	$T=300$ K	3.879	11.740	0.366				
	[55]		3.892	11.690	0.372				
Calc.	[65]	LDA	3.910	10.264					
	[51]	LDA	3.914	11.108					
	[52]	GGA	3.872	11.730	0.365				
	[43]	GGA	3.890	11.727	3.366				
	[50]	GGA	3.985	10.426	0.362	79	7.69		

VI. Les propriétés magnétiques et électroniques de l'alliage CaFe_2As_2

En utilisant les paramètres du réseau d'équilibre, nous avons calculé les structures de bandes et les densités d'états de l'alliage CaFe_2As_2 dans les deux phases tétragonale et orthorhombique dans les deux configurations de spin non magnétique (NM) et ferromagnétique (FM) en utilisant les deux approximations GGA et GGA+ U . La direction du spin est définie comme étant la direction de spin de l'atome de fer (la direction \uparrow est celle du spin majoritaire et \downarrow celle du spin minoritaire).

VI.1 Le moment magnétique de l'alliage CaFe_2As_2

Le moment magnétique est un facteur très important lors d'une étude des propriétés magnétiques d'un matériau du fait qu'il permet de connaître le taux du champ magnétique que le matériau possède. Ainsi il est intéressant de calculer ce paramètre pour chacun des matériaux étudiés en utilisant les deux approximations GGA et GGA + U .

Nous avons calculé le moment magnétique total du CaFe_2As_2 dans les deux phases tétragonale et orthorhombique. Le moment magnétique total de la cellule unité est décomposé en contributions des sphères et de la région interstitielle. En utilisant GGA le moment magnétique de l'état FM a été estimé à 2.87 et 2.74 μ_B , respectivement, pour les deux phases tétragonale et orthorhombique. Pour les deux phases, la majeure partie a été fortement localisée dans les sites de l'atome de fer estimée à 1.46 μ_B/Fe et 1.39 μ_B/Fe pour les deux phases tétragonale et orthorhombique, respectivement, avec de faibles contributions des atomes de calcium et d'arsenic, et de la région interstitielle.

En utilisant GGA + U le moment magnétique de l'état FM a été estimé à 5.95 et 6.19 μ_B , respectivement, pour la phase tétragonale et orthorhombique. Pour les deux phases, la majeure partie a été fortement localisée dans les sites de l'atome de fer estimée à 2.92 μ_B/Fe et 3.07 μ_B/Fe pour les deux phases tétragonale et orthorhombique, respectivement, avec de faibles contributions des atomes de calcium et d'arsenic, et de la région interstitielle.

Notre moment magnétique est sous estimé par rapport à celui de l'expérimental estimé à 0.8 μ_B/Fe par Goldman *et al.* [47].

VI.2 La structure de bande électronique de l'alliage CaFe_2As_2

La structure électronique des éléments magnétiques, tel que le fer qui sont des métaux ferromagnétiques, portant les électrons des spins majoritaires est plus basse en énergie que celle des spins minoritaires. La conséquence est qu'au niveau de Fermi E_F de ces matériaux, il existe une différence de population entre les spins majoritaires et les spins minoritaires [127].

Dans la théorie des bandes, les matériaux sont définis comme étant isolants, semiconducteurs, métalliques et semi-métalliques, suivant la structure de bande électronique. Dans les métaux, les bandes de valence et de conduction se chevauchent, causant ainsi la pénétration du niveau de Fermi dans la bande de conduction. Ces bandes sont séparées par un large gap pour les isolants et un petit gap pour les semiconducteurs.

Les bandes d'énergie donnent les énergies possibles d'un électron en fonction du vecteur d'onde. Ces bandes sont donc représentées dans l'espace réciproque, et pour simplifier, seules les directions de plus hautes symétries dans la première zone de Brillouin (BZ) sont traitées. Les zones de Brillouin pour les deux phases cristallines, orthorhombique et tétragonale sont illustrées dans la Figure III.12). Cet espace réduit du réseau réciproque est caractérisé par des points de hautes symétries ainsi que des lignes de haute symétrie reliant ces points.

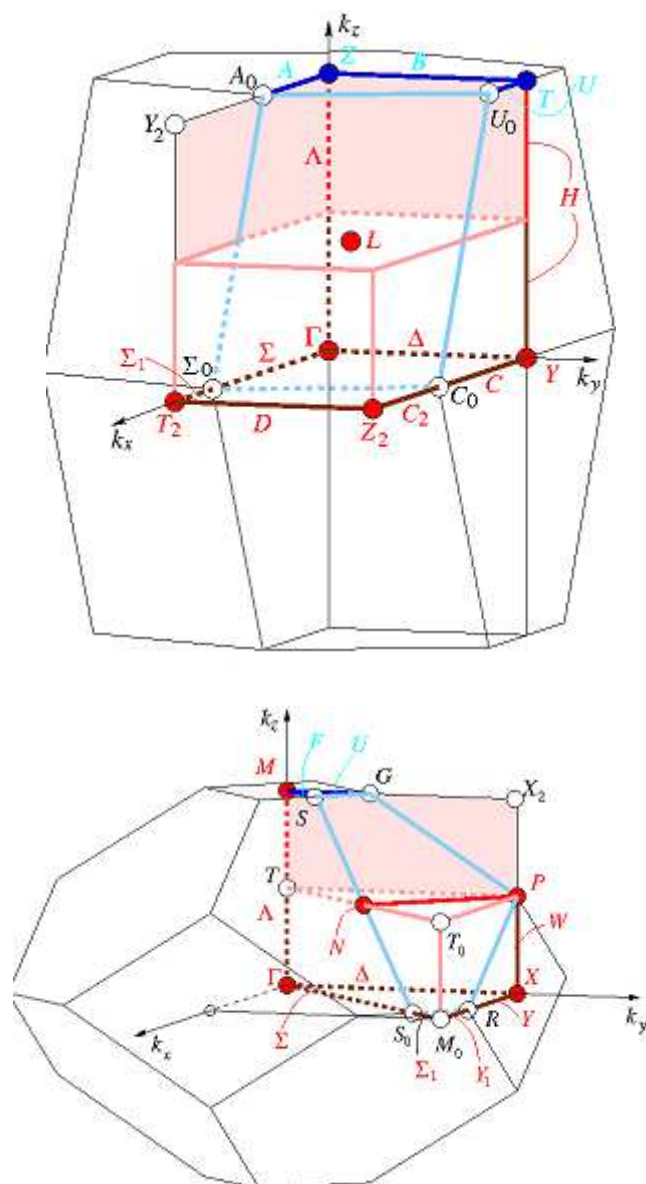


Fig. III.12 : Les zones de Brillouin (BZ) des deux phases orthorhombique (ci-dessus) et tétragonale (ci-dessous).

Les structures de bandes électroniques de l'alliage CaFe_2As_2 dans la phase tétragonale dans les deux configurations de spin non magnétique (NM) et ferromagnétique (FM) calculées par GGA et GGA+ U sont données dans les figures III.13 – III.15. Celles de la phase orthorhombique dans les deux configurations de spin non magnétique (NM) et ferromagnétique (FM) calculées par GGA et GGA+ U , sont données dans les figures III.16 – III.18.

En commençant par l'alliage CaFe_2As_2 dans la phase tétragonale non magnétique (NM) (Fig. III.13), nous remarquons à partir de la structure de bande dans laquelle nous avons montré le caractère $3d$ de l'atome de fer (Fig. III.13), que les bandes autour du niveau de Fermi (de ~ -6 à 5 eV) dérivent essentiellement des états $3d$ du fer. Les bandes de ~ -6 à -2 eV qui dérivent des états $As\ 4p$ sont mélangé avec les états $Fe\ 3d$, ce qui indique une hybridation entre ces états. La contribution de l'atome du calcium est localisée au bas de la bande de conduction, mais reste très faible au niveau des bandes de valence. Ceci peut être lié à la nature de la structure, puisque le Ca est sous forme de cation Ca^{2+} , la phase tétragonale consiste en une alternance de couches Ca^{2+} isolantes avec des couches conductrices (Fe-As), lié comme l'ont montré Shein *et al.* [128], par des interactions ioniques.

Pour la phase tétragonale ferromagnétique (FM) étudié en utilisant GGA (Fig. III.14), nous avons vue que du point de vue structurale l'état FM était similaire à l'état NM, ce qui explique la structure de bande identique pour les deux directions de spin et identique à celle de l'état NM. En utilisant la GGA + U et contrairement à la GGA, l'état ferromagnétique est bien décrit (Fig. III.15). Pour le spin \uparrow , les états $Fe\ 3d$ sont localisé au dessous du niveau de Fermi de ~ -6 à 1 eV. Pour le spin \downarrow , ces états sont localisées autour du niveau de Fermi (de ~ -4 à 5 eV).

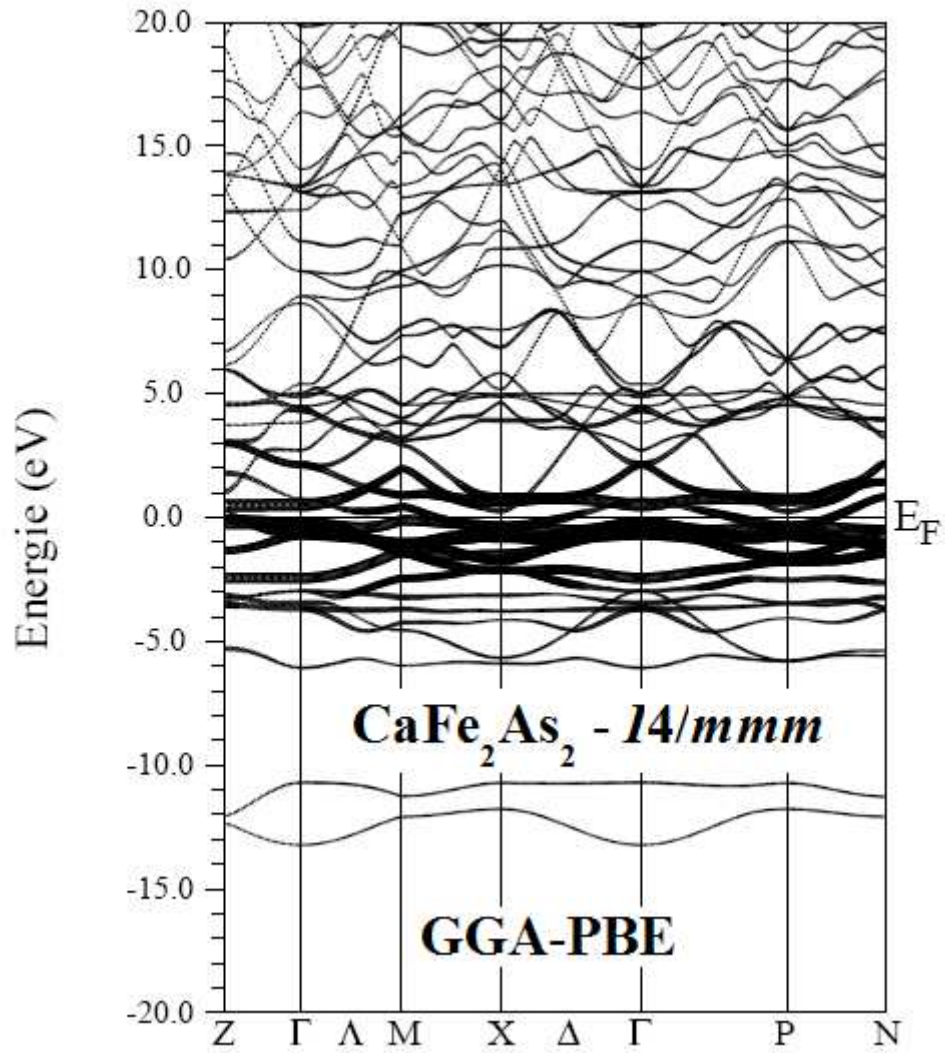


Fig. III.13: La structure de bande avec caractère de bande de l'orbitale Fe 3d de l'alliage CaFe_2As_2 calculée dans la phase tétragonale NM en utilisant GGA. La ligne horizontale montre l'énergie de Fermi.

