

# Université Kasdi Merbah de Ouargla

Faculté des Sciences et Technologie et des Sciences de la Matière

Département Sciences de Matière



Numéro d'ordre:

Numéro de série:

## MEMOIR DE MAGISTER

### En Physique des matériaux

Présenté par

Mme: BOUAZZA née

HASSAINE Imen

### CALCULS AB-INITIO DES STRUCTURES ATOMIQUE ET ELECTRONIQUES DES SUPRACONDUCTEURS

NOUVEAU TYPE

(CONTENANT LE FER)

Soutenu le : 23/05/2012

Devant le jury

Pr : T.MEFTAH	Président	Université de Ouargla
Dr: A.OUAHAB	Rapporteur	Professeur Université de Ouargla
Dr: A.BOUKRAA	Examineur	MCA Université de Ouargla
Dr: B.DAOUDI	Examineur	Professeur Université de Ouargla

Année Universitaire : 2011/2012

*Je dédie ce modeste travail :*

*A mes parents*

*A mon époux : BOUAZZA. Abdelkouddous*

*A mes enfants : Alez, Belkiss et tassnim*

*et*

*A mes frères et mes soeurs*

*A tous ceux qui m'ont aidé de pres ou de loin*

## **Remerciements**

***Un très grand merci au bon DIEU qui est toujours présent avec  
Moi dans le bonheur et dans le pire.***

*Le travail que j'ai l'honneur de vous présenter, a été réalisé dans le Laboratoire de Développement des Energies Nouvelles et Renouvelables dans les Zones Arides et Sahariennes (LENREZA) de l'Université Kasdi Merbah de Ouargla.*

*Je remercie d'abord Dr.A.Ouahab Maître de Conférences à l'université de Ouargla d'avoir proposé, dirigé et suivi au cours de ce travail, et pour m'avoir fait bénéficier de ces compétences scientifiques, et sa constante disponibilité.*

*Également étendre mes remerciements à tous mes professeurs à l'Université de Ouargla, en particulier à Monsieur le professeur T. MEFTAH, d'avoir accepté de présider le Jury de cette thèse. Et les professeurs A. BOUKRAA, B.DAWDI de l'Université de Ouargla d'avoir accepté de lire et d'examiner mes travaux dans le cadre du jury de la soutenance.*

*Je tiens vivement à exprimer mes remerciements à mes collègue du laboratoire Mme C .Salima, Melle A.Zahiya, et B.Karima pour leurs soutiens et leurs encouragement.*

*Mes remerciements les plus vifs à toute ma famille, particulièrement un grand merci à : mon père Dr: ABOU-CHEHEB ADIN pour son aide et ses idées pertinente.*

*Enfin Je tiens à remercier tous ceux qui m'ont aidé de près ou de loin.*

Table des matières.....	4
Tableau des abréviations .....	5
Liste des figures.....	6
Liste des tableaux .....	8
Introduction générale.....	9
<b>Références bibliographiques.....</b>	<b>12</b>

## Chapitre I: Les matériaux supraconducteurs

I.1 Introduction.....	13
I.2 Bref Historique .....	13
I.3 La nature physique de la supraconductivité.....	16
I.4 La théorie BCS de la supraconductivité .....	17
I.5 Propriétés physique des supraconducteurs.....	18
I.5.1 une résistance nulle .....	18
I.5.2 un diamagnétisme parfait.....	19
I.6 Les différents types des supraconducteurs .....	20
I.6.1 Le type I .....	20
I.6.2 Le type II .....	21
I.7 Les grandeurs critiques .....	22
I.7.1 La température critique.....	22
I.7.2 Le champ critique .....	22
I.7.3 La densité de courant critique .....	23
I.7.4 La surface critique .....	24
I.8. Les supraconducteurs à haut température .....	25
I.9. Les application des supraconducteurs .....	26
<b>Références bibliographiques.....</b>	<b>28</b>

## Chapitre II: Méthode des calculs ab-initio

II.1 Introduction.....	30
II.2 Fondement de la théorie DFT .....	32
II.3 Les théorèmes de Hohenberg et Kohn .....	33
II.4 Les équations de Kohn et Sham .....	33
II.5 Les différentes approximations.....	37
II .5.1 Approximation locale de la densité .....	37
II .5.2 Approximation du gradient généralisé.....	38
<b>Références bibliographiques.....</b>	<b>40</b>

## **Chapitre III : Etude ab-initio de supraconducteurs BaFe<sub>2</sub>As<sub>2</sub>**

III.1.Introduction.....	42
III.2. Le choix de composé " <i>BaFe<sub>2</sub>As<sub>2</sub></i> ".....	43
III.3.Etude théorique.....	45

### **Partie 1 : Etude du composé BaFe<sub>2</sub>As<sub>2</sub> en phase tétragonale (4I/mmm) Parle code PWSCF et le code WIEN2k**

III.3.1.1 Détails de calcul.....	45
III.3.1.1.A. Optimisation du cut-off.....	46
III.3.1.1.B. Optimisation du nombre de points k.....	49
III.3.1.2 Les propriétés structurales .....	51
III.3.1.2.A.L'optimisation structurale Par le code PWSCF.....	51
III.3.1.2.B.L'optimisation structurale par le code WIEN2k .....	52

### **Partie 2 : Etude de composé BaFe<sub>2</sub>As<sub>2</sub> orthorhombique(Fmmm) par le code PWSCF**

III.3.2.1 Détails de calcul.....	56
III.3.2.2.Les propriétés structurales.....	57
III.3.2.3 Les Propriétés Electroniques.....	59
III.3.2.3 A. La densité de charge.....	59
III.3.2.3 B. La structure des bandes d'énergie.....	62
III.3.2.3 C. La densité d'états (DOS).....	65

### **Partie 3 : Etude de quelques composés issus de substitution dans le BaFe<sub>2</sub>As<sub>2</sub>**

III.3.3.1 Introduction.....	70
III.3.3.2 Les Substitutions étudiées.....	70
III.3.3.2.A Substitution du Baryum par le magnésium dans le BaFe <sub>2</sub> As <sub>2</sub> ..	70
III.3.3.2.B Substitution du l'arsenic par l'azote dans le BaFe <sub>2</sub> As <sub>2</sub> .....	71
III.3.3.3 Propriétés structurales des composés MgFe <sub>2</sub> As <sub>2</sub> et BaFe <sub>2</sub> N <sub>2</sub> .....	71
III.3.3.4 Propriétés électroniques.....	74
III.3.3.4.A.La densité de charge.....	74
III.3.3.4.B.La densité d'état .....	79
<b>Références bibliographiques.....</b>	<b>83</b>
<b>Conclusion générale et perspectives.....</b>	<b>85</b>
Annexe 1.....	89

## Tableau des abréviations

Abréviation	Désignation
*DFT	*Density Functional Theory (théorie de la fonctionnelle de la
*PDF	densité).
*PWSCF	*Perturbation Density Functional Theory (théorie de la fonctionnelle
*HF	de la densité).
*SCF	*Plane Wave Self Consistent Field)
*LDA	*Hartree-Fock
*GGA	*méthode du champ auto cohérent (Self Consistent Field)
*BCS	* Local Density approximation ‘Approximation de la densité locale’
*IRM	*Generalized gradient approximation ‘Approximation du gradient
*SHTC	généralisé’
*PP-PW	*John Bardeen, Leon Cooper, et Robert Schrieffer.
*FP-LAPW	*Imagerie par Résonance Magnétique.
*APWlo	*Supraconducteurs à Haute Température Critique.
*VC-Relax	*Pseudo Potentiel Plane Wave.
*DOS	*Full Potentiel Approximation Plane Wave.
*PDOS	* Approximation Plane Wave Local
	*Variable cell Relaxation
	*Density Of State
	*Partial Density Of States

## LISTE DES FIGURES

### CHAPITRE I

**Figure (I-1):** Evolution des températures critiques des supraconducteurs.

**Figure (I-2):** Les bandes d'énergie possible d'un métal.

**Figure (I-3):** Les paires de Cooper.

**Figure (I-4):** Evolution des résistances électriques pour un conducteur et supraconducteur en fonction de la température.

**Figure (I-5):** Le comportement de supraconducteur devant le champ magnétique

**Figure (I-6):** Etat de supraconductivité en fonction du champ et de la température pour un supraconducteur de Type I.

**Figure (I-7):** Etat de supraconductivité en fonction du champ et de la température pour un supraconducteur Type II.

**Figure (I-8):**(A) supraconducteur de Type I, (B) supraconducteur de Type II,

**Figure (I-9):** Surfaces critiques des principaux supraconducteurs.

**Figure (I-10):** Les principales applications des supraconducteurs.

### CHAPITRE III

**Figure(II-1) :** Schéma décrivant le processus itératif pour la résolution des équations de Kohn-Sham.

**Figure(II-2):** Développement d'utilisation de la DFT

### CHAPITRE III

**Figure (III-1):** Evolution de l'énergie totale en fonction de l'énergie de coupure cut-off, pour le composé BaFe<sub>2</sub>As<sub>2</sub> (4I/mmm) par le code PWSCF.

**Figure (III-2):** Evolution de l'énergie total en fonction de l'énergie de coupure cut-off pour le composé BaFe<sub>2</sub>As<sub>2</sub> (4I/mmm) par le code WIEN2k

**Figure (III-3):** Evaluation de l'énergie totale calculée par le code PWSCF en fonction du nombre de points k pour le composé BaFe<sub>2</sub>As<sub>2</sub> (4I/mmm).

**Figure (III-4):** Evolution de l'énergie totale en fonction du nombres de points k, pour le composé BaFe<sub>2</sub>As<sub>2</sub> (4I/mmm) par le code WIEN2.

**Figure (III-5):** Structure cristalline du BaFe<sub>2</sub>As<sub>2</sub> (4I/mmm) et les positions atomiques dans la maille conventionnelle, obtenu à l'aide de code PWSCF. Les coordonnées sont exprimées en unité réduite  $x/a$ ,  $y/b$ ,  $z/c$ .

**Figure (III-6):** Variation de l'énergie totale en fonction du volume pour le composé BaFe<sub>2</sub>As<sub>2</sub>(4I/mmm) obtenue par de code WIEN2k

**Figure (III-7):** Variation de l'énergie totale en fonction du rapport  $c/a$  obtenue parle code WIEN2k.

**Figure (III-8):** Structure cristalline du BaFe<sub>2</sub>As<sub>2</sub> (Fmmm) et les positions atomique

**Figure (III-10):** Contours d'égalité de densité de charge des plans (100) et (001) du composé  $BaFe_2As_2$  pour la phase tétragonale ( $4I/mmm$ ) obtenus par le code PWSCF du pseudo-potential.

**Figure (III-11):** Profils de la densité de charge de valence du composé  $BaFe_2As_2$  de la phase orthorhombique le long de l'axe  $z$  : (A)  $x/a=0.5$ , (B)  $x/a=0.25$ , (C) le long de l'axe  $x$  avec  $z/c=0$ .

**Figure (III-12):** La structure de bande de phase orthorhombique à l'aide de code PWSCF.

**Figure (III-13):** Structure de bande électronique du  $BaFe_2As_2$  en phase tétragonale calculée par la méthode PWSCF.

**Figure (III-14):** Structure de bande électronique du  $BaFe_2As_2$  en phase tétragonale calculée par le code WIEN2.

**Figure (III-15):** Densités d'états totales (DOS) et partielles (PDOS) de la phase orthorhombique de  $BaFe_2As_2$  obtenues par le code PWSCF.

**Figure (III-16):** Densités d'états totales et partielles de la phase tétragonale de  $BaFe_2As_2$  obtenues par le code PWSCF.

**Figure (III-17):** Densités d'états totale et partielles de la phase tétragonale de  $BaFe_2As_2$  obtenues par le code WIEN2k.

**Figure (III-18):** Densités d'états partielles de la phases orthorhombique (A) et tétragonale (B) de  $BaFe_2As_2$  obtenues par le code PWSCF.

**Figure (III-19) :** Structure cristalline du  $MgFe_2As_2$  et les positions atomique dans la maille conventionnelle, obtenu à l'aide de code PWSCF, l'unité de longueur étant le paramètres de maille.

**Figure (III-20) :** Structure cristalline du composé  $MgFe_2As_2$  et les positions atomiques en coordonnées réduites dans la maille conventionnelle obtenu à l'aide du code PWSCF.

**Figure (III-21):** Contours d'égalité de densité de charge des plans (100), (110) et (001) de substitution  $MgFe_2As_2$ , obtenus par le code PWSCF du pseudo-potential.

**Figure (III-22):** Contours d'égalité de densité de charge des plans (100), (110) et (001) de substitution  $BaFe_2N_2$ , obtenus par le code PWSCF du pseudo-potential.

**Figure (III-23):** Profils de la densité de charge de valence du substitution  $BaFe_2N_2$  et  $MgFe_2As_2$ , (A), (B) le long de l'axe  $z$ , avec  $x/a=0.5$ , (C), (D), le long de l'axe  $x$  avec  $z/c=0$ .

**Figure (III-24)** Densité d'états totale et partielle du composé  $MgFe_2As_2$  obtenues par le code PWSCF.

**Figure (III-25):** Densités d'états totale et partielle du composé  $BaFe_2N_2$  obtenues par PWSCF.

**Figure (III-26):** Densités d'états totales (DOS) du composé  $BaFe_2As_2$  et des substitutions  $MgFe_2As_2$  et  $BaFe_2N_2$  obtenues par le code PWSCF.

**Figure (III-27):** Densités d'états partielles des substitutions  $BaFe_2N_2$ (A) et  $MgFe_2As_2$  (B) de la  $BaFe_2As_2$  obtenues par le code PWSCF.



# LISTE DES TABLEAUX

## CHAPITRE I

**Tableau (I-1):** Evénements ayant marqué l'histoire de la supraconductivité [11].

**Tableau (I- 2):** quelques matériaux supraconducteurs et sont température critique

## CHAPITRE II

**Tableau (II-1)** Formalisme mathématique de la fonctionnelle de la densité.

## CHAPITRE III

**Tableau (III-1):** Les valeurs de l'énergie de coupure en fonction d'énergie de système BaFe<sub>2</sub>As<sub>2</sub>(Fmmm) à l'aide de code pseudo potentiel (PWSCF).

**Tableau (III-2):** Les valeurs de l'énergie de système BaFe<sub>2</sub>As<sub>2</sub> (4I/mmm) en fonction d'énergie de coupure (cut-off) à l'aide de code tout électrons (WIEN2k

**Tableau (III-3):** Les valeurs de l'énergie de système BaFe<sub>2</sub>As<sub>2</sub> (4I/mmm) en fonction de nombre de points k à l'aide de code PWSCF.

**Tableau (III-4):** Les valeurs de l'énergie de système BaFe<sub>2</sub>As<sub>2</sub> (4I/mmm) en fonction du nombre de points k à l'aide de code WIEN2k

**Tableau (III-5):** Les résultats d'optimisation structurale (paramètres de maille et les distances entre les atomes) de composé BaFe<sub>2</sub>As<sub>2</sub> (tétraгонаle), obtenus par le code PWSCF et WIEN2K.

**Tableau (III-6):** Les valeurs de l'énergie de système BaFe<sub>2</sub>As<sub>2</sub> (Fmmm) en fonction de distribution des points k à l'aide de code PWSCF

**Tableau (III -7):** Les résultats d'optimisation structurale (paramètres de maille et les distances entre les atomes de composé BaFe<sub>2</sub>As<sub>2</sub> (orthorhombique), obtenu par le code PWSCF.

**Tableau (III -8):** Les résultats du paramètres de maille et les distances entre atomiques dans les composé BaFe<sub>2</sub>As<sub>2</sub> et la substitution MgFe<sub>2</sub>As<sub>2</sub>, obtenus par le code PWSCF.

**Tableau (III-9):** Les résultats du paramètres de maille et les distances entre atomiques dans les composé BaFe<sub>2</sub>As<sub>2</sub> et le substitution BaFe<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, obtenus par le code PWSCF.

## Introduction générale

Jusqu'en 2008, avant la découverte des supraconducteurs pnictures a base de fer par l'équipe du japonais *Hideo Hosono* et *al* à "Tokyo Institute of Technology"[1], la plupart des supraconducteurs à haute température étaient des cuprates semiconducteurs. Ce sont des composés supraconducteurs à haute température basés sur des associations d'atomes de cuivre et d'oxygène avec d'autres éléments. Les plus célèbres sont les LBCO  $T_c \approx 40$  K et les YBCO  $T_c = 92$  K Ils sont découverts par *Johannes Georg Bednorz* et *Karl Alexander Müller* en 1986 [2].

Près de 25 ans après leur découverte, les oxydes de cuivre supraconducteurs à haute température critique sont encore loin d'avoir dévoilé tous leurs mystère. Les récents travaux sur les cuprates au mercure par diffusion inélastique de la lumière sur les électrons supraconducteurs (effet Raman électronique) ont révélé que le paramètre d'ordre des cuprates contrairement à toute attente se situe dans la région de l'espace des phases ou l'énergie de liaisons des paires de Cooper (c'est-à-dire le gap supraconducteur) est la plus faible (les nœuds). L'énergie de liaison des paires n'est donc pas le bon paramètre d'ordre pour décrire la supraconductivité dans les cuprates comme c'était le cas des supraconducteurs classiques. Le paramètre d'ordre des cuprates est localisé, il faut en déterminer à présent l'essence [3].

D'autre part, les nouveaux type des supraconducteurs "à la mode", les pnictides de fer ont été découverts avec non seulement une haute  $T_c$ , mais d'autres propriétés tout aussi étonnantes. Les électrons y ont un comportement très différents des autres supraconducteurs exotiques en même temps au ils sont très proches des cuprates, tant par leur diagramme de phase que par leur structure lamellaires. En raison de leur importance dans plusieurs domaines de technologie ils ouvrent le champ d'une nouvelle physique originale.

Le composé  $BaFe_2As_2$  est un modèle de matériaux supraconducteurs pnictures de fer à haute température critique  $T_c=55$ K est noté "pnictures 122". Il se cristallise dans la structure orthorhombique et dans la structure tétragonale.

L'objectif de ce mémoire est d'aboutir à une meilleure compréhension des propriétés structurales et électroniques des différentes phases du composé  $BaFe_2As_2$ . Ce dernier est l'un des premiers pnictures supraconducteurs à base de fer qui ont des températures critiques également "élevées" [4]. L'étude de ces matériaux est importante du point de vue fondamental et d'applications. Les pnictures de fer sont prometteurs car ils présentent des bonnes propriétés mécaniques et leur supraconductivité résiste aux champs magnétiques et aux courants électriques forts. Surtout, ils ouvrent une nouvelle voie vers la supraconductivité à haute température et un nouveau champ de recherche [5], ainsi pour des nouvelles explications du phénomène de supraconductivité.

D'autre part, ce phénomène depuis sa découverte la première fois en 1911 par le physicien hollandais **Heike Kamerlingh Onnes** de l'université Leiden [6], est passionnant dans tous ses aspects, il a toujours fasciné à la fois les physiciens, pour leurs étonnantes propriétés quantiques, et les industriels, pour leur capacité à conduire l'électricité sans aucun échauffement. Ces deux effets caractérisent ces matériaux tant qu'ils sont dans l'état supraconducteur. Le comportement électrique « non-résistance du courant », et le comportement magnétique « le rejet du champ magnétique », où les champs magnétiques ne peuvent pas pénétrer dans le corps du supraconducteur donnent naissance à des applications non limitées, donc ils sont de bon augure bien pour de nombreuses applications qui dépendent de cette propriété en particulier.

(Bien que les températures critiques sont encore basses ( $T_c=135K$ ) dans le composé Hg-Ba-Ca-Cu-O [3], ils représentent un obstacle à l'utilisation à large échelle). D'autre part, ces matériaux ont plusieurs applications dans des domaines différents dont nous citons: les applications militaires, la santé, on les utilise pour produire les champs magnétiques forts pour l'Imagerie par Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) dans les hôpitaux [1], ainsi que dans les trains à lévitation magnétique, la production, et le stockage de l'énergie électrique...etc.

Dans ce travail nous avons choisi l'un des ces composés, plus spécifiquement le  $BaFe_2As_2$ . Le but de cette étude est de comprendre les propriétés structurales et électroniques de ce composé par des calculs effectués par la méthode «ab initio» [3]

dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) par les deux logiciels PWSCF et WIEN2k.

Le mémoire est divisé aux chapitres suivants:

- ❖ Le premier chapitre est consacré d'abord à un bref historique des supraconducteurs, ensuite à la nature physique du phénomène et présentation des différents types de ces composés et leurs propriétés physique, avec les grandeurs critiques, et en fins à quelques applications. Nous exposerons les premiers résultats expérimentaux et les calculs ab-initio récoltés dans la littérature sur ces composés.
- ❖ Dans le deuxième chapitre nous présentons les fondements théoriques de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) qui est l'une des méthodes ab-initio permettant de prédire les propriétés des matériaux à partir des premiers principes. Il suffit, en effet, de connaître la composition des matériaux pour pouvoir les simuler à partir de la résolution des équations de la mécanique quantique "les équations de Kohn-Sham". Nous montrons les deux approximations connues du potentiel d'échange-corrélation, la densité locale "LDA" et gradient généralisé "GGA". En fin de ce chapitre nous présentons les deux logiciels que nous avons utilisés, à savoir le WIEN2k et le PWSCF.
- ❖ Le troisième chapitre présente les résultats des propriétés structurales et électroniques des composés étudiés et leurs interprétations. Il est subdivisé en trois parties, la première est consacrée à l'étude de comparaison entre les propriétés électroniques calculées par le code WIEN2k et PWSCF. la deuxième partie est l'étude des propriétés de la phase orthorhombique  $BaFe_2As_2$  par le code PWSCF. La troisième partie est constituée d'une étude des propriétés des substitutions  $MgFe_2As_2$  et  $BaFe_2N_2$ .

## Références bibliographies:

- [1] Hidenori Hiramatsu, Takayoshi Katase, Toshio Kamiya, Masahiro Hirano, and Hideo Hosono: Superconductivity in Epitaxial Thin Films of Co-Doped SrFe<sub>2</sub>As<sub>2</sub> with Bilayered FeAs Structures and their Magnetic Anisotropy; Appl. Phys. Express, 1, 101702, (2008).
- [2] Rapport Les Céramiques Industrielles, Etude réalisée par le CARMA, octobre 1999.
- [3] J. Bobroff, La Science au présent, Encyclopaedia Universalis, 2004.
- [4] Charles Q. Choi "Iron Exposed as High-Temperature Superconductor", Scientific American, (2008).
- [5] W. Guyard, M. Le Tacon, M. Cazayous, "Evolution of the gaps through the cuprate phase-diagram", arXiv:0708.3732, Aug. 2008.
- [6] Onnes, H. Kamerlingh, " The Superconductivity of Mercury " Comm. Phys. Lab. Univ. Leiden, Nos. 122 and 124, 1911.

## I.1 Introduction :

Tous les électrotechniciens rêvaient d'un conducteur de courant électrique ne dissipant pas l'énergie. Ce n'est qu'en 1911, pour la première fois, un tel conducteur a vu le jour. Ce conducteur caractérisé par une résistance électrique nulle n'était autre que le mercure. Cette découverte du physicien hollandais **Heike Kamerlingh. Onnes** [1], est survenue juste après sa réussite à atteindre des températures inférieures à 4 Kelvins en liquéfiant de l'hélium, et en décidant de tester différents conducteurs d'électricité à très basse température [2]. Aidé par **G. Holtz**, il s'aperçut que la résistance électrique du mercure est devenue brutalement non mesurable, lorsque la température est inférieure à cette température [3]. Cette température est appelée la température critique. La supraconductivité était découverte. Plus tard, en 1913, **Onnes** eu le Prix Nobel physique pour ses recherches[4]. En 1933 **Meissner et Ochsenfeld** constatent que les supraconducteurs expulsent le champ magnétique [5]. Ce phénomène a été interprété comme une démagnétisation et est aujourd'hui souvent mentionné comme "l'effet Meissner" [6].

## I.2 Bref Historique :

Les recherches sur la supraconductivité se sont poursuivies et de nombreuses théories essayant d'expliquer le phénomènes ont vu le jour. Ce n'est qu'en 1957 qu'une théorie parvint à expliquer le phénomène de manière convaincante: la théorie de **Bardeen, Cooper et Schrieffer** BCS [2].

En 1962 **Josephson** prévoit théoriquement qu'un courant peut circuler à travers un isolant mince séparant deux supraconducteurs, **Josephson** reçoit le Prix Nobel en 1973[7]. En 1986, **Bednorz et Mueller** découvraient des matériaux de structure pérovskite de cuivre (voir annexe1) à base de lanthane  $\text{LaBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  ayant une température critique de 35 K (très haut, à l'époque)[14]. En 1987 il reçoivent le Prix Nobel de physique. Très rapidement en remplaçant le lanthane par de l'yttrium la température critique monte à 92 K dans le  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  [2], dépassant la température de l'azote liquide 77 K. Cette étape est importante car la production de l'azote liquide est bien meilleure marché que celle de l'hélium liquide[8]. Cependant les matériaux dits "YBaCuO" sont des céramiques et ne peuvent être travaillés aisément [9], ce qui

rend difficile le développement des applications utilisant ce supraconducteur. Cette découverte allait susciter de nombreuses recherches fondamentales et un nombre important de nouveaux matériaux ont été découverts poussant

alors la température critique jusqu'à 135 K dans le composé HgBaCaCuO et 160 K sous haute pression 6 GPa. La température critique augmente avec le nombre de plans CuO<sub>2</sub> par cellule jusqu'à n=3.

Ces différentes familles de nouveaux cuprates synthétisés avec l'objectif d'augmenter la température critique sont regroupées sous le nom de composés du type Phase Infinie, (T<sub>c</sub> = 80 K) dans le composé BiSrCaCuO et 120 K dans le composé TlCaBaCuO [10].

Nous pouvons remarquer clairement à partir de la figure (I-1) et le tableau (I-1) qui résume l'évolution de la recherche dans le domaine des supraconducteurs que les recherches ont commencés avec le mercure et elles finissent avec lui.

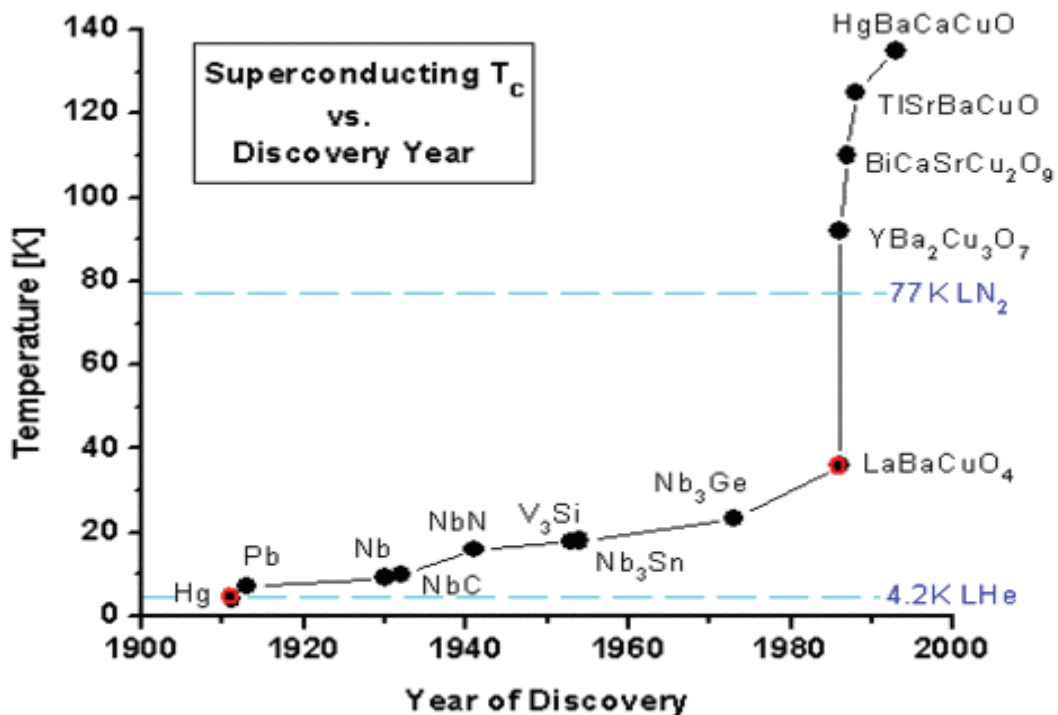


Figure (I-1): Evolution des températures critiques des supraconducteurs.