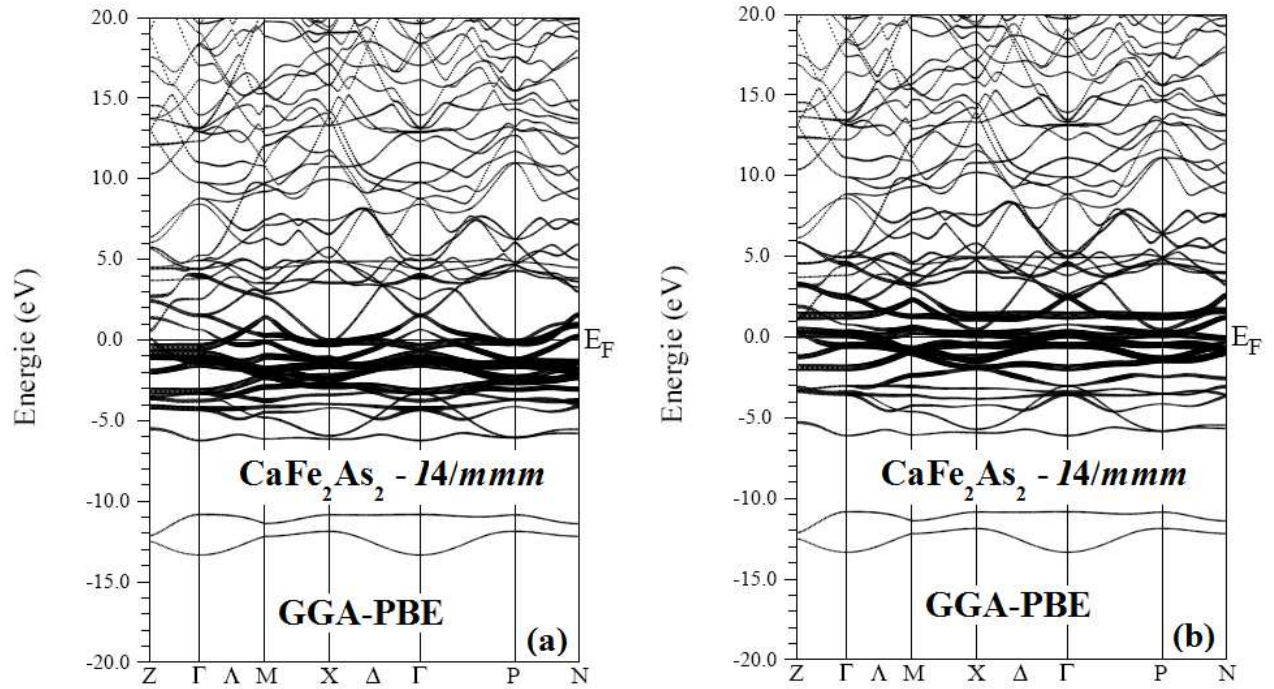


Fig. III.14: La structure de bande avec caractère de bande de l'orbitale Fe 3d de l'alliage CaFe_2As_2 calculée dans la phase tétragonale FM pour les spins (a) majoritaires et (b) minoritaires en utilisant GGA. La ligne horizontale montre l'énergie de Fermi.

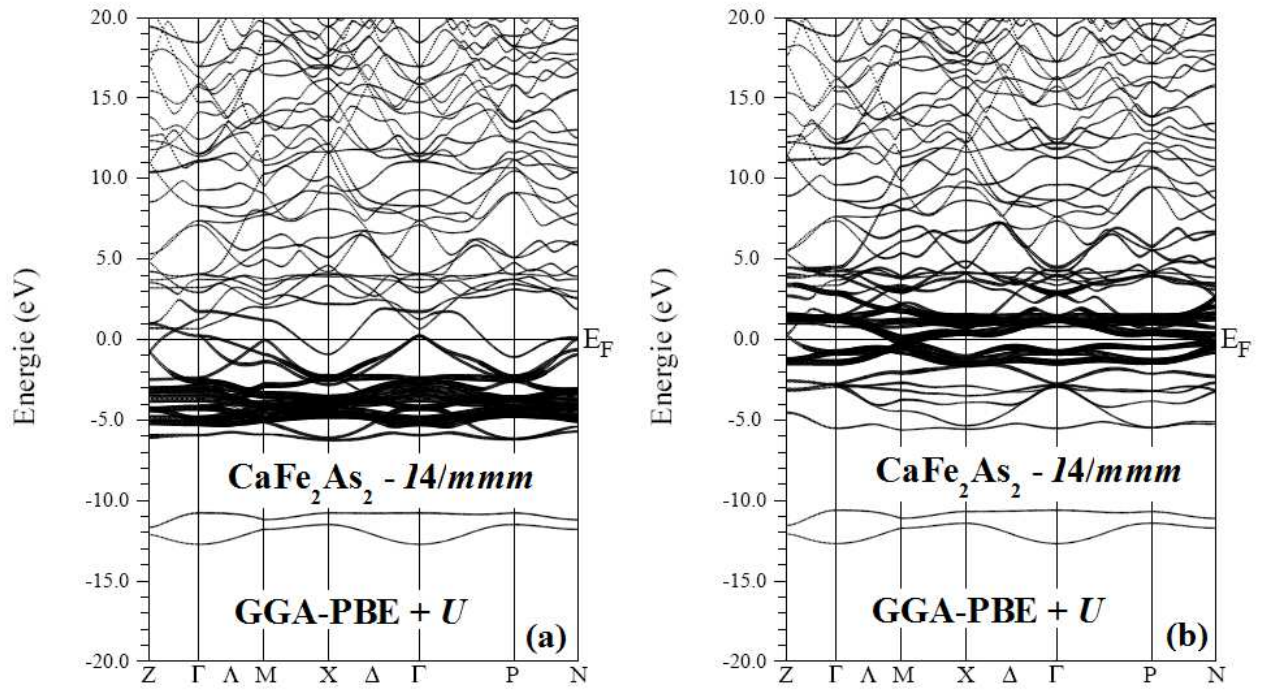


Fig. III.15: La structure de bande avec caractère de bande de l'orbitale Fe 3d de l'alliage CaFe_2As_2 calculée dans la phase tétragonale FM pour les spins (a) majoritaires et (b) mineurs en utilisant GGA+U. La ligne horizontale montre l'énergie de Fermi.

Pour l'alliage CaFe_2As_2 dans la phase orthorhombique dans la configuration de spin non magnétique (NM) (Fig. III.16) qui présente une ressemblance avec celle de la phase tétragonale, nous remarquerons que l'état Fe $3d$ sont localisée autour de niveau de Fermi de ~ -6 à 5 eV, tout comme ceux de l'état FM calculé par la GGA (Fig. III.17). L'état FM étudié en utilisant GGA+ U (Fig. III.18) montre un décalage des états Fe $3d$ de spin \uparrow vers le bas (de ~ -6 à 1 eV) et ceux de spin \downarrow vers le haut, (de ~ -4 à $+5$ eV). C'est le calcul de la densité d'état qui nous permet de comprendre la contribution de chaque état à ces structures de bandes.

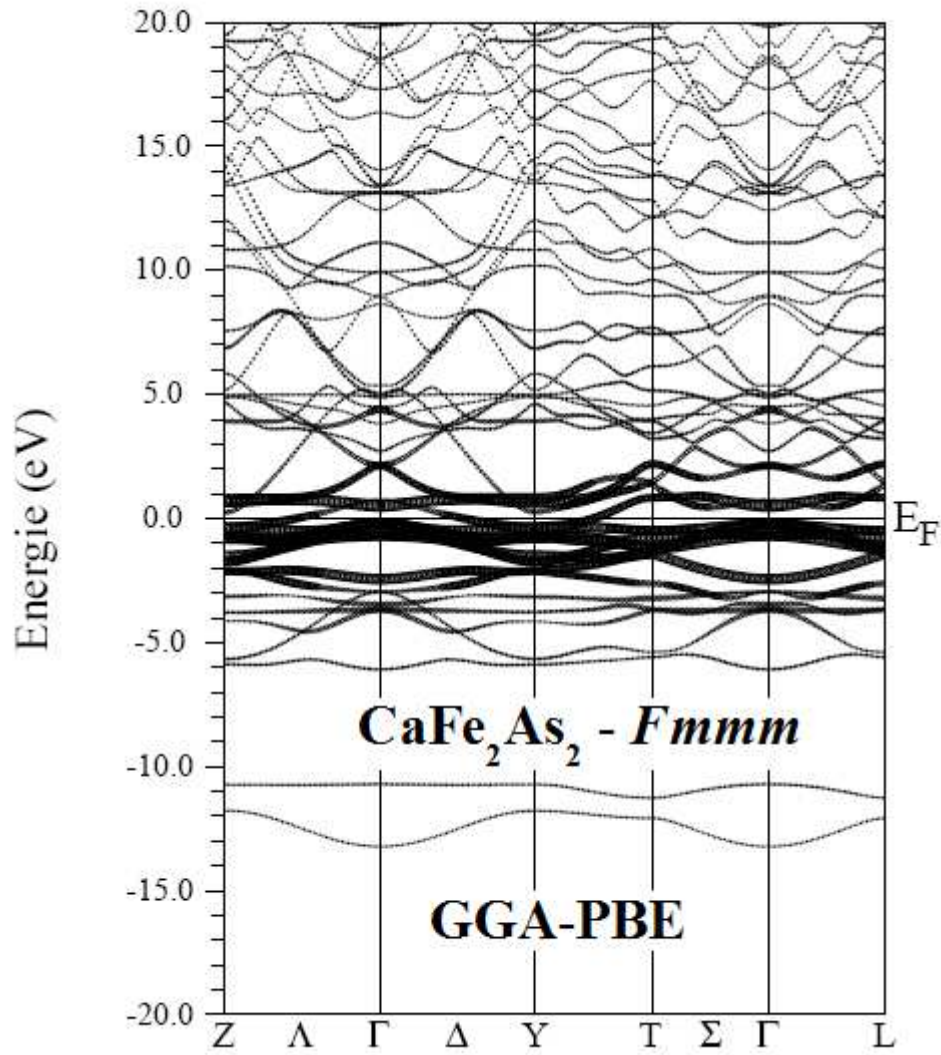


Fig. III.16: La structure de bande avec caractère de bande de l'orbitale Fe 3d de l'alliage CaFe_2As_2 calculée dans la phase orthorhombique NM en utilisant GGA. La ligne horizontale montre l'énergie de Fermi.