1908	Liquéfaction de l'hélium par K. Onnes.
1911	1911 Découverte de la supraconductivité par K. Onnes et G. Holst sur un échantillon de mercure dans un bain d'hélium liquide.
1913	Échec du premier aimant supraconducteur.
1933	Mise en évidence du diamagnétisme des supraconducteurs par Meissner et Ochsenfeld
1954	Premier aimant supraconducteur (Nb).
1957	Théorie microscopique de la supraconductivité par Bardeen Cooper et Schrieffer.
1958	Mise au point de conducteurs NbZr et Nb <sub>3</sub> Sn.
1960	Découverte des fortes densités de courant sous induction élevée.
1962	B. Josephson prédit les effets quantiques qui portent son nom (effet Josephson).
1964	Première application significative des supraconducteurs à Argonne.
1965	Premiers cryoalternateurs.
1968	Définition du brin multi-filamentaire par le laboratoire Rutherford.
1974	Mise en service de la chambre à bulle BEBC au CERN.
1982	Premières images IRM, et première application industrielle et commerciale des supraconducteurs.
1983	Mise au point des câbles multi filamentaires supraconducteurs alternatifs par Alcatel Alsthom. Recherche et GEC Alsthom. Premier accélérateur supraconducteur (TEVATRON).
1986	Berdnoz et Muller découvrent la supraconductivité à haute température critique de céramiques à base d'oxyde.
1987	Envolée des températures critiques (YBaCuO, 93 K). Démarrage de TORE SUPRA à Cadarache.
1988	1988 Mise en fonctionnement de T15 (Nb <sub>3</sub> Sn, 6.4 T, 4.5 K).
1993	La découverte du composé Hg-Ba-Ca-Cu-O.

**Tableau (I-1):** Evénements ayant marqué l'histoire de la supraconductivité[11].



### I.3. La nature physique de la supraconductivité :

Au départ, nous allons essayer de comprendre le phénomène de la conductivité électrique. Comme nous le savons, les atomes du cristal (les conducteurs sont en général des solides cristallins) sont constitués d'un noyau et d'électrons. Dans un conducteur, les électrons ne sont pas localisés autour de leurs noyaux, ils sont en fait à peu près libres de circuler dans tout le cristal. Ce sont des électrons de conduction ou électrons libres, qui sont responsables de la bonne conduction d'un conducteur [8].

La mécanique quantique nous dit que les électrons sont des fermions ( $\text{spin} \pm 1/2$ ). Ces derniers sont distribués autour d'un noyau selon des niveaux d'énergie, et qu'ils obéissent au principe d'exclusion de Pauli; « deux électrons de même spin ne peuvent pas occuper le même état ». Donc un état est occupé au maximum par 2 électrons, et dès qu'un atome possède plus de deux électrons, ces derniers se répartissent sur plusieurs niveaux d'énergie.

La gamme d'énergie s'étendant entre le niveau fondamental et le dernier niveau occupé est appelé la bande de valence. Il existe une autre bande d'énergie, c'est la bande de conduction celle dans laquelle on trouve les niveaux d'énergie des électrons libres. Nous allons expliquer ci-dessous à la figure suivante :

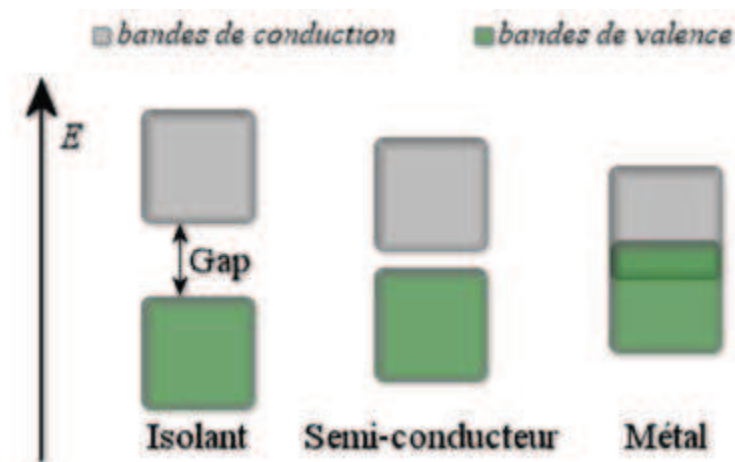


Figure (I-2) : Les bandes d'énergie possible d'un métal.

Dans un conducteur les deux bandes se chevauchent, il y a des électrons qui ont suffisamment d'énergie pour être libres, le matériau est conducteur, mais en même temps,

les électrons rencontrent des obstacles. Les collisions (et également avec les impuretés et les imperfections du réseau) engendrent des petites variations d'énergie qui les 'ralentissent' [12], c'est la résistivité qui caractérise tous les conducteurs standard.

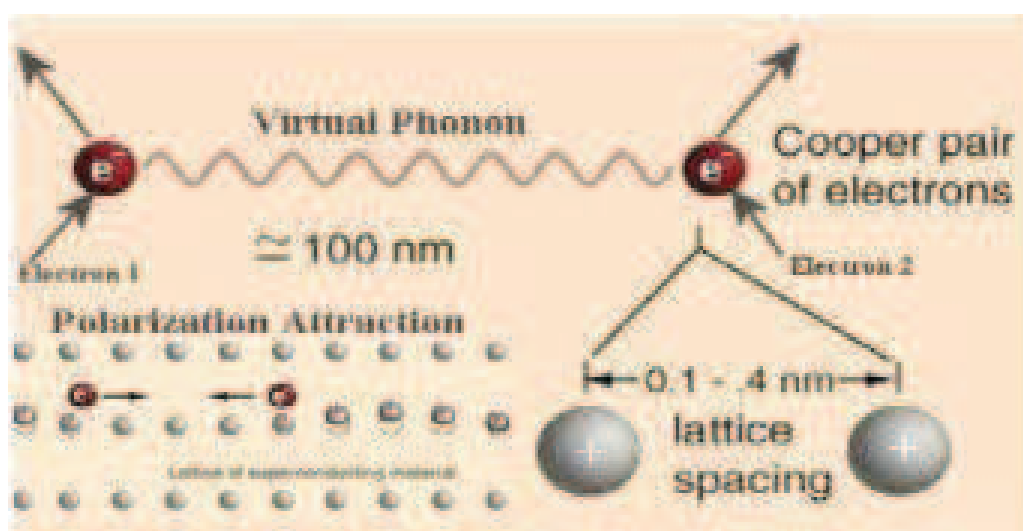
Pour un supraconducteur la situation est différente. Sa structure électronique lui permet de conduire le courant sans dissipation d'énergie, donc sans résistance. Pour bien comprendre ce phénomène jetons un regard sur la théorie BCS en détail.

## **I.4 La théorie BCS de la supraconductivité:**

La théorie BCS, du nom de ses concepteurs, *John Bardeen*, *Leon Cooper*, et *Robert Schrieffer* qui obtinrent le prix Nobel de physique en 1972[3] est basée sur le couplage des électrons d'un métal en paires appelées « les paires de Cooper »[13], sous l'effet d'une interaction attractive entre les électrons. Le problème étant alors d'expliquer cet appariement compte tenu de la répulsion coulombienne [2].

En effet, dans un métal, les électrons interagissent avec le réseau cristallin formé d'ions positifs. Ceux-ci attirent ces particules chargées libres et se déplacent légèrement donnant naissance, aux vibrations cristallines. Le nom attribué à ces vibrations atomiques est phonons [1]. Cette interaction entre les électrons et les phonons est à l'origine de la résistivité et de la supraconductivité. Les deux électrons couplés ne se comportent plus du tout de la même façon qu'un électron isolé. Ils forment un boson de spin entier, et ne répondent donc plus au principe d'exclusion de Pauli qui ne s'applique qu'aux fermions [14]. Ils ne sont donc plus obligés de se répartir sur des niveaux d'énergie différents, mais peuvent au contraire s'agglutiner sur le même niveau d'énergie. D'ailleurs, si l'énergie du matériau est suffisamment basse, toutes les paires de Cooper seront dans le niveau fondamental c'est ce qu'on appelle « **la condensation de Bose – Einstein** » [8].

Il s'agit d'un état particulier de la matière à basse température caractérisé par la possibilité pour les bosons d'occuper en nombre illimité le même état d'énergie le plus bas. Ces paires se déplacent sans rencontrer la moindre résistance ce qui implique la supraconductivité [3]. Le déplacement de ces paires nécessite une énergie cinétique plus petite que le gap énergétique nécessaire pour passer de l'état supraconducteur à l'état normal faute de quoi la paire sera cassée. L'agitation thermique finit par détruire ce fragile équilibre d'où l'effet néfaste de la température.



**Figure (I-3):** Les paires de Cooper.

On peut noter ici que la BCS permet d'expliquer la supraconductivité dans les supraconducteurs de type (I), et n'est pas suffisante pour expliquer la supraconductivité dans des supraconducteurs de type II qu'on va définir dans la page suivante. Donc le sujet reste ouvert.

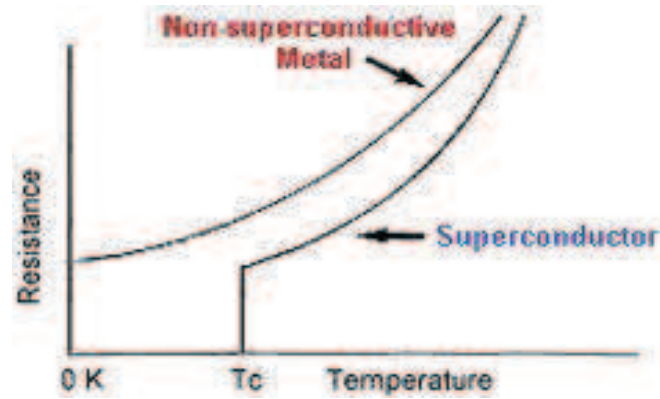
## **I.5. Propriétés physiques des supraconducteurs :**

Un supraconducteur est un matériau [Lorsqu'il est refroidi en dessous d'une température critique  $T_c$ ] dans lequel apparaissent deux propriétés caractéristiques.

### **I.5.1. Une résistance nulle :**

C'est la première propriété et évidemment en courant continu. Cette propriété est à l'origine du mot « supraconducteur », elle est cependant insuffisante pour décrire ces matériaux [15]. On remarque l'absence totale de la résistance électrique

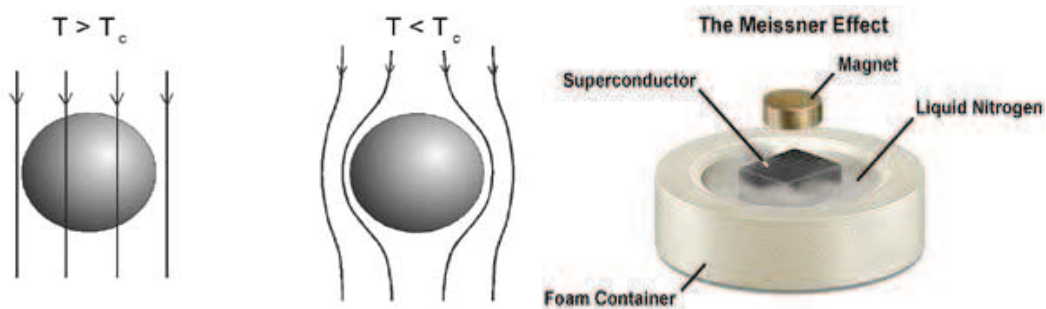
d'un supraconducteur lorsque l'on compare entre la résistance du conducteur normal et la résistance de supraconducteur comme le montre la figure (I-4).



**Figure (I-4):** Evolution des résistances électriques pour un conducteur et supraconducteur en fonction de la température.

### I.5.2. Un diamagnétisme parfait: (Principe de l'effet Meissner)

Les propriétés magnétiques des supraconducteurs sont également étonnantes. Certains matériaux, placés dans un champ magnétique s'aimantent, ils deviennent des aimants avec des pôles nord et des pôles sud [6]. La plupart des métaux supraconducteurs au-dessus de  $T_c$  ne s'aimantent pas. En dessous de  $T_c$ , ils s'aimantent en sens inverse du champ extérieur et de façon à annuler complètement le champ magnétique [5].



**Figure(I-5):** Le comportement de supraconducteur devant le champ magnétique

Pour une géométrie simple, l'expression d'un champ magnétique parallèle à la surface qui sépare le demi-espace supraconducteur et le vide est :

$$B_y(x) = B_0 \exp\left(-\frac{x}{\lambda_L}\right) \quad (\text{I-1})$$

où  $\lambda_L$  est appelée la longueur de pénétration de London. Ainsi le champ magnétique ne s'annule pas brutalement sur les surfaces supraconductrices mais pénètre dans le matériau avec une atténuation exponentielle. Pour des paramètres typiques des matériaux, la longueur de pénétration est petite, généralement de 20 à 50 nm. Selon la réponse au champ, il y a deux types de supraconducteurs.

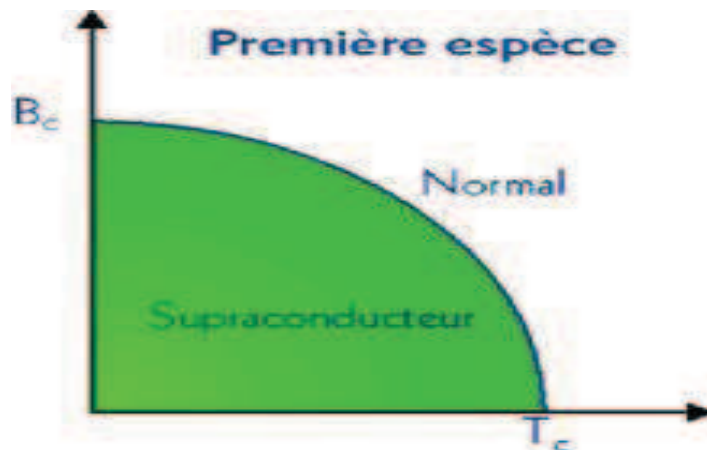
## **I.6. Les types de supraconducteurs:**

### **I.6.1. Les supraconducteurs de type I :**

Ce type de supraconducteurs nommés supraconducteurs doux "soft superconductors", ont été découvert en premier, et requièrent une très basse température pour obtenir cette supraconductivité [5] en raison du ralentissement des vibrations moléculaires dans le réseau cristallin. Ce type de supraconducteurs est caractérisé par une diamagnétisation parfaite, ce qui veut dire une capacité de repousser un champ magnétique. Cette propriété apparaît dans cette zone. En dehors de cette dernière, l'état supraconducteur peut être détruit par l'application d'un champ magnétique extérieur  $B_c$ . Ce champ reste inférieur au champ critique  $H_c$  dépendant de la température et vérifiant généralement la relation ci-dessous:

$$B_c = \mu_0 H_c < 1 \text{ Tesla.} \quad (\text{I-2})$$

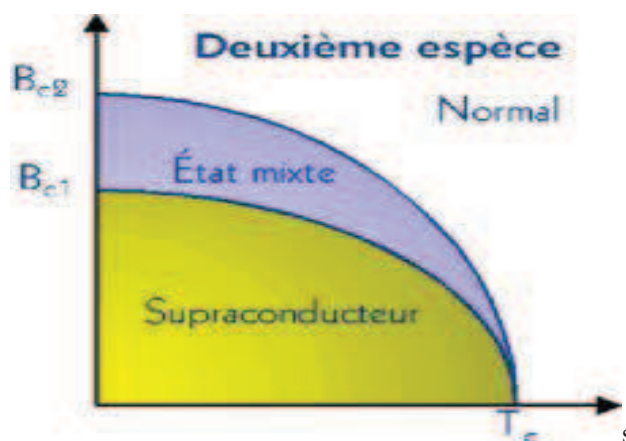
On peut tracer schématiquement un diagramme de phases d'un supraconducteur de type I dans le plan  $(H, T)$  Voir la figure (I-6). Le matériau peut se trouver soit dans l'état normal, soit dans l'état supraconducteur selon la valeur de la température, la pression et le champ magnétique extérieur.



**Figure (I -6) :** Etat de supraconductivité en fonction du champ et de la température pour un supraconducteur de Type I.

### I.6.1 Les supraconducteur de Type II :

Ce type de supraconducteurs à haute température critique, nommés supraconducteurs dur « hard superconductors » [5], est différent du type I dans le fait que la transition d'un état normal à un état supraconducteur est graduelle avec des régions d'états mixtes, voir la figure (I-7). Cette catégorie de supraconducteurs est faite de composés métalliques et d'alliages tels que les supraconducteurs céramiques, métal-oxyde et pérovskite. On peut ainsi tracer schématiquement un diagramme de phases d'un supraconducteur de type(II) dans le plan (H,T) :



**Figure (I-7) :** Etat de supraconductivité en fonction du champ et de la température pour un supraconducteur Type II.

Ils sont caractérisés par deux champs critiques,  $H_{c1}$  et  $H_{c2}$ . Au-dessous de  $H_{c1}$ , ces substances sont à la phase Meissner où le champ est totalement expulsé, alors qu'entre  $H_{c1}$

et  $H_{c2}$  ces matériaux entrent dans une phase mixte dans laquelle le champ magnétique perce leurs substrats sous forme de tubes [16]. Beaucoup de ces matériaux restent à l'état supraconducteur à des champs importants (10 Tesla ou plus).

## I.7 Les grandeurs critiques :

### I.7.1 La température critique :

La température critique est la température en dessous de laquelle la supraconductivité apparaît. Cette température est différente pour chaque matériau et dépend de la densité de courant et du champ magnétique appliqué. Les physiciens des matériaux ont cherché des corps supraconducteur à température élevée car le refroidissement est une contrainte importante. Un matériau a une résistance normale à température ambiante; lorsqu'on le refroidit, il devient supraconducteur en dessous de sa température critique. Les températures critiques de certains métaux et composés sont illustrées dans le tableau suivant [17]. (Pour plus de détails voir annexe1)

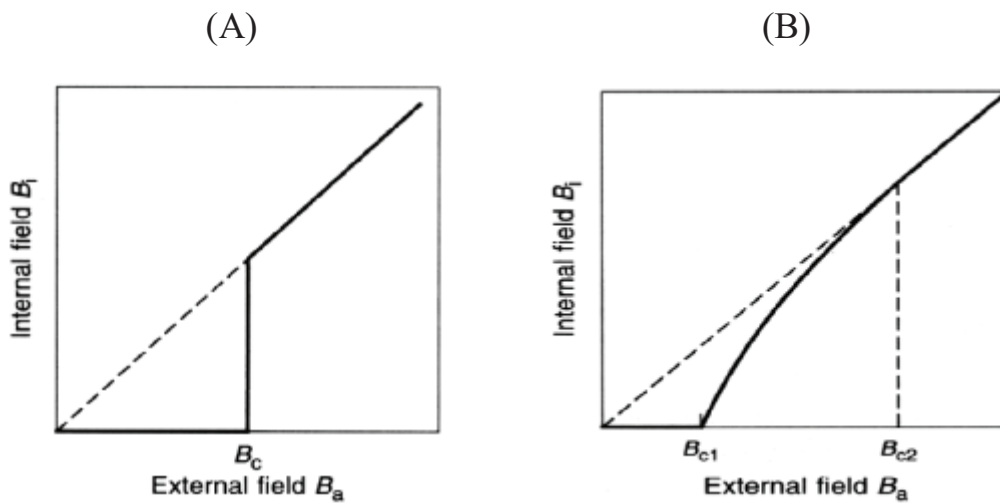
Matériau	Hg	Pb	Nb	NbTi	NB3Sn	YBa2Cu3O7	BiSrCaCuO	HgBaCaCuO
$T_c$ (Kelvin)	4.15	7.19	9.5	11	20	93	110	160

**Tableau (I-2):** quelques matériaux supraconducteurs et leur température critique.

### I.7.2 Le champ critique:

Certains matériaux, placés dans un champ magnétique s'aimantent. Ils deviennent des aimants avec la présence de pôles nord et sud. C'est le cas du fer notamment. La plupart des métaux supraconducteurs au-dessus de  $T_c$  ne s'aimantent pas. En dessous de  $T_c$ , ils s'aimantent en sens inverse du champ extérieur et de façon à annuler complètement le champ magnétique à l'intérieur du supraconducteur (effet Meissner). Ceci se produit jusqu'à un champ magnétique critique  $H_c$ , au-dessus

duquel le matériau redevient normal. La valeur du champ pour laquelle le matériau revient à l'état normal est appelée le champ critique et notée  $H_c$ .



**Figure(I-8):**(A) supraconducteur de Type I, (B) supraconducteur de Type II.

### I.7.3 La densité de courant critique $J_c$ :

#### ❖ Définition de $J_c$ dans un supraconducteur type I:

Il existe une densité de courant critique  $J_c$  au-delà de laquelle le matériau redevient normal. La densité de courant critique est liée au champ magnétique critique  $H_c$  le courant circulant dans un supraconducteur génère un champ magnétique à la surface du conducteur [18], le courant critique est simplement le courant pour lequel le champ magnétique généré est égal au champ magnétique critique  $H_c$  [19]. En conséquence il dépend également de la température.

#### ❖ Définition de $J_c$ Dans un supraconducteur type 2:

La définition d'une densité de courant critique est plus complexe du fait de la pénétration partielle du champ dans le matériau et de la coexistence de deux phases normale et supraconductrice [16]. Pour des alliages couramment utilisés comme le NbTi ou le Nb<sub>3</sub>Sn, la densité de courant critique, à champ faible, est supérieure à  $10^5$  A/cm<sup>2</sup>.



### I.7.4 La surface critique (diagramme de phase d'un supraconducteur):

Les trois valeurs critiques  $T_c$ ,  $H_c$ , et  $J_c$  sont liées entre elles. Les lois qui les relient peuvent être représentées, dans un repère 3-D sous la forme d'une surface (diagramme de phase d'un supraconducteur)[17]. A l'intérieur de la surface le matériau est « supraconducteur », et tout point situé dans ce volume, défini par ses coordonnées a 3D, est un point de fonctionnement possible. Tout point situé à l'extérieur de cette surface représente un comportement « normal », comme le montre la figure ci-dessous le diagramme de phase de quelques supraconducteurs.

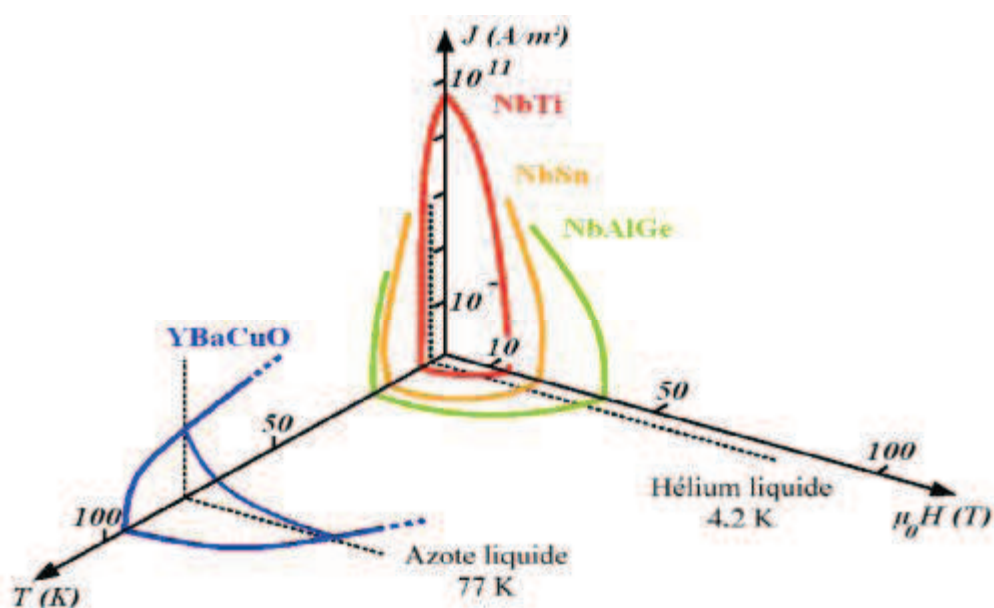


Figure (I-9): Surfaces critiques des principaux supraconducteurs.

En plus des quatre paramètres critiques classiques relatifs aux supraconducteurs de type II ( $T_c$ ,  $H_{c1}$ ,  $H_{c2}$  et  $I_c$ ), on en définit de nouveaux [19]:

- la température d'irréversibilité  $T^*$ : c'est la valeur de la température en dessous de laquelle l'aimantation devient irréversible.
- le champ d'irréversibilité  $H^*$ : c'est la valeur du champ magnétique externe en dessous de laquelle l'aimantation devient irréversible.
- la température de gel  $T_g$ : c'est la température qui délimite les deux comportements du caractéristique champ électrique - courant  $E(J)$ .

## I.8 Les supraconducteurs à haute température critique (non conventionnels):

Les supraconducteurs non conventionnels, parfois appelés « exotiques » ou « nouveaux supraconducteurs » désignent des matériaux souvent synthétisés artificiellement en laboratoire qui ne peuvent pas être décrits avec la Théorie BCS. Plusieurs familles de matériaux sont considérées comme non conventionnelles : « les fermions lourds, les supraconducteurs organiques ou moléculaires, les cuprates, ou les pnictures ».

Les supraconducteurs non conventionnels les plus étudiés actuellement sont les cuprates [14]. Il s'agit d'oxydes sous forme de céramique, composés d'oxydes mixtes de baryum, de lanthane et de cuivre dont la température critique est d'environ 35 K (-238 °C) Néanmoins, il est considéré comme peu probable qu'un matériau à base de cuprates puisse atteindre la supraconductivité à température ambiante.

Autre type des nouveaux supraconducteurs, celui des oxypnictides ; le LaOFeAs comme exemple, sont souvent dénommé "les pnictures 1111". Certains de ces composés sont connus pour leurs propriétés semi-conductrices depuis 1995 [20] et ont été caractérisés comme supraconducteurs et breveté depuis 2006 [21, 22]. Il n'a également été constaté que certains supraconducteurs de fer chalcogènes [23].

La grande surprise de la communauté scientifique, une supraconductivité à haute température critique ( $T_c > 50\text{K}$ ) a été découverte en mars 2008 par l'équipe du japonais *Hideo Hosono* au Tokyo Institute of Technology, de supraconductivité dans des composés pnictures à base de fer [24]. Connu sous le nom "arséniure de fer 122", parfois appelé à tort « supraconducteurs de fer » a attiré l'attention en raison de leur relative facilité de synthèse. En effet, le fer magnétique était plutôt considéré comme antagoniste de la supraconductivité. De plus, c'est la première fois qu'on atteint une température critique si élevée sans cuivre comme les supraconducteurs d'oxydes de cuivre.

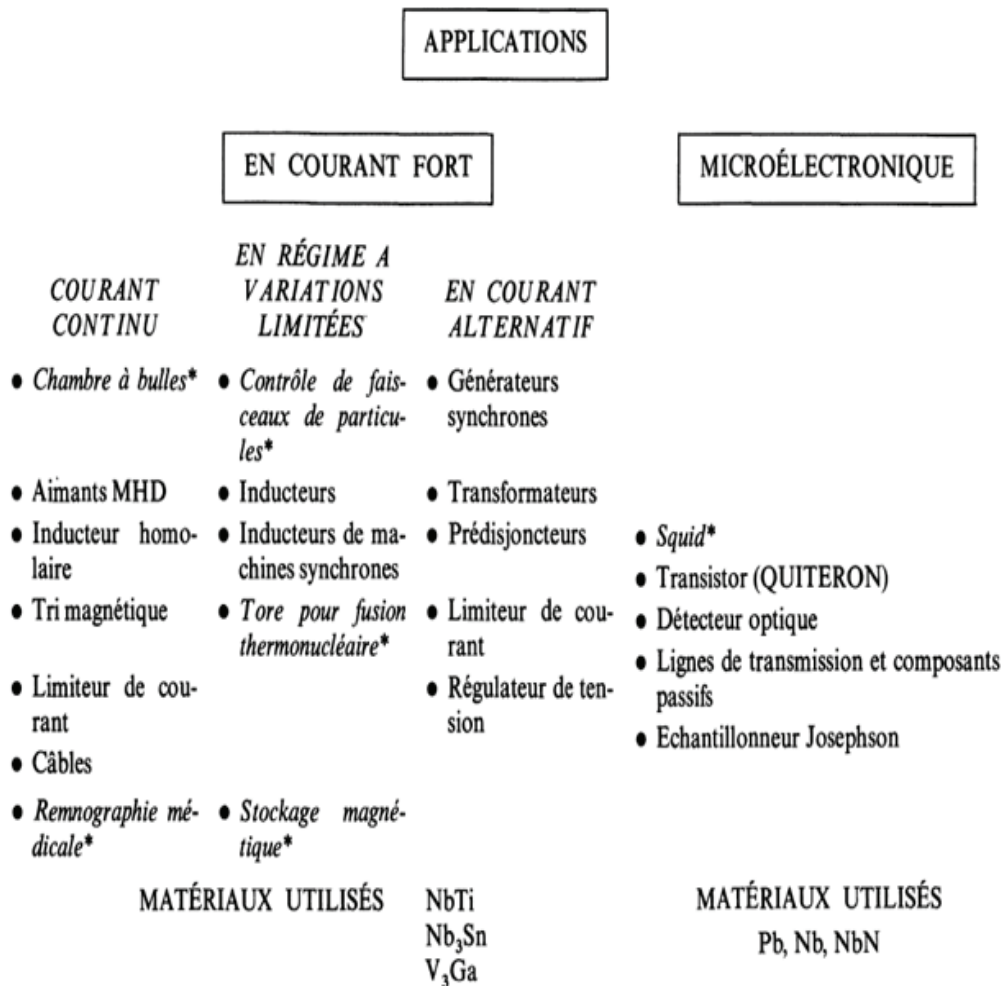
Ces nouveaux supraconducteurs présentent une structure lamellaire avec des couches de fer et de pnictures (composés à base de As, P, N, ..., éléments de la 15<sup>ème</sup> colonne de la table de Mendeleïev [25]).