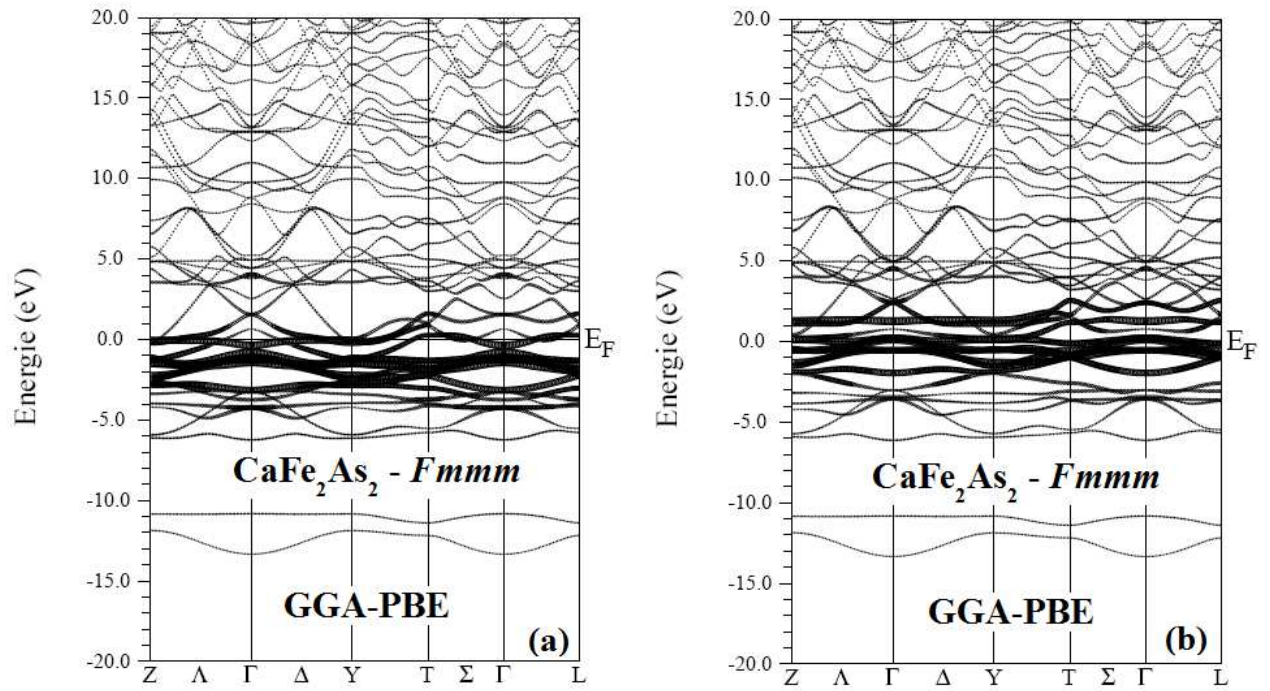


Fig. III.17: La structure de bande avec caractère de bande de l'orbitale Fe 3d de l'alliage CaFe_2As_2 calculée dans la phase orthorhombique FM pour les spins (a) majoritaires et (b) minoritaires en utilisant GGA. La ligne horizontale montre l'énergie de Fermi.

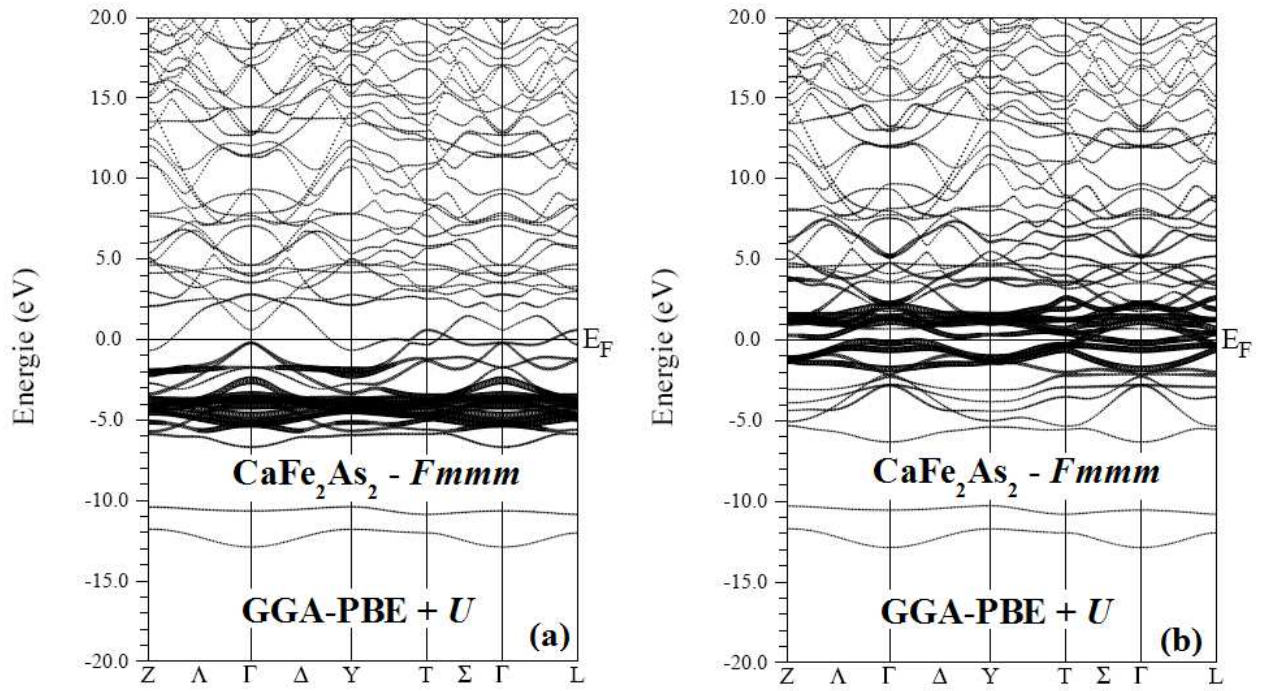


Fig. III.18: La structure de bande avec caractère de bande de l'orbitale Fe 3d de l'alliage CaFe_2As_2 calculée dans la phase orthorhombique FM pour les spins (a) majoritaires et (b) minoritaires en utilisant GGA+ U . La ligne horizontale montre l'énergie de Fermi.

VI.3 La densité d'états électronique de l'alliage CaFe_2As_2

On peut définir le caractère des états de bande pour notre alliage par le calcul de la densité d'états totale (DOS) et partielle (PDOS) en utilisant la méthode du tétraèdre, qui a été développée par Blöchl *et al.* [124], qui nécessite un grand nombre de points spéciaux dans la zone irréductible de Brillouin (IBZ). Les densités d'états totales et partielles sont présentées dans les figures III.19–III.21 pour la phase tétragonale et les figures III.22–III.24 pour la phase orthorhombique et cela dans les états NM et FM en utilisant GGA et GGA+ U .

Pour l'alliage CaFe_2As_2 dans la configuration de spin non-magnétique (NM) des deux phases tétragonale (Fig. III.19) et orthorhombique (Fig. III.22), le bas de la bande de valence est dominé de ~ -13.2 à -10.8 eV par les états As $4s$. La bande de valence qui s'étend de ~ -6 eV jusqu'au niveau de Fermi montre l'existence de trois régions. La première (de ~ -6 à -4 eV) dérive des états As $4p$ avec une faible contribution des états Fe $3d$. La deuxième région (de ~ -4 à -2.5 eV) est dominée par une forte contribution des états As $4p$ et Fe $3d$. Cette hybridation $p-d$ est responsable des liaisons covalentes entre les atomes Fe et As. La troisième région de -2.5 eV jusqu'au niveau de Fermi, dérive des états Fe $3d$, qui s'étendent au delà de ce dernier jusqu'à 5 eV avec une forte contribution des états Ca $3d$.

Pour l'état FM en utilisant GGA, nous avons obtenu des structures de bandes identiques à celles de l'état NM pour les deux phases tétragonale (Fig. III.20), et orthorhombique (Fig. III.23). Ceci inclus des densités d'états à caractères de bandes identiques.

En appliquant la GGA + U , l'état FM est mieux décrit pour les deux phases tétragonale (Fig. III.22) et orthorhombique (Fig. III.24). Les états Fe $3d$ de spin majoritaires sont poussés vers le bas et ceux de spin minoritaires vers le haut mais ces derniers restent toujours localiser autour du niveau de Fermi. L'hybridation $p-d$ est importante dans la région de ~ -6 à 1 eV pour les spins majoritaires, et dans la région de ~ -4 à 5 eV pour les spins minoritaires.

Nous pouvons constater que les états $3d$ -Fe prédominent la densité d'états au voisinage du niveau de Fermi, qui pourrait être liés à la supraconductivité de ce matériau. Nos calculs sont en bon accord avec d'autres études de premières-principe [45, 46, 83] qui ont étudié la structure électronique de l'alliage CaFe_2As_2 .