Dans les composés pnictures de Fer, la proximité de la supraconductivité et d'une phase antiferromagnétique dans le diagramme de phase relance fortement l'hypothèse de paires de Cooper stabilisées par les fluctuations magnétiques. Cette option est d'autant plus plausible que le couplage électron-phonon, responsable de la supraconductivité usuelle, est notablement faible dans ces matériaux [26]. La grande partie de l'intérêt porté à ces composés est due à leurs propriétés différentes des cuprates, cela peut aider à aboutir à une théorie de la supraconductivité différente de la BCS.

## **I.9 Les applications des supraconducteurs:**

Si vous interrogez l'homme de la rue sur les applications de la supraconductivité, il évoque en général les trains à lévitation. Il donne également les possibilités de ces matériaux pour les câbles électriques. Il ne sait que rarement que la supraconductivité a permis le développement de l'imagerie médicale d'excellente qualité qui est actuellement très répandue (IRM: Imagerie par Résonance Magnétique) [27]. Les remarquables outils d'investigation que sont les spectromètres hauts champs peuvent être évoqués. La supraconductivité est paradoxalement indispensable pour confiner le plasma porté à des centaines de millions de degrés dans les réacteurs à fusion nucléaire pour la production d'énergie du futur.

En 2004, le marché mondial de la supraconductivité a atteint 3,65 milliards d'euros et a concerné avant tout les supraconducteurs conventionnels, à basse température critique. Les pourcentages en volume ont été en 2004 respectivement 97,8 %, 1,5 % et 0,7 % pour le NbTi, le Nb<sub>3</sub>Sn et les SHTC (supraconducteurs à haute température critique). En effet si les SHTC permettent un fonctionnement à plus haute température que le NbTi, ils n'ont pas encore atteint le degré de maturité industrielle suffisant, tant en performances qu'en coût, pour être utilisés dans des produits. Cette situation devrait changer à moyen terme, compte tenu des développements rapides des conducteurs à haute température critique



**Figure (I-10):** Les principales applications des supraconducteurs.

Les supraconducteurs sont essentiellement utilisés aujourd’hui au plan industriel pour créer des inductions modérées à fortes (1,5 T à plus de 20 T) dans des volumes qui peuvent être considérables (jusqu’à des centaines de m<sup>3</sup>). Ces dispositifs exploitent les grandes densités de courant des supraconducteurs, associées à des pertes nulles en induction constante. Leur utilisation apporte aussi une stabilité temporelle exceptionnelle de l’induction magnétique, indispensable pour certaines applications [28].

## Références bibliographies

- [1] J. Bardeen, L. N. Cooper and J.R. Schrier, "Theory of Superconductivity", WA Benjamin (1964).
- [2] Wiest-Million Nicolas Lemoine Solt Edouard Lundi "Les matériaux supraconducteurs" Rapport d'Epistemologie, 22 Juillet 2002.
- [3] J. Bardeen, L.N. Cooper and J.R. Shriver, Theory of superconductivity, Phys. Rev. **108**, 1175 (1957).
- [4] <http://www.lemma.phys.univtours.fr/Materiaux/Supra/Historique/HISTSUP.HTM>.
- [5] Thomas P. Sheahen. "Introduction to High-Temperature Superconductivity" (2002).
- [6] P.Schmüser, "Basic Principles of RF Superconductivity and Superconducting Cavities", Pushing the Limits of RF Superconductivity Workshop, Argonne National Laboratory, September (2004).
- [7] B.D. Josephson Phys. Letters **1 251**,(1962)
- [8] H.B.G.Casimir, On Bose-Einstein condensation, Fundamental Problems in Statistical mechanics III, ed E.G.D.Cohen, p. 188-196, (1968).
- [9] P.Schmüser, "Superconductivity in High Energy Particle Accelerators", Prog.Part.Nucl. **49** Pages 155–244 ,(2002).
- [10] Sémineres des Laboratoire d'optique physique: supraconductivite-proprietes physiques et applications, <http://www.espci.fr/recherche/labs/lop/op3.htm>, dernier mise à jour 9 novembre 2000.
- [11] P. Tixador, Les supraconducteurs, HERMES, (1995).
- [12] Onnes, H. Kamerlingh, " The Superconductivity of Mercury " Comm. Phys. Vol. **15**, No. 1 pp. 1-37 (1984).
- [13] Joe Khachan et Stephen Bosi "Superconductivity". doi:10.1016/0925-8388(95)016724
- [14] J.G.Bednorz and K.A.Muller, Possible High Tc Supraconductivity in the Ba-La-La6O System, Z.Phys. B6Condensed Matter **64**, 189-193 (1986).
- [15] Olivier llopps Ingénieur E.N.S.T.B.
- [16] Yannick COINTE, LIMITEUR SUPRACONDUCTEUR DE COURANT CONTINU, l'Ecole Doctorale Electronique Electrotechnique Automatique et Traitement du Signal Génie Electrique de Grenoble et à l'Institut Néel, (13 décembre 2007).

- [17] T. Junquera (IPN Orsay), "SUPRACONDUCTIVITE ET CRYOGENIE", Ecole Vide et Cryogénie Aussois ( Décembre 2003).
- [18] Efraín Carreño-Morelli, "Supraconductivité HTc et Flux magnétiques", Département de Physique Institut de Génie Atomique, ÉCOLE POLYTECHNIQUE FÉDÉRALE DE LAUSANNE , (octobre 1999).
- [19] <http://membres.multimania.fr/fougnotj/Materiaux/mater4.htm#Leproblème> de la détermination des paramètres critiques.
- [20] Barbara I. Zimmer, Wolfgang Jeitschko, et al. "The rare earth transition metal phosphide oxides LnFePO, LnRuPO and LnCoPO with ZrCuSiAs type structure". Journal de Alloys Vol: **229**, Issue: 2, Pages: 238-242 (1995).
- [21] Yoichi Kamihara, Hidenori Hiramatsu, et al. "Iron-Based Layered Superconductor: LaOFeP". J. Am. Chem. Soc. 128 (31): 10012–10013(2006).
- [22] H. Hosono et al. "Magnetic semiconductor material European Patent Application" EP1868215 (2006).
- [23] Johannes,Michelle."The iron age of superconductivity". Nature Physics 1: 28doi:10.1103/Physics.1.28 (2008).
- [24] Chen, T. Wu, G. Wu, R. H. Liu, H. Chen et D. F. Fang, 453, 761-762 "Superconductivity at 43 K in SmFeAsO<sub>1-x</sub>F<sub>x</sub> X. H"Nature. 2008 Jun 5;453(7196):761-2. Epub 2008 May 25..
- [25] T C Ozawa and S M Kauzlarich "Chemistry of layered-metal pnictide oxides and their potential as candidates for new superconductors", Sci. Technol. Adv. Mater. 9: 033003. (2008).
- [26] F. Rullier-Albenque, D. Colson, A. Forget, and H. Alloul, "Hall Effect and Resistivity Study of the Magnetic Transition, Carrier Content, and Fermi-Liquid Behavior in Ba(Fe<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>)<sub>2</sub>As<sub>2</sub>", Phys. Rev. Letters **103**, 057001 (2009).
- [27] Y. Brunet, J.L. Sabrié, Machines cryoélectriques, Traité génie électrique vol. D3111, (1992).
- [28] J. Etourneau, université de bordeaux France " Les matériaux supraconducteurs: problèmes et perspectives de l'utilisation. Nouvelles orientations des recherches". Revue Phys. **21** 5649-657(1986).

## II.1.Introduction:

La compréhension et la prédiction des propriétés de la matière au niveau atomique représentent l'une des grandes réalisations du XXe siècle. Pour cette raison, le problème théorique principal de la physique des solides est de comprendre l'organisation des Particules dans la matière qui sont les électrons et les noyaux, et aussi la connaissance des différents interactions de répulsion entre les mêmes types des particules, ou d'attraction entre les différents types des particules qui obéissent a l'équation de Schrödinger. Elle est l'équation fondamentale à résoudre pour décrire la structure électronique d'un système à plusieurs noyaux et électrons établie par **Erwin Schrödinger** (1887-1961) [1], elle s'écrit:

$$H\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = E\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) \quad (\text{II-1})$$

Où  $\Psi$  est la fonction d'onde du système, fonction des coordonnées des noyaux, des électrons et contient toute information du système.  $E$  est l'énergie totale du système comportant  $N$  noyaux et  $n$  électrons, et  $H$  est l'hamiltonien qui incorpore tous les termes d'énergie du système. Il s'écrit sous la forme d'une somme de cinq termes : deux termes cinétique l'un de  $n$  électrons et l'autre de  $N$  noyaux atomiques. Les trois autres termes représentent les différents potentiels d'interaction électron-noyau, électron- électron noyau- noyau :

$$\hat{H} = -\sum_i^n \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \sum_\alpha^N \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_\alpha^2 - \sum_{i,\alpha} \frac{Ze^2}{|r_i - R_\alpha|} + \frac{1}{2} \sum_{i,j \neq i} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} + \frac{1}{2} \sum_{\alpha, \beta \neq \alpha} \frac{Z_\alpha Z_\beta}{|R_\alpha - R_\beta|} \quad (\text{II-2})$$

Sous cette forme, l'équation (II-1) est trop complexe pour pouvoir être résolue analytiquement. De manière à simplifier la résolution, **Max Born et Robert Oppenheimer** en 1927 ont proposé une approximation qui se base sur le fait que les positions des noyaux sont fixes, donc leur énergie cinétique peut être négligée et le terme d'interaction entre noyaux considéré comme constant [2] que l'on notera  $E_{\alpha\alpha}$  donc l'équation de Schrödinger sous la forme:

$$\hat{H} = -\sum_i^n \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \sum_{i,\alpha} \frac{Ze^2}{|r_i - R_\alpha|} + \frac{1}{2} \sum_{i,j \neq i} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} + E_{\alpha\alpha} \quad (\text{II-3})$$

Bien que cette équation devient moins complexe, elle reste de ce fait mathématiquement insoluble sauf pour l'atome d'hydrogène et les systèmes hydrogénoïdes. Pour cette raison, plusieurs approximations ont été faites pour palier à cette situation difficile comme les méthodes issues du cadre *Hartree-Fock* (HF) basées sur l'hypothèse des électrons libres [3]. Ces méthodes sont beaucoup utilisées en chimie quantique pour traiter les atomes et les molécules. Elles sont moins précises pour les solides, dans lesquels la détermination des propriétés électroniques d'un système à N corps nécessite la connaissance de la fonction d'onde poly-électronique  $\psi(r_1, r_2, \dots, r_N)$  qui représente la fonction d'onde totale du système :

$$\psi(r_1, r_2, \dots, r_N) = \psi(r_1) \cdot \psi(r_2) \dots \psi(r_N) \quad (\text{II-4})$$

Ces méthodes sont beaucoup plus coûteuses en temps de calcul, et encore insuffisantes et doivent être améliorées [2]. Parmi les théories qui ont grandement fait avancer la physique du solide, on peut citer la fonctionnelle de la densité, qui est une des méthodes dite ab-initio [3]. L'objectif principale de cette théorie est de remplacer la fonction d'onde multiélectronique par la densité électronique en tant que quantité de base pour les calculs, et vise à rendre compte de l'état fondamental d'un système. La détermination de toutes les caractéristiques d'un système quantique, non plus à l'aide de la fonction  $\psi(r_1, r_2, \dots, r_N)$  mais plutôt de la seule fonction densité électronique [4]. Dans les méthodes ab-initio, l'hamiltonien est défini et on choisit une forme avec des paramètres variables pour la fonction d'onde [2]. A partir de ce point, une méthode est appliquée pour obtenir la meilleure fonction d'onde capable de minimiser l'énergie.

En particulier, une méthode variationnelle est appliquée pour obtenir la meilleure fonction d'onde capable de minimiser l'énergie électronique totale d'un système, qui peut être écrite en fonction de la densité de charge électronique:

$$E = E[\rho(r)] \quad (\text{II-5})$$



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

## II.2 Fondement de la théorie DFT:

On peut organiser les développements de cette théorie comme des dates dans le tableau suivant :

Les années	Les chercheurs	Le développement
1927	<i>Thomas et Fermi</i>	eurent l'idée de traiter les électrons du système par un gaz homogène d'électrons libres non interagissant, conduisant à une forme analytique de l'énergie [5]. Dans leur modèle, l'interaction électronique $V_{ee}$ est limitée à la seule répulsion coulombienne classique.
quelque années plus tard 1930	<i>Dirac</i>	Toujours, à partir du modèle d'un gaz d'électrons libres, Dirac y ajoute une fonctionnelle d'échange, elle aussi calculée analytiquement [6]. Le problème majeur de ces modèles réside dans leur incapacité à reproduire la structure électronique en couche des atomes [7].
1964	<i>Hohenberg et Kohn</i>	Le véritable début de la théorie a été par les deux chercheurs avec leurs théorèmes fondamentaux [8], qui établissent une relation fonctionnelle entre l'énergie de l'état fondamental et sa densité électronique.
(1882-1970) (1904-1967)	<i>Max Born et Robert Oppenheimer</i> [9]	Ils ont proposé une approximation visant à simplifier l'équation de Schrödinger; cette approximation considère la position des noyaux atomiques comme fixe [10], donc leur énergie cinétique peut être négligée et le terme d'interaction entre noyaux considéré comme une constante.
1965	<i>Kohn et Sham</i>	L'équation de Kohn et Sham doit être résolue de façon auto-cohérente afin de déterminer la densité de l'état fondamental (principe variationnel du théorème 2) puis l'énergie associée [11].

Tableau (II-1) Formalisme mathématique de la fonctionnelle de la densité.

## II.3 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, qui ont démontré ces deux théorèmes:

**Premièrement** que l'énergie totale d'un gaz d'électrons en présence d'un potentiel extérieur est une fonctionnelle unique de la densité électronique [12]:

$$E = E[\rho(r)] \quad (\text{II-6})$$

**Deuxièmement**, Hohenberg et Kohn ont montré 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 fonctionnelles de cette densité [13]:

$$E(\rho_0) = \min E[\rho(r)] \quad (\text{II-7})$$

$\rho_0$ : la densité de l'état fondamental

Malheureusement, les théorèmes de Hohenberg et Kohn ne donnent pas une procédure pour calculer l'énergie  $E_0$  à partir de  $\rho_0$ .

## II.4 Les équations de Kohn et Sham :

Ce sont **Kohn et Sham** [11], qui proposèrent en 1965 d'introduire la notion d'orbitale dans le formalisme DFT. Dans ce nouveau cadre, l'énergie cinétique dépend explicitement des orbitales et s'écrit :

$$T[\rho] = \langle \psi | \sum_i^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 | \psi \rangle \quad (\text{II-8})$$

Où  $\psi$  est la fonction d'onde de l'état fondamental. L'étape suivante, sur laquelle repose la majorité des développements de **Kohn et Sham** est une conséquence de l'adaptation du modèle **Hartree-Fock** à particules indépendantes au formalisme de la DFT.

Supposons qu'il existe une fonction d'onde à un seul déterminant  $\Psi_s$  reproduisant la densité électronique de la fonction d'onde exacte dans le cas où les électrons associés aux orbitales  $\varphi_i$  n'interagissent pas entre eux[14]. L'équation de l'énergie cinétique s'écrit alors :

$$T_s[\rho] = \langle \varphi_i | \sum_i^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 | \varphi_i \rangle \quad (\text{II-9})$$

La fonctionnelle de l'énergie totale peut être mise sous la forme d'une expression exacte connue sous le nom de Kohn et Sham :

$$E[\rho] = E_s[\rho] + J[\rho] + E_{Ae}[\rho] + E_{xc}[\rho] \quad (\text{II-10})$$

Où  $E_s[\rho]$  est l'énergie cinétique du système sans interaction,  $J[\rho(r)]$  est l'énergie coulombienne classique de répulsion électronique, donnée par:

$$J[\rho(r)] = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{r_{12}} dr_1 dr_2 \quad (\text{II-11})$$

$E_{xc}[\rho]$  est la fonctionnelle d'échange corrélation

$$E_{xc}[\rho] = (T[\rho] - T_s[\rho]) + (E_{Ae}[\rho] - J[\rho]) \quad (\text{II-12})$$

Il est intéressant de noter que la fonctionnelle d'échange–corrélation contient une partie cinétique ( $T - T_s$ ) qui représente la différence entre l'énergie cinétique des électrons indépendants et des électrons en interaction. Cette contribution n'existe pas dans le terme de corrélation des méthodes de fonctions d'onde [15].

Les composantes qui forment l'essentiel de la fonctionnelle énergie totale, c'est-à-dire  $T_s[\rho]$ ,  $J[\rho]$  et  $E_{Ae}[\rho]$  peuvent être calculées exactement à partir de la densité électronique qui est obtenue facilement dans le modèle orbitalaire :

$$\rho = \sum_{i=1}^N |\varphi_i|^2 \quad (\text{II-13})$$

Le fait d'introduire une représentation orbitalaire transforme la minimisation de l'énergie par rapport à une densité électronique en une minimisation de l'énergie par rapport à un jeu d'orbitales. On arrive aux équations de Kohn-Sham similaires de la DFT [15]:

$$h_{KS} \varphi_i = \varepsilon_i \varphi_i \quad (\text{II-14})$$

avec

$$h_{KS} = -\frac{1}{2} \nabla_i^2 + V_{eff} \quad (\text{II-15})$$

Le terme  $h_{KS}$  est un opérateur mono électronique dont les  $\varphi_i$  (orbitales de Kohn-Sham) sont les fonctions propres.  $V_{eff}$  est appelé potentiel effectif de Kohn-Sham donné par:

$$V_{eff} = V(r) + \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} dr' + V_{xc}[\rho(r)] \quad (\text{II-16})$$

où

$V(r)$  est le potentiel externe d'attraction noyaux.

$\int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} dr'$  est le potentiel de répulsion coulombienne.

$V_{xc}[\rho(r)]$  est le potentiel d'échange et corrélation.

Le potentiel  $V_{xc}$  est défini comme la dérivée de l'énergie échange corrélation  $E_{xc}$  par rapport à la densité électronique :

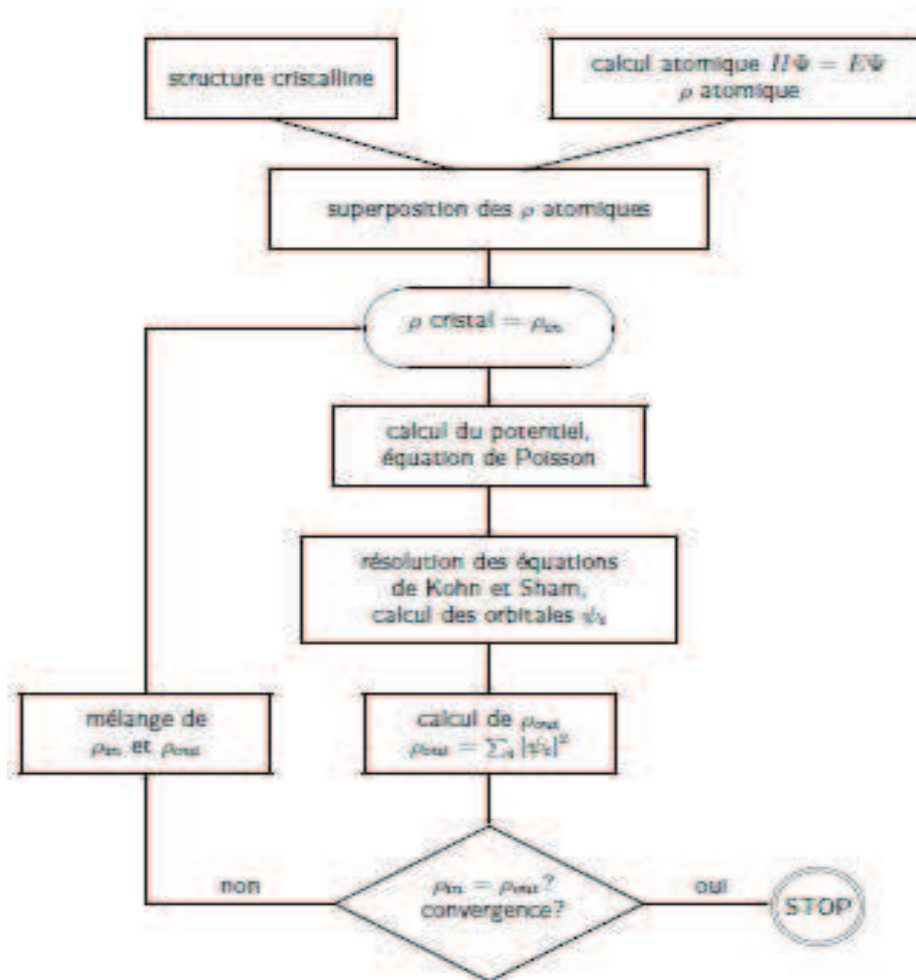
$$V_{xc} = \frac{\partial E_{xc}[\rho(r)]}{\partial \rho(r)} \quad (\text{II-17})$$

La résolution des équations de Kohn et Sham permet de trouver la densité électronique exacte, à condition que la fonctionnelle d'échange et de corrélation

$E_{xc}[\rho(r)]$  soit déterminée exactement. La résolution de ces équations se fait d'une manière itérative

selon un processus SCF (Self Consistent Field)[16] et aboutit à la connaissance de l'énergie électronique totale du système comme le montre le schéma représenté dans la figure (II-1).

Pour pouvoir faire le calcul il faut avoir une approximation pour le terme d'échange-corrélation, qui est le dernier terme pour lequel nous ne connaissons pas d'expression en fonction de la densité ou des orbitales. Donc l'utilisation des approximations est toujours présente et pour cela nous présentons ici quelques approximations qui ont été utilisées par la DFT.



**Figure (II-1) :** Schéma décrivant le processus itératif pour la résolution des équations de Kohn Sham.

## II.5 Les différentes approximations :

Le problème principal avec DFT est que les fonctionnels exacts pour l'échange et corrélation ne sont pas connus sauf pour le gaz d'électron libre. Cependant, les approximations existent et permettent le calcul de certaines quantités physiques.

### II.5.1 Approximation locale de la densité: (*Local Density Approximation, LDA*):

L'approximation locale de la densité (LDA), où le fonctionnel dépend seulement de la densité locale fut proposée par *Kohn et Sham*, parallèlement en 1965 à l'établissement de leur équation (2,15). L'idée de base est qu'il est possible d'estimer l'énergie d'échange-corrélation d'un système inhomogène en utilisant, sur des portions infinitésimale, les résultats d'un gaz homogène d'électrons de densité égale à la densité locale du système réel [17]. La somme de toutes les contributions ponctuelles permet d'obtenir l'énergie d'échange corrélation selon l'équation suivante:

$$E_{xc} = \int \rho(r) \epsilon_{xc}(\rho(r)) d^3 r \quad (\text{II,18})$$

Où  $\epsilon_{xc}(\rho)$  représente l'énergie d'échange corrélation d'un gaz d'électron uniforme. La LDA suppose que cette fonctionnelle est purement locale. Cette énergie est divisée en deux termes :

$$\epsilon_{xc} = \epsilon_x + \epsilon_c \quad (\text{II-19})$$

$\epsilon_x$  est l'énergie d'échange et  $\epsilon_c$  est l'énergie de corrélation.

La fonctionnelle  $\epsilon_{xc}$  peut être constante, mais généralement, elle est déterminée par des procédures de paramétrage comme celles de Wigner [18], Ceperly et Alder [19], Perdew et Zunger [20], Kohn et Sham [11], Hedin et Lundqvist [21], et Perdew et Wang [22].

Pour les systèmes magnétiques, la LDA doit être étendue à l'approximation de la Densité locale de Spin (LSDA Local Spin Density Approximation), où l'énergie d'échange et corrélation est une fonctionnelle des deux densités de spin haut et bas.

## II.5.2 Approximation du gradient généralisé: (*Generalized Gradient Approximation, GGA*)

L'idée directrice de l'approximation GGA est de mieux tenir compte de l'inhomogénéité de la densité en introduisant son dérivé première  $\nabla\rho$  dans l'expression de l'énergie d'échange corrélation de manière générale, l'énergie d'échange corrélation est définie dans l'approximation GGA comme:

$$E_{xc}(\rho) = \int \mathcal{E}_{xc}(\rho(\vec{r})\Delta\rho(\vec{r}))d\vec{r} \quad (\text{II-20})$$

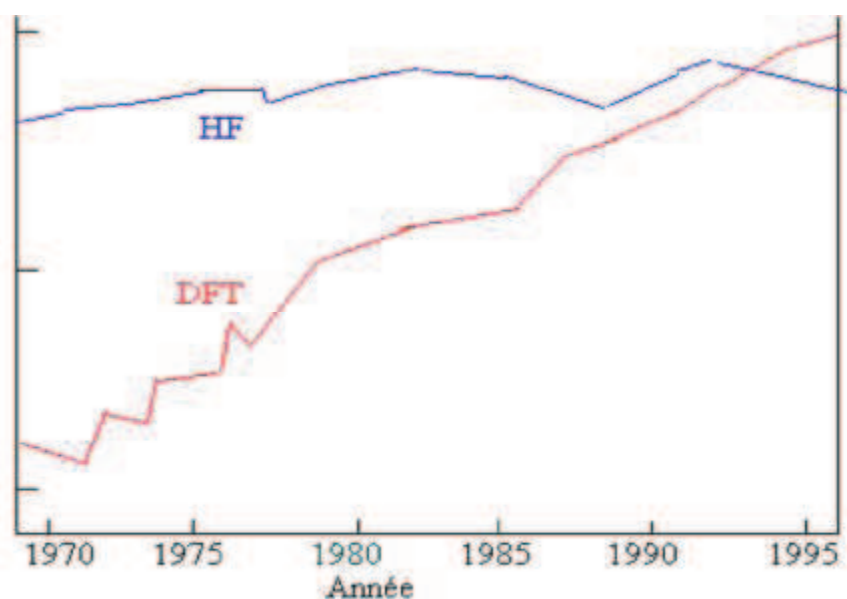
Globalement, les fonctionnelles GGA sont construites selon deux types de procédures différentes. L'un est de nature empirique et consiste en une interpolation numérique des résultats expérimentaux obtenus sur un grand nombre de molécules. On peut citer comme exemple de fonctionnelle construite selon ce processus les fonctionnelles d'échange notée B (Becke 88 [23], PW (Perdew-Wang) [24], ou bien encore MPW (modified Perdew-Wang) [25]. La deuxième procédure consiste à construire les fonctionnelles sur la base des principes de la mécanique quantique (et en ce sens plus rationnelle). Les fonctionnelles d'échange B88 (Becke88) [23], P (Perdew86) [26], ou PBE (Perdew-Burke-Ernzerhof) [27], sont construites de cette manière.

## II.6 Le Futur de la théorie de la fonctionnelle de la densité:

Aujourd'hui la DFT de son acronyme anglais 'Density Functional Theory', est très utilisée pour le calcul de la structure électronique et la prédiction des propriétés physico-chimiques des atomes, des molécules et même des solides ou des substances biologiques [1-3-28]. L'avantage est qu'elle permet souvent d'obtenir des résultats d'une précision proche de celle obtenue avec des calculs post-Hartree-Fock [3] dans d'autres cas d'une précision proche de celle obtenue expérimentalement.

En plus de ça, ces méthodes peuvent être utilisées pour étudier des systèmes relativement gros, contenant plusieurs électrons (centaines d'électrons). Outre que les calculs par ces méthodes donnent des bons résultats sur des différents systèmes comme les systèmes métalliques, ioniques, organométalliques.... Ainsi que pour déterminer de nombreuses propriétés (les structures atomiques et moléculaires, les différents propriétés électroniques, les fréquences de vibration, les potentiels d'ionisation, ...).