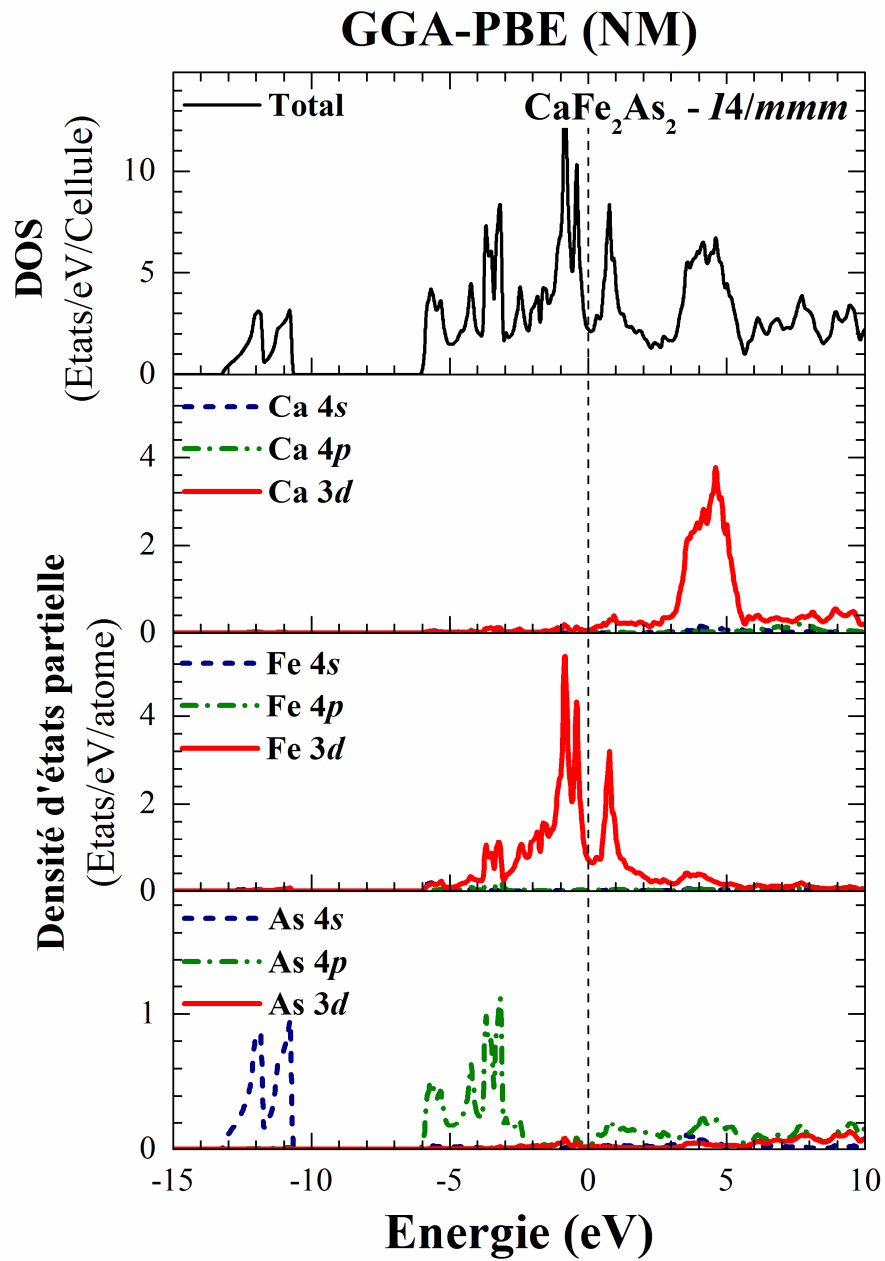


Fig. III.19: La densité d'états totale et partielle de l'alliage CaFe₂As₂ calculée dans la phase tétragonale NM en utilisant GGA. La ligne verticale (trait tiré) montre le niveau de l'énergie de Fermi.

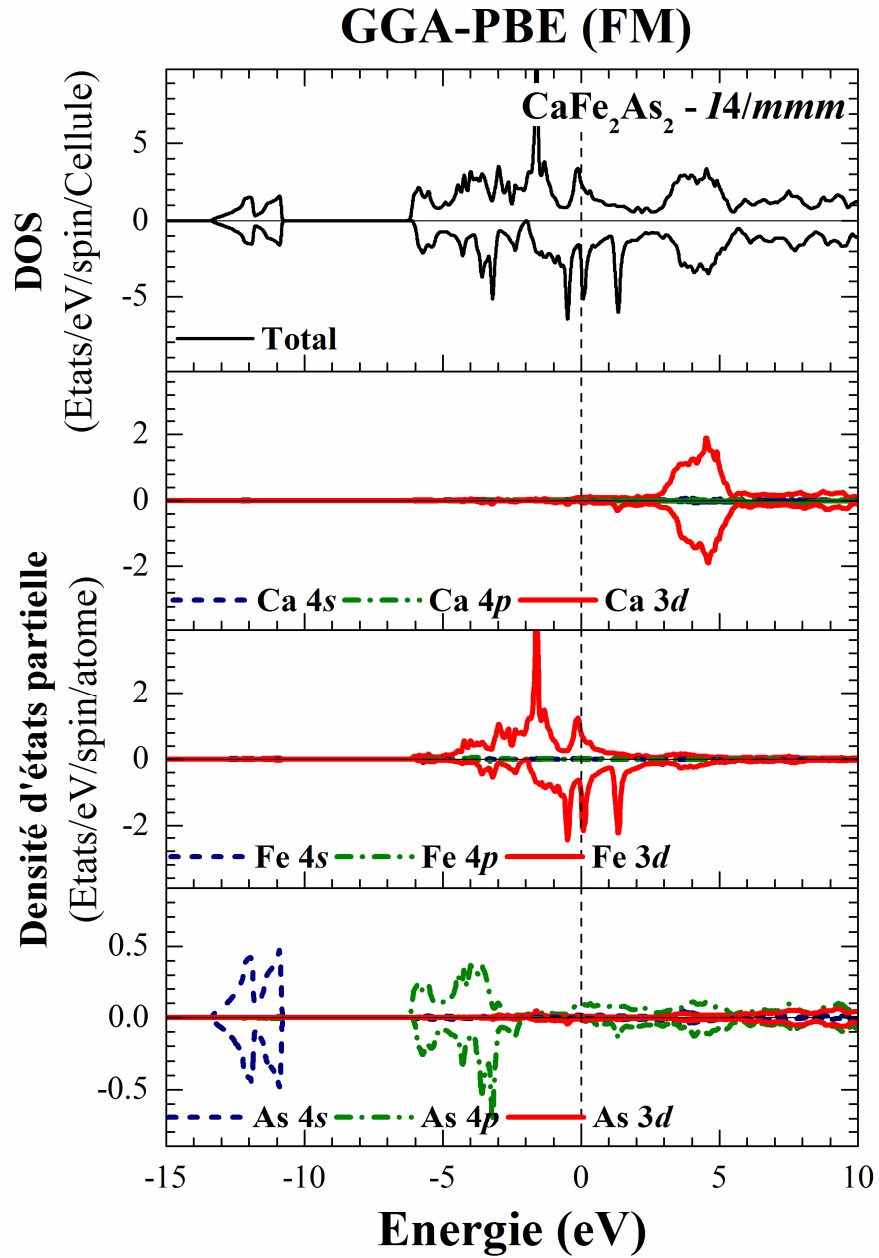


Fig. III.20: La densité d'états totale et partielle de l'alliage CaFe₂As₂ calculée dans la phase tétragonale FM en utilisant GGA. La ligne verticale (trait tiré) montre le niveau de l'énergie de Fermi. Les valeurs positives et négatives de la densité d'états représentent les états de spin-majoritaires et spin-minoritaires, respectivement.

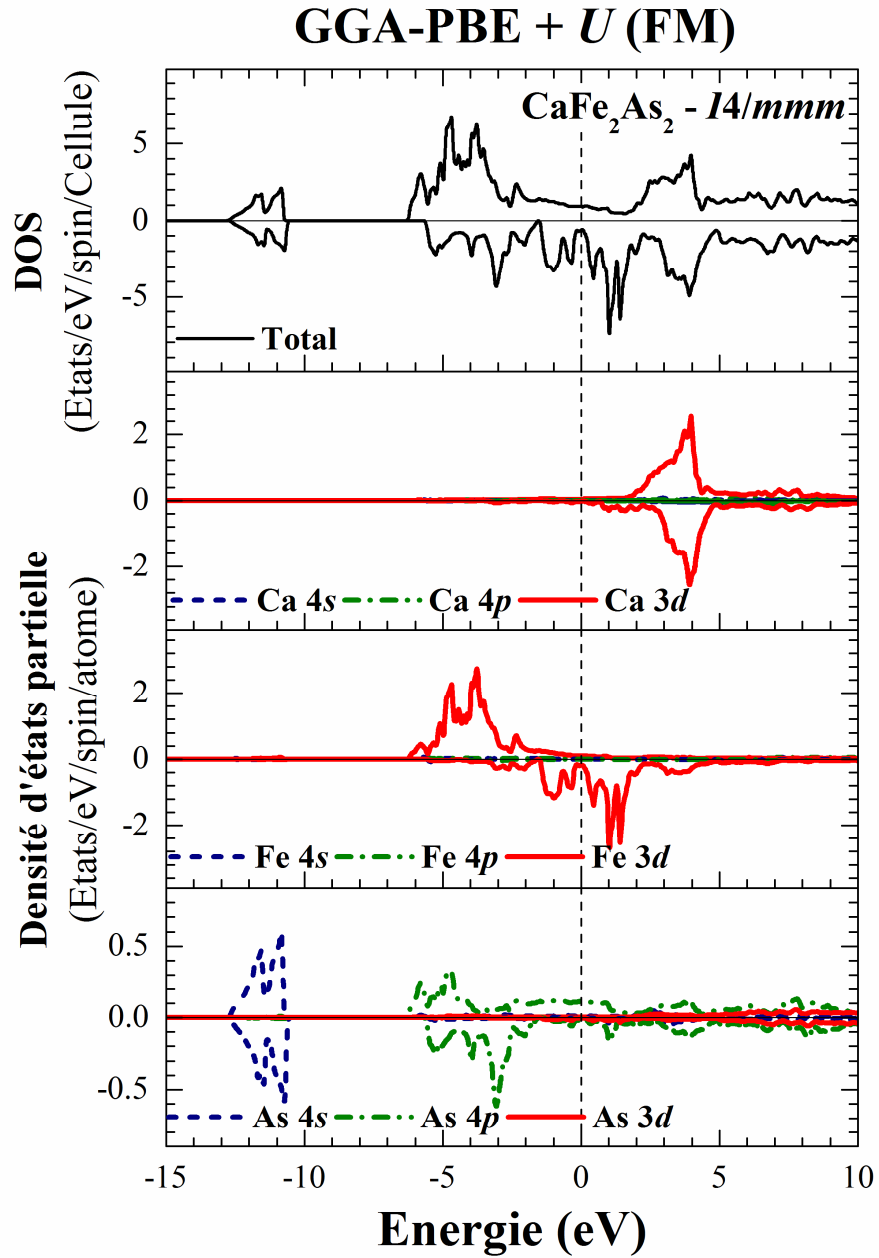


Fig. III.21: La densité d'états totale et partielle de l'alliage CaFe₂As₂ calculée dans la phase tétragonale FM en utilisant GGA + U . La ligne verticale (trait tiré) montre le niveau de l'énergie de Fermi. Les valeurs positives et négatives de la densité d'états représentent les états de spin-majoritaires et spin-minoritaires, respectivement.

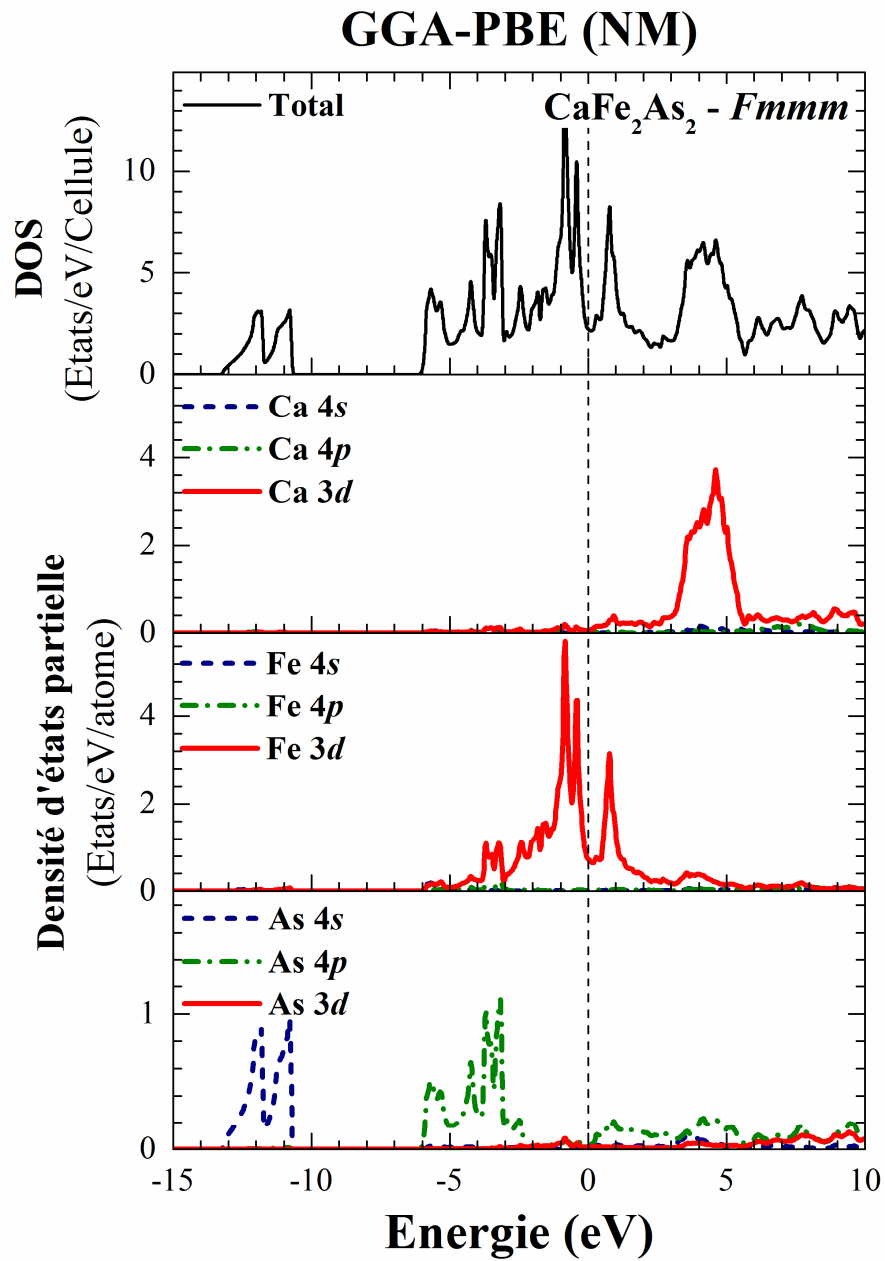


Fig. III.22: La densité d'états totale et partielle de l'alliage CaFe₂As₂ calculée dans la phase orthorhombique NM en utilisant GGA. La ligne verticale (trait tiré) montre le niveau de l'énergie de Fermi.

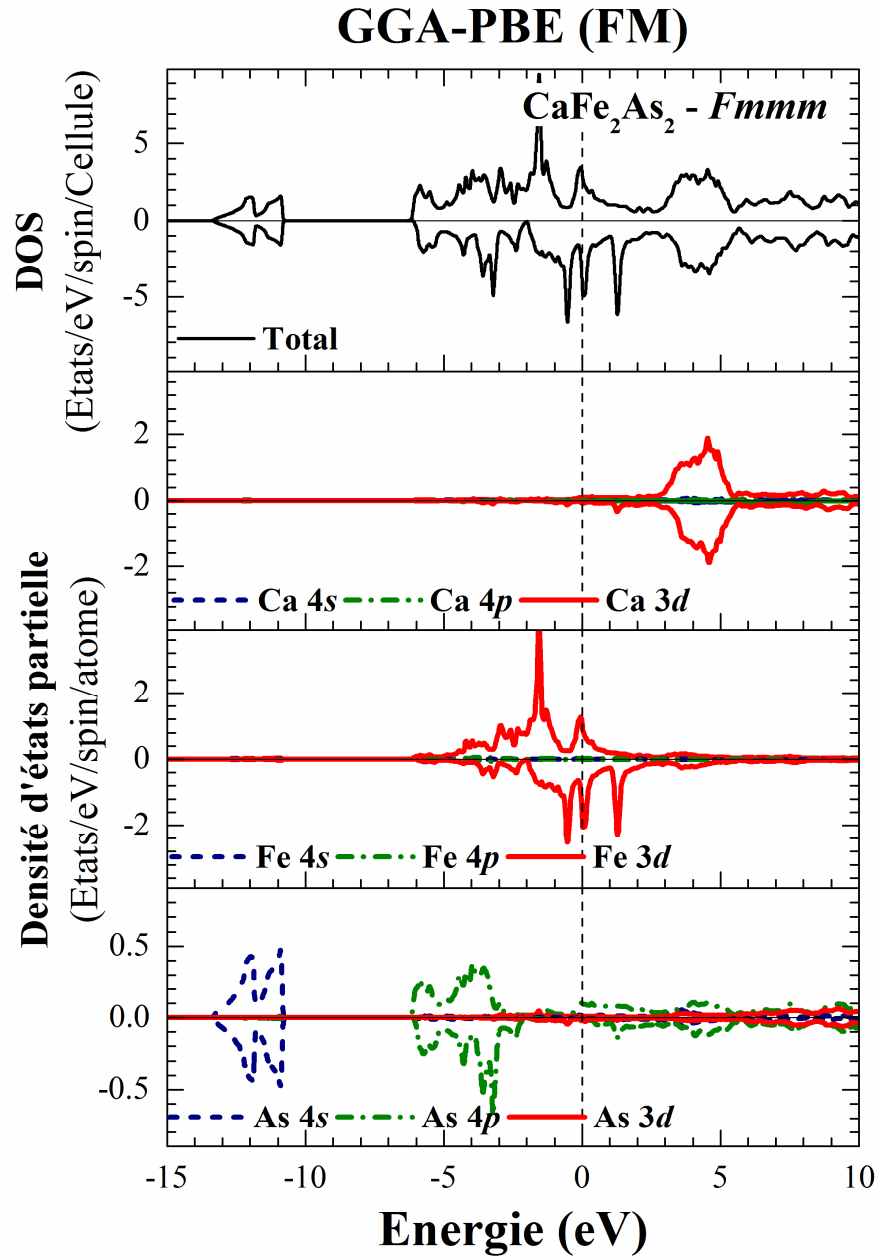


Fig. III.23: La densité d'états totale et partielle de l'alliage CaFe₂As₂ calculée dans la phase orthorhombique FM en utilisant GGA. La ligne verticale (trait tiré) montre le niveau de l'énergie de Fermi. Les valeurs positives et négatives de la densité d'états représentent les états de spin-majoritaires et spin-minoritaires, respectivement.

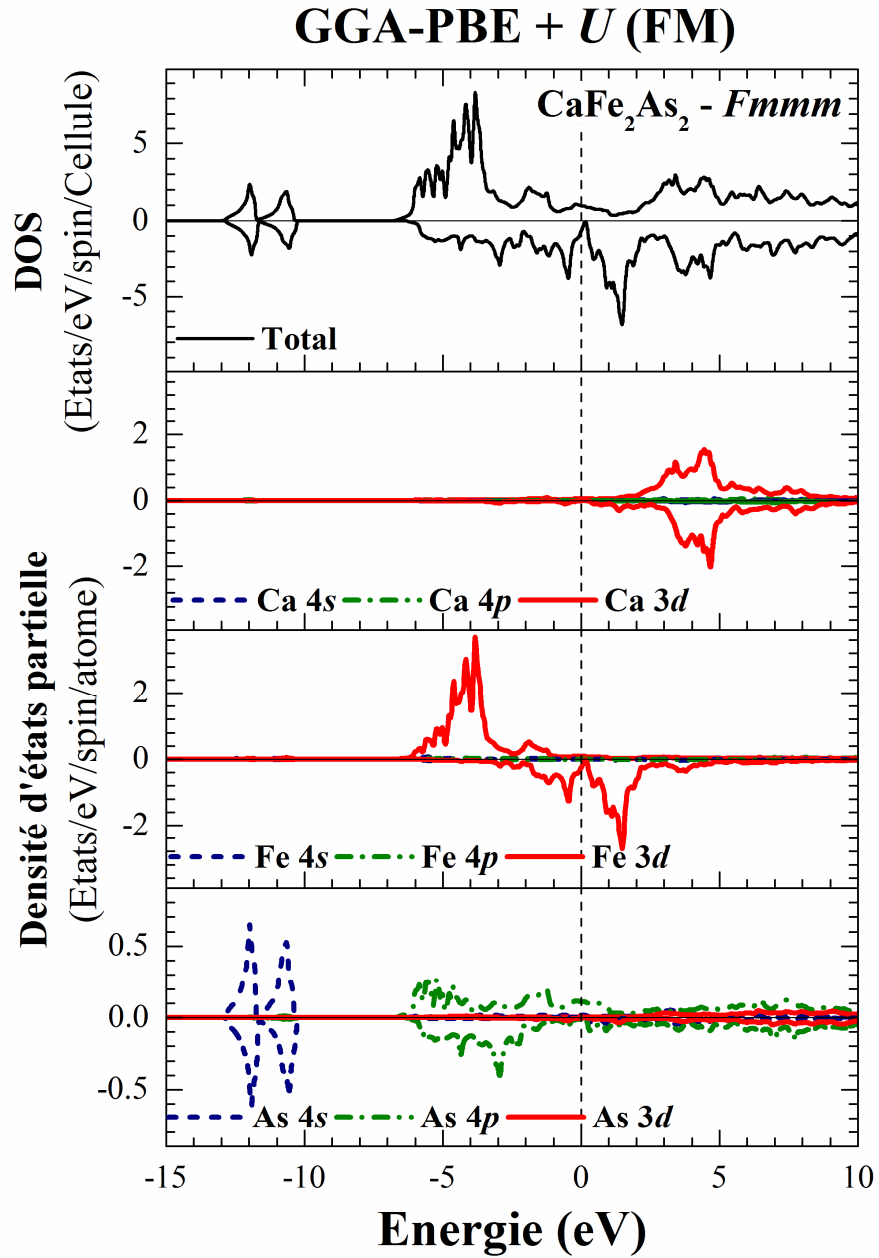


Fig. III.24: La densité d'états totale et partielle de l'alliage CaFe₂As₂ calculée dans la phase orthorhombique FM en utilisant GGA + U . La ligne verticale (trait tiré) montre le niveau de l'énergie de Fermi. Les valeurs positives et négatives de la densité d'états représentent les états de spin-majoritaires et spin-minoritaires, respectivement.

Conclusion générale

Dans le cadre de cette thèse, à l'aide des calculs de premiers-principes et en utilisant la méthode des ondes planes linéairement augmentées et à potentiel total (FP-LAPW), nous avons présenté une étude sur la stabilité structurale et magnétique du composé FeAs_2 et de l'alliage CaFe_2As_2 dans plusieurs phases et différentes configurations magnétiques.