Malgré le grand nombre des travaux effectués par ces méthodes dans les dernières années (la figure II-2) mais ces méthodes souffrent encore de plusieurs défauts. Et par ailleurs, on ne comprend pas toujours les bons ou les mauvais résultats de la DFT sur certains systèmes, et il n'existe aucun véritable critère pour choisir une fonctionnelle plutôt qu'une autre. Il est en outre difficile de trouver des critères permettant d'améliorer une fonctionnelle donnée, ce qui rend parfois l'utilisation de la DFT délicate. De plus, les états excités ne sont pas accessibles dans le formalisme développé. Cependant, des développements récents en utilisant un formalisme dépendant du temps pour une description des états excités ont été faits [29].



**Figure (II-2):** Développement d'utilisation de la DFT.



## Références bibliographies:

- [1] E. Shrödinger. Ann. Physik, , **79**, 361 , 79, 489; (1926).
- [2] M. Born, J.R. Oppenheimer, Ann. Phys. **87**, 457; (1927).
- [3] D. R. Hartree. Proc. Camb. Phil. Soc., **24**, 89. (b) V. Z. Fock. Physik. 1930, 24; (1928).
- [4] R. G. Parr, W. Yang. Density Functional Theory of atoms and Molecules ; Oxford University Press : Oxford; (1982).
- [5] E. Fermi. Rend. Accad. Linci, **6**, 602. (b) L. H. Thomas. Proc. Camb. Phil; (1927).
- [6] C. Herring, Phys. Rev. **57**, 1169; (1940).
- [7] E. H. Lieb. Rev. Mod. Phys, **53**, 603; (1981).
- [8] D. Singh, Phys. Rev. B **43**, 6388; (1991).
- [9] M. Born, J. R, Oppenheimer. Ann. Physik, **84**, 457(1927).
- [10] F. Rabiolle, Thèse de Doctorat de L'université de Toulouse, (2000).
- [11] W. Kohn, L. Sham. Phys. Rev, **140**, A1113; (1965).
- [12] P.Hohenberg, W.Kohn. Les premiers travaux sur la DFT datent d'avant les années; (1930).
- [13] P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. **136**, B864; (1964).
- [14] François Bottin; et Gilles Zerahy; Application aux méthodes norme conservée et PAWBP 12, 91680 Bruyères-lechâtel Cedex, France26 janvier; (2007).
- [15] Muriel Gargaud,Philippe Claeys,Hervé Martin, Des atomes aux planètes habitables, Page 40sur 108
- [16] L. BELKHIRI, thèse de doctorat, "Etude en Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT) relativiste de complexes organométalliques d'actinides. Modes de liaison métalligands, rôle des orbitales 5f et propriétés physico-chimiques" ; université Mentouri de Constantine; (2005).
- [17] A. OUAHAB, thèse de doctorat, Etude théorique et simulation d'une interface métal oxyde, université Elhadje Lakdar, Batna;(2006).
- [18] E. Wigner, Phys. Rev. **46**, 1001 (1934).
- [19] D. M. Ceperly and B. J. Alder, Phys. Rev. Lett. **45**, 566; (1980).
- [20] J. P. Perdew and A. Zunger, *Phys. Rev. B* **23**, 5048; (1981).
- [21] L. Hedin and B. Lundqvist, J. Phys. C **4**, 2064; (1971).
- [22] J. P. Perdew and Y. Wang, Phys. Rev. B **45**, 13244; (1992).

- [23] A. D. Becke, « Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior », Phys. Rev. A, vol. **38**, p. 3098, (1988).
- [24] J.P. Perdew, K. Burke et Y. Wang, « Generalized gradient approximation for the exchange-correlation hole of a many-electron system », dans Phys. Rev. B, vol. **54**, p.16533-16539 (1996).
- [25] C. Adamo et V. Barone, « Exchange functionals with improved long-range behavior and adiabatic connection methods without adjustable parameters: The mPW and mPW1PW models », dans J. Chem. Phys., vol. **108**, p. 664, (1998).
- [26] J. P. Perdew et Y. Wang, « Accurate and simple density functional for the electronic exchange energy: Generalized gradient approximation », dans Phys. Rev. B, vol. **33**, , hyèop. 8800-8802 (**1986**)
- [27] J. P. Perdew, K. Burke et M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 1996, vol. **77**, 3865
- [28] F. Rabilloud, thèse de doctorat, Etude théorique et expérimentale des agrégats de bromure d'argent, Université de Paul Sabatier Toulouse III, (2000).
- [29] M. van Faassen, K. Burke, Chemical Physics Letters **431**, 410. (2006).

### III.1.Introduction:

Dans le but d'explorer les propriétés structurales et électroniques du composé supraconducteur  $BaFe_2As_2$  nous avons utilisé deux méthodes de calculs ab-initio [1]. Ces dernières sont basées sur la théorie de la fonctionnelle de la densité, elles sont implémentées par plusieurs codes d'implémentations dont nous citons: WIEN2k, PWSCF, CASTEP, SIESTA et XSAN [2].

Nous avons choisi deux des codes, à savoir le PWSCF et WIEN2K. Le premier étant un logiciel libre et le deuxième est un code payant. Pour juger la précision des calculs par la DFT par ces deux logiciels, et pour avoir une idée sur lesquelles de ces deux codes sont les plus appropriés pour cette étude, nous avons choisi deux approches, à savoir: la méthode tout électrons 'FP-LAPW' à l'aide du code WIEN2k et la méthode pseudo potentiel à l'aide du code PWSCF. Pour l'exploration des propriétés électroniques de quelques substitutions de ce composé avec des propriétés électroniques du supraconducteur  $BaFe_2As_2$ , nous avons étudié les propriétés structurales et électroniques des substitutions donnant les composés  $MgFe_2As_2$  et  $BaFe_2N_2$ .

Nous avons commencé nos calculs par le code PWSCF (Plane-Wave Self-Consistent Field) [3]. Le PWSCF est un ensemble de programmes de calculs de structure électronique dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). La méthode pseudo potentiel (PP-PW) est basée sur le fait que seulement les électrons de valence sont considérés dans les calculs. D'un point de vue physique, ce ci veut dire que les électrons qui s'impliquent dans les interactions entre les atomes sont les électrons de valence. L'avantage de cette méthode est qu'elle prend moins de temps de calcul.

Le deuxième code utilisé pour les calculs est le logiciel WIEN2K[4]. Ce dernier a été initialement développé par Peter Blaha et Karlheinz Schwarz de l'Institut de Chimie des Matériaux de l'Université de Technologie de Vienne. La première version publique du code a été délivrée en 1990 [5]. Ensuite, les versions se sont suivies WIEN93, WIEN97 et WIEN2k. Il utilise un potentiel complet (et linéarisé) et

des ondes planes augmentées et des orbitales locales [FP-(L) + APWlo] comme ensemble de base pour résoudre les équations de Kohn-Sham de la théorie de la fonctionnelle de la densité. Cette méthode est dite « tout-électron » car tous les électrons sont considérés dans les calculs, ainsi il n'y a pas d'approximation sur le potentiel autour des noyaux [6]. Dans le principe de cette technique, la maille élémentaire est divisée en deux régions: la première région est la zone voisine d'un noyau atomique ou sphères atomiques dites sphères Muffin Tin (MT) qui sont centrées autour des noyaux dans lesquelles le potentiel et les fonctions d'ondes sont décrites par des fonctions atomiques sphériques. La deuxième région est la région interstitielle entre les atomes, elle est décrite par des ondes planes.

Le code WIEN2k est trop coûteux en temps de calcul contrairement à la méthode pseudo-potential [7]. S'il est prouvé que les deux approches donnent des résultats identiques ou presque identiques l'utilisation de la méthode pseudo-potential facilitera la tâche en utilisant moins de temps.

### **III.2. Le choix du composé "BaFe<sub>2</sub>As<sub>2</sub>":**

Ce composé est l'un des nouveaux types de supraconducteurs dits pnictures de fer ou les composés 122 [8]. Il est au centre de nombreuses recherches dont le thème central est l'étude des propriétés structurales, électroniques et magnétiques. Par ailleurs, il l'est aussi pour comprendre le mécanisme de travail de ces supraconducteurs révélant des aspects différents des supraconducteurs 'classiques' [9]. C'est un système modèle qui a suscité de nombreuses études expérimentales [10, 11, 12] et théoriques [13, 14].

La représentation schématique de ce composé se fonde plutôt sur des couches conductrices de fer et une des pnictures généralement l'arsenic [15]. La phase supraconductrice de ce composé se produit à une température de transition  $T_c$  supérieure à 55 K [13]. En revanche, on a découvert des supraconducteurs à 38 K sur le trou de dopage par la substitution de potassium par baryum [16]. Les expériences récentes prédisent que le composé  $BaFe_2As_2$  sans dopage est un supraconducteur à haute pression d'environ 2-6 GPa [12].

Rotter et ces collaborateurs [10] ont constaté selon une étude expérimentale que le composé  $BaFe_2As_2$  non dopé subit une transition de phase structurale à 140 K, à partir de la phase tétragonale symétrie « $4I/mmm$ » à la symétrie orthorhombique « $Fmmm$ ». Donc sous l'effet de la pression et de la température le composé  $BaFe_2As_2$  se cristallise selon ces deux phases.

### III.3. Etude théorique:

Le travail que nous avons effectué est divisé en trois parties.

#### **Partie 1: Etude du composé BaFe<sub>2</sub>As<sub>2</sub> (4I/mmm) en phase tétragonale par le code PWSCF et le code WIEN2k.**

##### III.3.1.1 Détails de calcul:

Dans cette partie notre étude ab-initio est effectuée par les deux méthodes "pseudo-potential" et "tout électrons". La variante pseudo-potential de la DFT est implémenté dans le code de calcul PWSCF, avec l'approximation généralisée du gradient (GGA) paramétrées par Perdew, Burke et Enzerhof [17]. Cette approximation donne des résultats plus précis dans les calculs des systèmes métalliques [7]. Pour cela nous l'avons utilisée dans nos calculs.

L'utilisation du code PWSCF nécessite des fichiers spéciaux appelés "les fichiers pseudo-potential". Nous avons utilisé les pseudo-potentials de type "ultra-soft". Les paramètres de la maille élémentaire utilisés pour commencer les calculs sont tirés des résultats expérimentaux [11]:  $a=3.960\text{\AA}$ ,  $b=3.960\text{\AA}$  et  $c=13.010\text{\AA}$ . La boîte de simulation contient dix atomes dont les positions sont celles d'une configuration atomique approximative extraite d'une étude expérimentale du supraconducteur  $BaFe_2As_2$ . Celles-ci seront soumises à l'optimisation par un calcul de type «vc-Relax».

Pour les calculs à l'aide du code WIEN2k, aussi nous avons utilisé l'approximation GGA comme potentiel d'échange corrélation. Avant de procéder au lancement du calcul auto cohérent pour résoudre les équations de Kohn et Sham, nous avons créé un fichier de structure en utilisant l'outil "structurgen" pour lequel nous avons spécifié les paramètres de la structure cristalline du système étudié. Nous avons utilisé les paramètres expérimentaux pour une boîte de simulation contenant 10 atomes, qui sont distribués dans une configuration atomique optimisée. Comme nous le montre le paragraphe suivant, le code WIEN2k nécessite l'introduction du groupe d'espace du matériau qui est dans ce cas le groupe «4I/mmm»; son numéro dans les tables internationales est 139. Sachant que le rayon muffin-tin «RMT» détermine les

distances entre les plus proches voisins, en prenant en compte que les atomes ne doivent pas se chevaucher entre eux, les rayons MT ont été choisis comme suit: 2.0 u.a, 1.21 u.a et 2.3 u.a pour les atomes de Ba, Fe et As respectivement.

Avant de lancer les programmes d'optimisation structurale par les deux codes, PWSCF et WIEN2k, et pour obtenir des résultats plus précis il faut d'abord optimiser quelques paramètres du système dont nous citons l'énergie de coupure "cut-off", les points k en nombre ou distribution. Cela sera discuté en détail dans le paragraphe suivant.

### **III.3.1.1.A. Optimisation du cut-off:**

Pour les deux codes PWSCF et WIEN2K, cette optimisation est effectuée par des programmes auto-cohérent "self consistent field" ou "SCF". Il faut calculer l'énergie du système en fonction de l'énergie de coupure puis choisir l'énergie de coupure qui correspond à l'énergie minimale du système. Cette dernière est l'énergie de convergence des calculs.

Dans notre cas, les valeurs d'énergie en fonction de l'énergie de coupure sont indiquées dans les tableaux (III-1) et (III-2). D'après les deux courbes illustrées dans les figures (III-1) et (III-2), le cut-off optimal du système obtenu par les deux méthodes pseudo-potentielle et tout-électrons sont 36 et 8.0 respectivement. Donc les fonctions d'ondes dans la région interstitielle sont étendues en ondes planes avec un paramètre de coupure (cut-off)  $RMT \cdot K_{max}$  égale à 8.0.

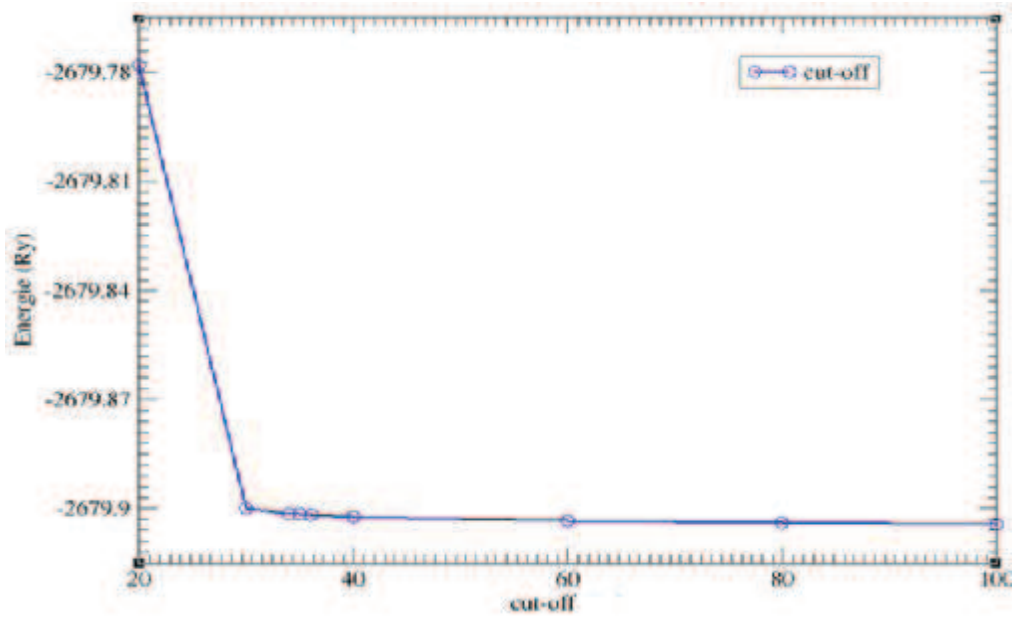
Cut-off	Energies (Ry)
20	-2679.77797361
30	-2679.89977830
34	-2679.90149179
35	-2679.90155875
36	-2679.90165875
40	-2679.90214407
60	-2679.90335572
80	-2679.90373159
100	-2679.90443490

**Tableau (III-1):** Les valeurs de l'énergie de coupure en fonction d'énergie de système  $BaFe_2As_2$  (Fmmm) à l'aide de code pseudo-potentiel (PWSCF).