Dans la première partie de cette étude, nous avons étudié les propriétés structurales, électroniques et magnétiques de l'état fondamental du composé FeAs_2 dans les deux phases marcasite ($Pn\bar{m}$) et CuAl_2 ($I4/m\bar{c}m$) en utilisant différentes configurations magnétiques et en adoptant l'approximation GGA. Nous avons trouvé que le composé FeAs_2 préfère la phase marcasite ($Pn\bar{m}$) dans la configuration de l'état fondamental NM.

En outre, sous pression le composé FeAs_2 subit une transition de phase de la phase marcasite ($Pn\bar{m}$) NM à 12 GPa vers la phase marcasite ($Pn\bar{m}$) AFM. À une pression plus élevée de 63 GPa, la phase marcasite ($Pn\bar{m}$) AFM subit une autre transition de phase vers la phase CuAl_2 ($I4/m\bar{c}m$) AFM1. La transition de phase induite par la pression observée est également accompagnée d'une transition de la phase marcasite ($Pn\bar{m}$) semi-conductrice vers la phase CuAl_2 ($I4/m\bar{c}m$) métallique.

La densité d'états totale et partielle calculée dans les configurations FM, NM et AFM confirme en outre la nature semi-conductrice et métallique du composé FeAs_2 dans les différentes phases. Pour les différentes phases et configurations magnétiques considérées, nous avons constaté une contribution marginale des états As $4s$ et $3d$ ainsi que des états Fe $4s$ et $4p$ proches du niveau de Fermi. Cependant, les états Fe $3d$ ont une contribution dominante dans les deux directions de spin majoritaire et minoritaire autour du niveau de Fermi.

Dans la deuxième partie de cette étude, nous avons étudié la structure électronique non-magnétique (NM) et ferromagnétique (FM) de l'alliage CaFe_2As_2 en utilisant les deux types d'approximations GGA et GGA + U dans les deux phases cristallines, orthorhombique ($Fm\bar{m}m$) et tétragonale ($I4/m\bar{m}m$).

Pour les deux phases tétragonale et orthorhombique, la différence d'énergie entre les états FM et NM étudiée en utilisant GGA a été trouvée très faible. En utilisant GGA + U , l'état FM a été décrit avec des paramètres structuraux plus larges ainsi qu'avec une différence d'énergie entre les états FM et NM plus large que celle obtenue par GGA.

Le calcul des structures de bandes et des densités d'états a montré que l'alliage CaFe_2As_2 dans les

deux phases tétragonale et orthorhombique est un métal dans tous les états ferromagnétique et non-magnétique, dans lesquels les états Fe $3d$ sont localisés autour du niveau de Fermi.

Les densités d'états totale et partielle sont caractérisées aussi par un pic aigu proche du niveau de Fermi et qui est dominé par les états Fe $3d$. La contribution de l'atome Ca est négligeable autour du niveau de Fermi.

A travers le calcul de la densité d'états partielle, nous avons montré que la contribution dominante au niveau de Fermi provient des états $3d$ de Fe. En utilisant GGA, les états Fe $3d$ dans les deux configurations de spin majoritaire et minoritaire sont localisés autour du niveau de Fermi. En utilisant la GGA+ U , les états Fe $3d$ de spin majoritaires se situent en-dessous du niveau de Fermi causant une hybridation plus importante avec les états As $4p$ contrairement à l'approche GGA. Par contre, les états Fe $3d$ de spin minoritaires sont localisés autour du niveau de Fermi.

L'introduction du paramètre Hubbard U a fournit une meilleure description des propriétés structurales et électroniques de l'alliage CaFe_2As_2 . Les résultats obtenus par GGA + U ont montré une différence remarquable non seulement des propriétés structurales, mais aussi des propriétés électroniques et magnétiques de l'alliage CaFe_2As_2 relativement à l'approche GGA.

Notre travail reste une contribution en comparaison avec ce qui peut réellement être accompli expérimentalement. Une perspective intéressante sera d'aborder l'étude du magnétisme dans les deux alliages SrFe_2As_2 et BaFe_2As_2 .

Les références bibliographiques

- [1] W. Meissner and R. Ochsenfeld, "Ein neuer effekt bei eintritt der supraleitfähigkeit," *Naturwissenschaften*, vol. 21, pp. 787-788, 1933.
- [2] H. Kamerlingh Onnes, "The resistance of pure mercury at helium temperatures," *Commun. Phys. Lab. Univ. Leiden, b*, vol. 120, 1911.
- [3] F. London and H. London, "The electromagnetic equations of the supraconductor," *Proc. R. Soc. Lond. A*, vol. 149, pp. 71-88, 1935.
- [4] V. Ginzburg, "On the theory of superconductivity," *Zh. eksper. teor. Fiz.*, vol. 20, pp. 1064-1082, 1950.
- [5] J. Bardeen, "J. Bardeen, LN Cooper, and JR Schrieffer, Phys. Rev. 108, 1175 (1957)," *Phys. Rev.*, vol. 108, p. 1175, 1957.
- [6] L. P. Gor'kov, "Microscopic derivation of the Ginzburg-Landau equations in the theory of superconductivity," *Sov. Phys. JETP*, vol. 9, pp. 1364-1367, 1959.
- [7] B. S. Schlessinger and J. H. Schlessinger, *Who's Who of Nobel Prize winners, 1901-1990*: Oryx Press, 1991.
- [8] J. G. Bednorz and K. A. Müller, "Possible highT_c superconductivity in the Ba– La– Cu– O system," *Zeitschrift für Physik B Condensed Matter*, vol. 64, pp. 189-193, 1986.
- [9] J. Nagamatsu, "J. Nagamatsu, N. Nakagawa, T. Muranaka, Y. Zenitani, and J. Akimitsu, Nature (London) 410, 63 (2001)," *Nature (London)*, vol. 410, p. 63, 2001.
- [10] Y. Kamihara, T. Watanabe, M. Hirano, and H. Hosono, "Iron-Based Layered Superconductor La[O_{1-x} F_x]FeAs (x= 0.05-0.12) with T_c= 26 K," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 130, pp. 3296-3297, 2008.
- [11] Z.-A. Ren, W. Lu, J. Yang, W. Yi, X.-L. Shen, G.-C. Che, X.-L. Dong, L.-L. Sun, F. Zhou, and Z.-X. Zhao, "Condensed Matter: Electronic structure, electrical, magnetic, and optical properties: Superconductivity at 55 K in Iron-Based F-Doped Layered Quaternary Compound Sm[O_{1-x}F_x]FeAs," *Chinese Physics Letters*, vol. 25, pp. 2215-2216, 2008.
- [12] C. Wang, L. Li, S. Chi, Z. Zhu, Z. Ren, Y. Li, Y. Wang, X. Lin, Y. Luo, and S. Jiang, "Thorium-doping-induced superconductivity up to 56 K in Gd_{1-x}Th_xFeAsO," *EPL (Europhysics Letters)*, vol. 83, p. 67006, 2008.
- [13] R. Mittal, Y. Su, S. Rols, M. Tegel, S. Chaplot, H. Schober, T. Chatterji, D. Johrendt, and T. Brueckel, "Phonon dynamics in Sr_{0.6}K_{0.4}Fe₂As₂ and Ca_{0.6}Na_{0.4}Fe₂As₂ from neutron scattering and lattice-dynamical calculations," *Physical Review B*, vol. 78, p. 224518, 2008.

- [14] O. Sebaa, Y. Zaoui, K. Obodo, H. Bendaoud, L. Beldi, and B. Bouhafs, "First-principle calculations of the structure and magnetic phases of FeAs₂ compound under pressure," *Spin*, vol. 8, p. 1850016, 2018.
- [15] O. Sebaa, Y. Zaoui, K. O. Obodo, L. Beldi, and B. Bouhafs, "First-Principle Studies of Ferrimagnetic Double Perovskite Ca₂FeMoO₆ Compound," *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, 2019/03/12 2019.
- [16] A. Djefal, S. Amari, K. Obodo, L. Beldi, H. Bendaoud, and B. Bouhafs, "First-principles prediction of insulating antiferromagnet in ordered double-perovskite Ca₂MnMoO₆ compound," *International Journal of Computational Materials Science and Engineering*, vol. 6, p. 1750027, 2017.
- [17] A. Djefal, S. Amari, K. Obodo, L. Beldi, H. Bendaoud, R. Evans, and B. Bouhafs, "Half-metallic ferromagnetism in double perovskite Ca₂CoMoO₆ compound: DFT+ U calculations," *Spin*, vol. 7, p. 1750009, 2017.
- [18] H. Moulkhalwa, Y. Zaoui, K. O. Obodo, A. Belkadi, L. Beldi, and B. Bouhafs, "Half-Metallic and Half-Semiconductor Gaps in Cr-Based Chalcogenides: DFT + U Calculations," *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, June 01 2018.
- [19] L. Seddik, S. Amari, K. Obodo, L. Beldi, H. Faraoun, and B. Bouhafs, "Structural stability, electronic and magnetic properties of (Ni_{1-x} Co_x)₂MnSn quaternary Heusler alloys," *Spin*, vol. 7, p. 1750010, 2018.
- [20] F. Hulliger and E. Mooser, "Semiconductivity in pyrite, marcasite and arsenopyrite phases," *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 26, pp. 429-433, 1965.
- [21] F. Hulliger, "Ueber den Zusammenhang zwischen Magnetismus und elektrischer Leitfähigkeit von Verbindungen mit Uebergangselementen," 1959.
- [22] J. B. Goodenough, "Energy bands in TX₂ compounds with pyrite, marcasite, and arsenopyrite structures," *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 5, pp. 144-152, 1972.
- [23] G. K. Madsen, A. Bentien, S. Johnsen, and B. B. Iversen, "Electronic structure in FeSb₂, FeAs₂ and FeSi," in *Thermoelectrics, 2006. ICT'06. 25th International Conference on*, 2006, pp. 579-581.
- [24] M. Brahmia, B. Bennecer, and A. Hamidani, "Pressure effect on the electronic and optical properties of the FeP₂ and FeAs₂ compounds," *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 74, pp. 1336-1340, 2013.
- [25] M. Brahmia, B. Bennecer, and A. Hamidani, "Electronic and optical properties of the orthorhombic compounds FeX₂ (X= P, As and Sb)," *Materials Science and Engineering: B*, vol. 178, pp. 1249-1256, 2013.

- [26] 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.
- [27] A. Pishtshev and P. Rubin, "FeAs₂ formation and electronic nematic ordering: Analysis in terms of structural transformations," *Physical Review B*, vol. 93, p. 064113, 2016.
- [28] X. Wu, G. Steinle-Neumann, S. Qin, M. Kanzaki, and L. Dubrovinsky, "Pressure-induced phase transitions of AX₂-type iron pnictides: an ab initio study," *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 21, p. 185403, 2009.
- [29] G. Rosenthal, R. Kershaw, and A. Wold, "Single crystal growth of FeAs₂ and FeSb₂," *Materials Research Bulletin*, vol. 7, pp. 479-487, 1972.
- [30] A. K. Fan, G. H. Rosenthal, H. L. McKinzie, and A. Wold, "Preparation and properties of FeAs₂ and FeSb₂," *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 5, pp. 136-143, 1972.
- [31] H. Holseth, A. Kjekshus, and A. F. Andresen, "Compounds with the marcasite type crystal structure," *Acta Chemica Scandinavica*, vol. 22, pp. 3273-3283, 1968.
- [32] A. Kjekshus, T. Rakke, and A. F. Andresen, "Compounds with the marcasite type crystal structure: Structural Data for FeAs₂, FeSe₂, NiAs₂, NiSb₂ and CuSe₂," *Acta Chemica Scandinavica*, vol. 28, pp. 996-998, 1974.
- [33] T. Drapela and A. Beran, "Reflected light examination of Marcasite and löllingite," *Mineralogy and Petrology*, vol. 48, pp. 269-274, 1993.
- [34] N. Takeshita, A. Iyo, S. Ishida, H. Eisaki, and Y. Yoshida, "Electrical resistivity of FeAs, FeAs₂ and Fe₂As at homogeneous high pressures," in *Journal of Physics: Conference Series*, 2017, p. 042024.
- [35] A. Baghdadi and A. Wold, "Preparation and characterization of compounds of the system FeAs₂-xSex," *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 35, pp. 811-815, 1974.
- [36] 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 FeSb₂," *Physical Review B*, vol. 67, p. 155205, 2003.
- [37] H. Holseth and A. Kjekshus, "Compounds with the marcasite type crystal structure," *Acta Chemica Scandinavica*, vol. 23, pp. 3043-3050, 1969.
- [38] A. Lukoyanov, V. Mazurenko, V. Anisimov, M. Sigrist, and T. Rice, "The semiconductor-to-ferromagnetic-metal transition in FeSb₂," *The European Physical Journal B-Condensed Matter and Complex Systems*, vol. 53, pp. 205-207, 2006.

- [39] A. Perucchi, L. Degiorgi, R. Hu, C. Petrovic, and V. Mitrović, "Optical investigation of the metal-insulator transition in FeSb₂," *The European Physical Journal B-Condensed Matter and Complex Systems*, vol. 54, pp. 175-183, 2006.
- [40] X. Wu, M. Kanzaki, S. Qin, G. Steinle-Neumann, and L. Dubrovinsky, "Structural study of FeP₂ at high pressure," *High Pressure Research*, vol. 29, pp. 235-244, 2009.
- [41] J. M. Tomczak, K. Haule, T. Miyake, A. Georges, and G. Kotliar, "Thermopower of correlated semiconductors: Application to FeAs₂ and FeSb₂," *Physical Review B*, vol. 82, p. 085104, 2010.
- [42] N. Ni, S. Nandi, A. Kreyssig, A. Goldman, E. Mun, S. Bud'ko, and P. Canfield, "First-order structural phase transition in CaFe₂As₂," *Physical Review B*, vol. 78, p. 014523, 2008.
- [43] D. Tompsett and G. Lonzarich, "CaFe₂As₂: a springboard to investigating Fe-pnictide superconductivity," *arXiv preprint arXiv:0902.4859*, 2009.
- [44] M. Tomić, R. Valentí, and H. O. Jeschke, "Uniaxial versus hydrostatic pressure-induced phase transitions in CaFe₂As₂ and BaFe₂As₂," *Physical Review B*, vol. 85, p. 094105, 2012.
- [45] E. Kurmaev, J. McLeod, A. Buling, N. Skorikov, A. Moewes, M. Neumann, M. Korotin, Y. A. Izyumov, N. Ni, and P. Canfield, "Contribution of Fe 3d states to the Fermi level of CaFe₂As₂," *Physical Review B*, vol. 80, p. 054508, 2009.
- [46] R. Mittal, L. Pintschovius, D. Lamago, R. Heid, K. P. Bohnen, D. Reznik, S. L. Chaplot, Y. Su, N. Kumar, S. K. Dhar, A. Thamizhavel, and T. Brueckel, "Measurement of Anomalous Phonon Dispersion of CaFe₂As₂ Single Crystals Using Inelastic Neutron Scattering," *Physical Review Letters*, vol. 102, p. 217001, 2009.
- [47] A. Goldman, D. Argyriou, B. Ouladdiaf, T. Chatterji, A. Kreyssig, S. Nandi, N. Ni, S. Bud'ko, P. Canfield, and R. McQueeney, "Lattice and magnetic instabilities in CaFe₂As₂: A single-crystal neutron diffraction study," *Physical Review B*, vol. 78, p. 100506, 2008.
- [48] 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.
- [49] T. Park, E. Park, H. Lee, T. Klimczuk, E. Bauer, F. Ronning, and J. Thompson, "Pressure-induced superconductivity in CaFe₂As₂," *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 20, p. 322204, 2008.

- [50] Y. Wang, Y. Ding, and J. Ni, "First-principles study of pressure effects on CaFe_2As_2 and BaFe_2As_2 ," *Solid State Communications*, vol. 149, pp. 2125-2129, 2009.
- [51] M. Rende, Y. Li, Z. Bai, L. Wang, and L. a. Chen, "First-principles study on the lattice dynamics and thermodynamics properties of CaFe_2As_2 ," *Physica B: Condensed Matter*, vol. 405, pp. 4226-4230, 2010.
- [52] T. Yildirim, "Strong Coupling of the Fe-Spin State and the As-As Hybridization in Iron-Pnictide Superconductors from First-Principle Calculations," *Physical Review Letters*, vol. 102, p. 037003, 2009.
- [53] F. Ronning, T. Klimczuk, E. D. Bauer, H. Volz, and J. D. Thompson, "Synthesis and properties of CaFe_2As_2 single crystals," *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 20, p. 322201, 2008.
- [54] G. Wu, H. Chen, T. Wu, Y. Xie, Y. Yan, R. Liu, X. Wang, J. Ying, and X. Chen, "Different resistivity response to spin-density wave and superconductivity at 20 K in $\text{Ca}_{1-x}\text{Na}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$," *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 20, p. 422201, 2008.
- [55] A. Kreyssig, M. Green, Y. Lee, G. Samolyuk, P. Zajdel, J. Lynn, S. Bud'ko, M. Torikachvili, N. Ni, and S. Nandi, "Pressure-induced volume-collapsed tetragonal phase of CaFe_2As_2 as seen via neutron scattering," *Physical Review B*, vol. 78, p. 184517, 2008.
- [56] 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 $\text{Ba}_2\text{Fe}_2\text{As}_2$ with Sn incorporated from the growth flux," *Physical Review B*, vol. 79, p. 064504, 2009.
- [57] 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.
- [58] M. S. Torikachvili, S. L. Bud'ko, N. Ni, and P. C. Canfield, "Pressure induced superconductivity in CaFe_2As_2 ," *Physical Review Letters*, vol. 101, p. 057006, 2008.
- [59] A. S. Sefat, R. Jin, M. A. McGuire, B. C. Sales, D. J. Singh, and D. Mandrus, "Superconductivity at 22 K in Co-doped BaFe_2As_2 crystals," *Physical Review Letters*, vol. 101, p. 117004, 2008.
- [60] K. Sasmal, B. Lv, B. Lorenz, A. M. Guloy, F. Chen, Y.-Y. Xue, and C.-W. Chu, "Superconducting Fe-based compounds $(\text{A}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{Fe}_2\text{As}_2$ with $\text{A} = \text{K}$ and Cs with transition temperatures up to 37 K," *Physical Review Letters*, vol. 101, p. 107007, 2008.

- [61] H. S. Jeevan, Z. Hossain, D. Kasinathan, H. Rosner, C. Geibel, and P. Gegenwart, "High temperature superconductivity in $\text{Eu}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{Fe}_2\text{As}_2$," *Physical Review B*, vol. 78, p. 092406, 2008.
- [62] G. Li, W. Z. Hu, J. Dong, Z. Li, P. Zheng, G. F. Chen, J. L. Luo, and N. L. Wang, "Probing the Superconducting Energy Gap from Infrared Spectroscopy on a $\text{Ba}_{0.6}\text{K}_{0.4}\text{Fe}_2\text{As}_2$ Single Crystal with $T_c=37\text{K}$," *Physical Review Letters*, vol. 101, p. 107004, 2008.
- [63] S. H. Baek, N. J. Curro, T. Klimczuk, E. D. Bauer, F. Ronning, and J. D. Thompson, "First-order magnetic transition in single-crystalline CaFe_2As_2 detected by ^{75}As nuclear magnetic resonance," *Physical Review B*, vol. 79, p. 052504, 2009.
- [64] 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 SrFe_2As_2 and BaFe_2As_2 at high pressures," *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 21, p. 012208, 2009.
- [65] R. Mittal, L. Pintschovius, D. Lamago, R. Heid, K. Bohnen, D. Reznik, S. Chaplot, Y. Su, N. Kumar, and S. Dhar, "Anomalous phonons in CaFe_2As_2 explored by inelastic neutron scattering," in *Journal of Physics: Conference Series*, 2010, p. 012008.
- [66] W. Ji, X.-W. Yan, and Z.-Y. Lu, "Pressure-and temperature-induced structural phase transitions of CaFe_2As_2 and BaFe_2As_2 studied in the Hund's rule correlation picture," *Physical Review B*, vol. 83, p. 132504, 2011.
- [67] N. Colonna, G. Profeta, A. Continenza, and S. Massidda, "Structural and magnetic properties of CaFe_2As_2 and BaFe_2As_2 from first-principles density functional theory," *Physical Review B*, vol. 83, p. 094529, 2011.
- [68] M. Widom and K. Quader, "First-principles study of CaFe_2As_2 under pressure," *Physical Review B*, vol. 88, p. 045117, 2013.
- [69] O. K. Andersen and L. Boeri, "On the multi-orbital band structure and itinerant magnetism of iron-based superconductors," *Annalen der Physik*, vol. 523, pp. 8-50, 2011.
- [70] J. Diehl, S. Backes, D. Guterding, H. O. Jeschke, and R. Valentí, "Correlation effects in the tetragonal and collapsed-tetragonal phase of CaFe_2As_2 ," *Physical Review B*, vol. 90, p. 085110, 2014.
- [71] Y.-Z. Zhang, H. C. Kandpal, I. Opahle, H. O. Jeschke, and R. Valentí, "Microscopic origin of pressure-induced phase transitions in the iron pnictide superconductors $\text{A Fe}_2\text{As}_2$: An ab initio molecular dynamics study," *Physical Review B*, vol. 80, p. 094530, 2009.

- [72] C. Liu, T. Kondo, N. Ni, A. D. Palczewski, A. Bostwick, G. D. Samolyuk, R. Khasanov, M. Shi, E. Rotenberg, S. L. Bud'ko, P. C. Canfield, and A. Kaminski, "Three- to Two-Dimensional Transition of the Electronic Structure in CaFe_2As_2 : A Parent Compound for an Iron Arsenic High-Temperature Superconductor," *Physical Review Letters*, vol. 102, p. 167004, 2009.
- [73] M. Poirier, M. Bilodeau, S. Lefebvre, A. B. Karki, and R. Jin, "Ultrasonic and microwave investigation of the structural and magnetic transitions in CaFe_2As_2 and BaFe_2As_2 single crystals," *Physical Review B*, vol. 89, p. 155129, 2014.
- [74] K. Y. Choi, D. Wulferding, P. Lemmens, N. Ni, S. L. Bud'ko, and P. C. Canfield, "Lattice and electronic anomalies of CaFe_2As_2 studied by Raman spectroscopy," *Physical Review B*, vol. 78, p. 212503, 2008.
- [75] G. Adhikary, D. Biswas, N. Sahadev, R. Bindu, N. Kumar, S. Dhar, A. Thamizhavel, and K. Maiti, "Complex temperature evolution of the electronic structure of CaFe_2As_2 ," *Journal of Applied Physics*, vol. 115, p. 123901, 2014.
- [76] A. P. Dioguardi, J. Crocker, A. C. Shockley, N. apRoberts-Warren, C. Lin, K. R. Shirer, D. Nisson, A. Lodhia, P. Klavins, and N. J. Curro, "Angular dependent ^{75}As NMR study of the electric field gradient in CaFe_2As_2 ," *Superconductor Science and Technology*, vol. 26, p. 025012, 2013.
- [77] L. Ortenzi, H. Gretarsson, S. Kasahara, Y. Matsuda, T. Shibauchi, K. D. Finkelstein, W. Wu, S. R. Julian, Y.-J. Kim, I. I. Mazin, and L. Boeri, "Structural Origin of the Anomalous Temperature Dependence of the Local Magnetic Moments in the CaFe_2As_2 Family of Materials," *Physical Review Letters*, vol. 114, p. 047001, 2015.
- [78] S. N. Mishra, S. K. Mohanta, S. M. Davane, N. Kumar, and A. Thamizhavel, "Magnetic transition in 122 pnictides XFe_2As_2 ($\text{X}=\text{Ca}, \text{Sr}$) probed by hyperfine interaction of ^{66}Ga ," *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 349, pp. 240-243, 2014.
- [79] A. Goldman, A. Kreyssig, K. Prokeš, D. Pratt, D. Argyriou, J. Lynn, S. Nandi, S. Kimber, Y. Chen, and Y. Lee, "Lattice collapse and quenching of magnetism in CaFe_2As_2 under pressure: A single-crystal neutron and x-ray diffraction investigation," *Physical Review B*, vol. 79, p. 024513, 2009.
- [80] S. H. Baek, H. Lee, S. E. Brown, N. J. Curro, E. D. Bauer, F. Ronning, T. Park, and J. D. Thompson, "NMR Investigation of Superconductivity and Antiferromagnetism in CaFe_2As_2 under Pressure," *Physical Review Letters*, vol. 102, p. 227601, 2009.
- [81] D.-x. Yao, "Iron-based superconductors: A new family to find the origin of high T_c superconductivity," *Frontiers of Physics*, vol. 6, pp. 344-346, 2011.

- [82] X. Wu, S. Qin, Y. Liang, C. Le, H. Fan, and J. Hu, "CaFeAs₂: A staggered intercalation of quantum spin Hall and high-temperature superconductivity," *Physical Review B*, vol. 91, p. 081111, 2015.
- [83] P. Canfield, S. Bud'ko, N. Ni, A. Kreyssig, A. Goldman, R. McQueeney, M. Torikachvili, D. Argyriou, G. Luke, and W. Yu, "Structural, magnetic and superconducting phase transitions in CaFe₂As₂ under ambient and applied pressure," *Physica C: Superconductivity*, vol. 469, pp. 404-412, 2009.
- [84] H. Nakamura, N. Hayashi, N. Nakai, and M. Machida, "First-Principle Electronic Structure Calculations for Iron-Based Superconductors: An LSDA+ U Study," *Journal of the Physical Society of Japan*, vol. 77, pp. 153-154, 2008.
- [85] M. Born and R. Oppenheimer, "Zur Quantentheorie der Molekeln," *Annalen der Physik*, vol. 389, pp. 457-484, 1927.
- [86] P. Hohenberg and W. Kohn, "Inhomogeneous Electron Gas," *Physical Review*, vol. 136, pp. B864-B871, 1964.
- [87] W. Kohn and L. J. Sham, "Self-consistent equations including exchange and correlation effects," *Physical Review*, vol. 140, p. A1133, 1965.
- [88] E. Wigner, "On the Interaction of Electrons in Metals," *Physical Review*, vol. 46, pp. 1002-1011, 1934.
- [89] D. M. Ceperley and B. J. Alder, "Ground State of the Electron Gas by a Stochastic Method," *Physical Review Letters*, vol. 45, pp. 566-569, 1980.
- [90] J. P. Perdew and A. Zunger, "Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems," *Physical Review B*, vol. 23, pp. 5048-5079, 1981.
- [91] L. Hedin and B. I. Lundqvist, "Explicit local exchange-correlation potentials," *Journal of Physics C: Solid State Physics*, vol. 4, p. 2064, 1971.
- [92] 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.
- [93] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, "Generalized Gradient Approximation Made Simple," *Physical Review Letters*, vol. 77, pp. 3865-3868, 1996.
- [94] J. P. Perdew and W. Yue, "Accurate and simple density functional for the electronic exchange energy: Generalized gradient approximation," *Physical Review B*, vol. 33, pp. 8800-8802, 1986.

- [95] 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.
- [96] S. Dudarev, G. Botton, S. Savrasov, C. Humphreys, and A. Sutton, "Electron-energy-loss spectra and the structural stability of nickel oxide: An LSDA+ U study," *Physical Review B*, vol. 57, p. 1505, 1998.
- [97] 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.
- [98] 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.
- [99] M. T. Czyżyk and G. A. Sawatzky, "Local-density functional and on-site correlations: The electronic structure of La₂CuO₄ and LaCuO₃," *Physical Review B*, vol. 49, pp. 14211-14228, 1994.
- [100] A. G. Petukhov, I. I. Mazin, L. Chioncel, and A. I. Lichtenstein, "Correlated metals and the LDA+U method," *Physical Review B*, vol. 67, p. 153106, 2003.
- [101] P. Novák, F. Boucher, P. Gressier, P. Blaha, and K. Schwarz, "Electronic structure of the mixed valence system YM₂BaNiO₅ (M=Ca, Sr)," *Physical Review B*, vol. 63, p. 235114, 2001.
- [102] E. Wimmer, H. Krakauer, M. Weinert, and A. J. Freeman, "Full-potential self-consistent linearized-augmented-plane-wave method for calculating the electronic structure of molecules and surfaces: O₂ molecule," *Physical Review B*, vol. 24, pp. 864-875, 1981.
- [103] D. Vanderbilt, "Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism," *Physical Review B*, vol. 41, pp. 7892-7895, 1990.
- [104] J. Slater, "Energy band calculations by the augmented plane wave method," *Advances in quantum chemistry*, vol. 1, p. 35, 1964.
- [105] J. Slater, "Wave functions in a periodic potential," *Physical Review*, vol. 51, p. 846, 1937.
- [106] O. K. Andersen, "Linear methods in band theory," *Physical Review B*, vol. 12, pp. 3060-3083, 1975.
- [107] D. Koelling and G. Arbmán, "Use of energy derivative of the radial solution in an augmented plane wave method: application to copper," *Journal of Physics F: Metal Physics*, vol. 5, p. 2041, 1975.
- [108] T. Takeda and J. Kubler, "Linear augmented plane wave method for self-consistent calculations," *Journal of Physics F: Metal Physics*, vol. 9, p. 661, 1979.

- [109] D. J. Singh, "Adequacy of the local-spin-density approximation for Gd," *Physical Review B*, vol. 44, pp. 7451-7454, 1991.
- [110] S. Goedecker and K. Maschke, "Alternative approach to separable first-principles pseudopotentials," *Physical Review B*, vol. 42, pp. 8858-8863, 1990.
- [111] D. J. Singh, K. Schwarz, and P. Blaha, "Electric-field gradients in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$: Discrepancy between experimental and local-density-approximation charge distributions," *Physical Review B*, vol. 46, pp. 5849-5852, 1992.
- [112] 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.
- [113] G. K. H. Madsen, P. Blaha, K. Schwarz, E. Sjöstedt, and L. Nordström, "Efficient linearization of the augmented plane-wave method," *Physical Review B*, vol. 64, p. 195134, 2001.
- [114] D. R. Hamann, "Semiconductor Charge Densities with Hard-Core and Soft-Core Pseudopotentials," *Physical Review Letters*, vol. 42, pp. 662-665, 1979.
- [115] P. Blaha and K. Schwarz, "Electron densities and chemical bonding in TiC, TiN, and TiO derived from energy band calculations," *International Journal of Quantum Chemistry*, vol. 23, pp. 1535-1552, 1983.
- [116] A. WIEN, "Improving the efficiency of FP-LAPW calculations. M. Petersen, F. Wagner, L. Hufnagel, M. Scheffler, P. Blaha, K. Schwarz."
- [117] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, R. Laskowski, F. Tran, and L. D. Marks, *WIEN2k, An Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties* (Karlheinz Schwarz, Techn. Universität Wien, Austria), 2018.
- [118] 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.
- [119] K. Schwarz, P. Blaha, and S. Trickey, "Electronic structure of solids with WIEN2k," *Molecular Physics*, vol. 108, pp. 3147-3166, 2010.
- [120] K. Schwarz and P. Blaha, "Solid state calculations using WIEN2k," *Computational Materials Science*, vol. 28, pp. 259-273, 2003.
- [121] J. P. Perdew, K. Burke, and Y. Wang, "Generalized gradient approximation for the exchange-correlation hole of a many-electron system," *Physical Review B*, vol. 54, pp. 16533-16539, 1996.
- [122] H. J. Monkhorst and J. D. Pack, "Special points for Brillouin-zone integrations," *Physical Review B*, vol. 13, pp. 5188-5192, 1976.

- [123] V. Anisimov, D. M. Korotin, M. Korotin, A. Kozhevnikov, J. Kuneš, A. Shorikov, S. Skornyakov, and S. Streltsov, "Coulomb repulsion and correlation strength in LaFeAsO from density functional and dynamical mean-field theories," *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 21, p. 075602, 2009.
- [124] P. E. Blöchl, O. Jepsen, and O. K. Andersen, "Improved tetrahedron method for Brillouin-zone integrations," *Physical Review B*, vol. 49, p. 16223, 1994.
- [125] 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.
- [126] H. Jansen and A. Freeman, "Total-energy full-potential linearized augmented-plane-wave method for bulk solids: Electronic and structural properties of tungsten," *Physical Review B*, vol. 30, p. 561, 1984.
- [127] M. Respaud and J. Carrey, "Cours de Nanomagnétisme et Spintronique," ed: Institut National des Sciences Appliquées de Toulouse, 2009.
- [128] I. R. Shein and A. L. Ivanovskii, "Electronic structure of new oxygen-free 38-K superconductor $Ba_{1-x}K_xFe_2As_2$ in comparison with $BaFe_2As_2$ from the first principles.," *JETP letters*, vol. 88, pp. 107-110, 2008.