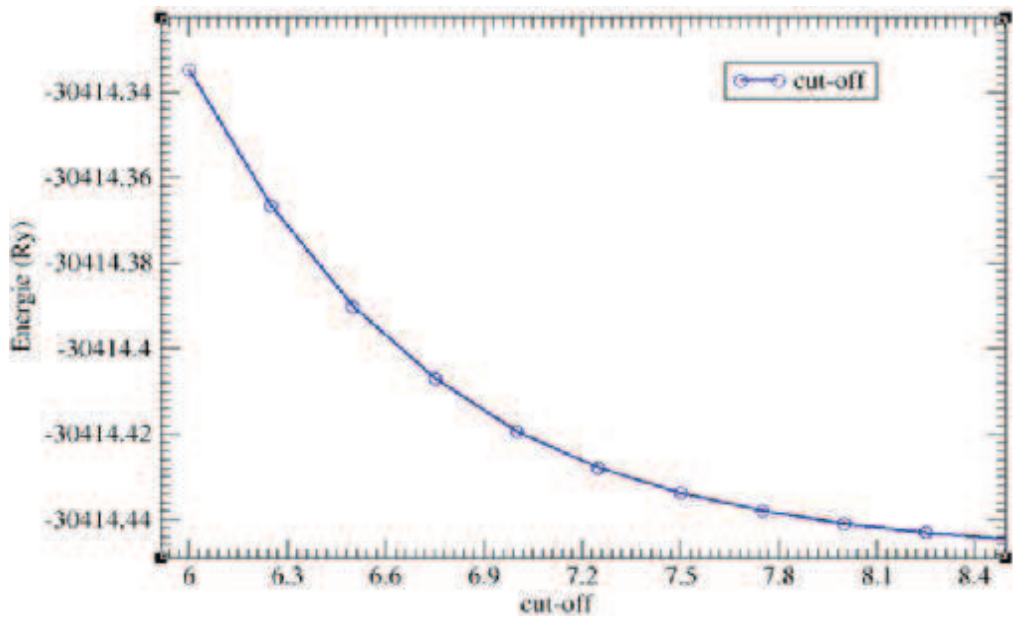
Cut-off	Energies (Ry)
6.0	-30414.33471488
6.25	-30414.36662068
6.50	-30414.39022887
6.75	-30414.40699967
7.00	-30414.41943719
7.25	-30414.42791706
7.50	-30414.43378103
7.75	-30414.43799326
8.00	-30414.44095151
8.25	-30414.44303936
8.50	-30414.44453890

**Tableau (III-2):** Les valeurs de l'énergie de système  $BaFe_2As_2$  (4I/mmm) en fonction d'énergie de coupure (cut-off) à l'aide du code tout-électrons (WIEN2k).





**Figure (III-1):** Evolution de l'énergie totale en fonction de l'énergie de coupure cut-off, pour le composé  $BaFe_2As_2$  (4I/mmm) par le code PWSCF.



**Figure (III-2):** Evolution de l'énergie totale en fonction de l'énergie de coupure cut-off pour le composé  $BaFe_2As_2$  (4I/mmm) par le code WIEN2k.

### III.3.1.1.B. Optimisation du nombre de points k:

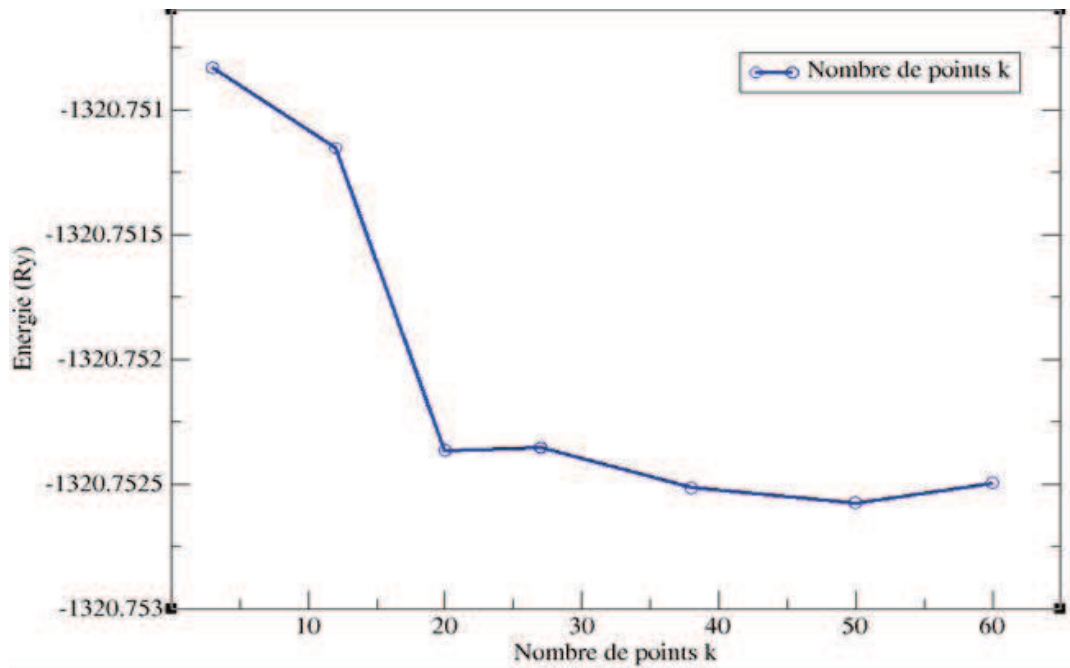
De la même façon, pour obtenir le nombre optimum de points k pour les calculs sur ce système par les deux méthodes pseudo-potentielle (PWSCF) et tout-électrons (WIEN2k), nous avons effectué des exécutions SCF où nous avons calculé l'énergie totale du système en variant le nombre des points k. Ces derniers sont utilisés pour l'intégration de certaines quantités "physiques" dans la première zone de Brillouin. Les tableaux illustrés ci-dessous montrent les valeurs d'énergies en fonction du nombre de points k correspondant obtenus. D'après les courbes sur les figure (III-3) et (III-4), nous remarquons que le nombre de points k dans les deux variantes tout-électrons et pseudo-potentielle et qui correspondent à l'énergie de convergence par les deux méthodes sont respectivement 600 et 50.

Nombre de points k	Energies (Ry)
3	-1320.75083135
12	-1320.75115215
20	-1320.75236639
27	-1320.75235539
38	-1320.75251546
50	-1320.75257597
60	-1320.75249601

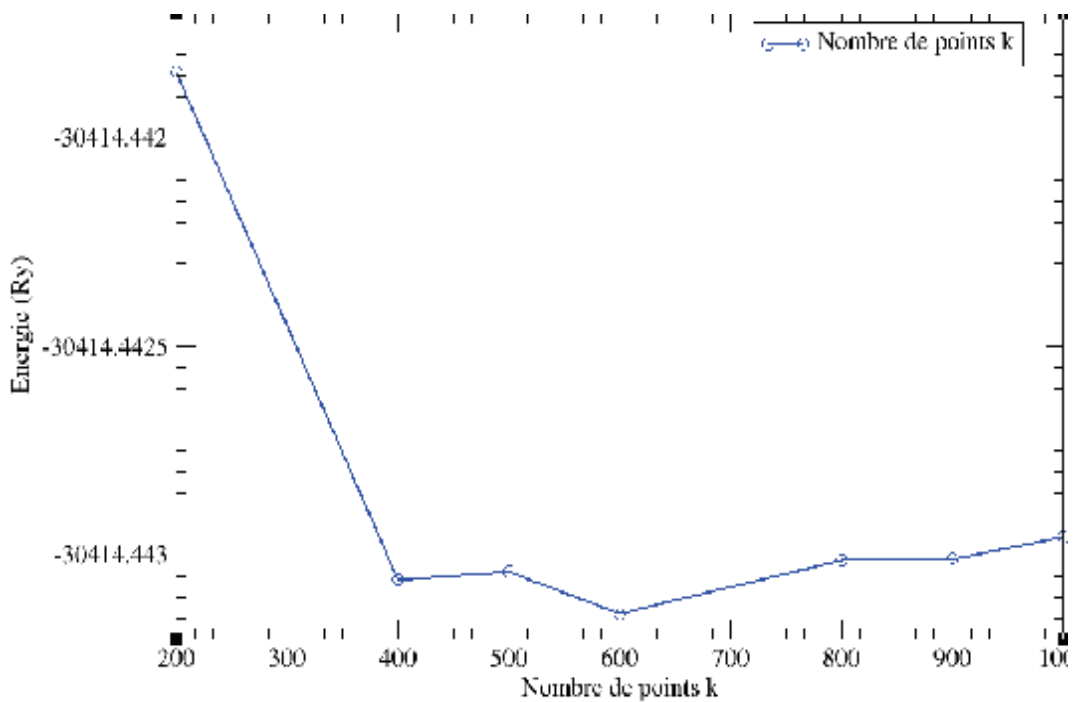
**Tableau (III-3):** Les valeurs de l'énergie du système  $BaFe_2As_2$  (4I/mmm) en fonction de nombre de points k à l'aide du code PWSCF.

Nombre de points k	Energies (Ry)
100	-30414.44284631
200	-30414.44184088
400	-30414.44305791
500	-30414.44303936
600	-30414.44314097
800	-30414.44301117
900	-30414.44300764
1000	-30414.44295649

**Tableau (III-4):** Les valeurs de l'énergie du système  $BaFe_2As_2$  (4I/mmm) en fonction du nombre de points k à l'aide du code WIEN2k.



**Figure (III-3):** Evaluation de l'énergie totale calculée par le code PWSCF en fonction du nombre de points k pour le composé  $BaFe_2As_2$  (4I/mmm).



**Figure(III-4):** Evolution de l'énergie totale en fonction du nombres de points k, pour le composé  $BaFe_2As_2$  (4I/mmm) par le code WIEN2.

### **III.3.1.2. Les propriétés structurales:**

Les propriétés électroniques d'un matériau donné à partir de sa structure à l'échelle microscopique, donc l'optimisation structurale du composé  $BaFe_2As_2$  et la détermination de la structure d'équilibre est une étape importante et fondamentale dans les calculs, nous avons essayé d'optimiser le système par les deux méthodes que nous avons utilisé à titre comparatif.

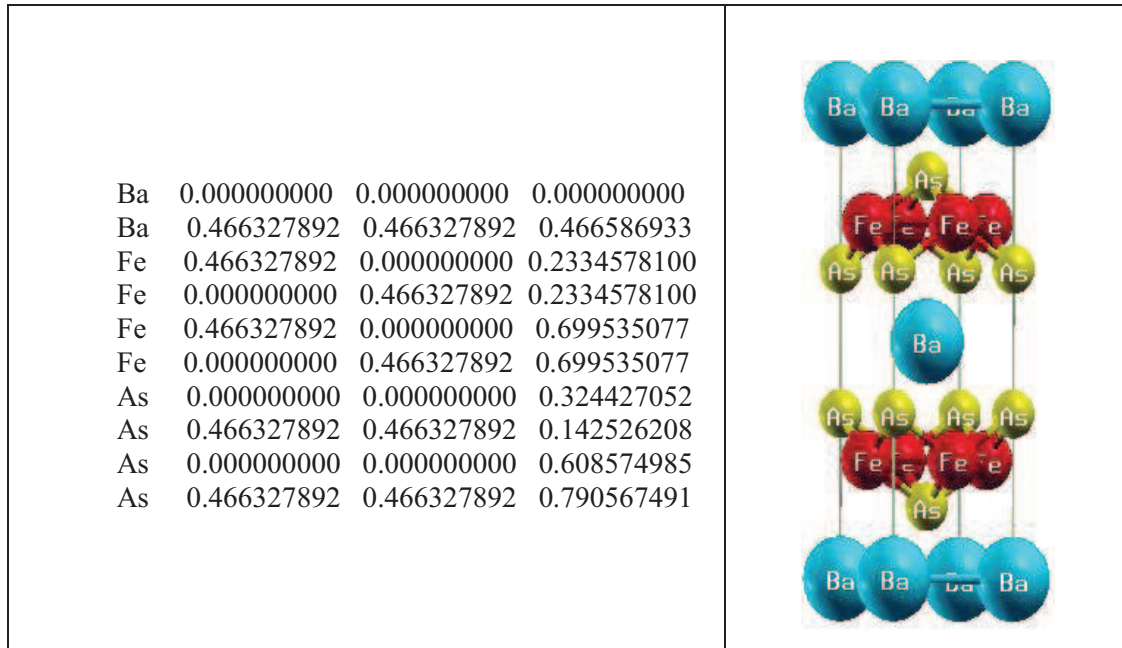
#### **III.3.1.2.a. Optimisation structurale par le code PWSCF:**

Par la technique "vc-relax", nous avons obtenu une structure atomique dans son état d'équilibre, incluant les constantes de maille et les positions atomiques du système.

Ce programme est une intégration entre deux programmes en alternance. Le premier "variable-cell" pour optimiser les valeurs des arêtes de la boîte de simulation avec positions atomiques fixes, la deuxième partie de ce programme est "relax" qui fait relaxer les positions atomiques, les paramètres de maille étant fixés à des valeurs données. Cela permet aux atomes de la structure considérée d'occuper les positions d'équilibre dans la boîte de simulation considérée.

La représentation schématique de la structure et les positions atomiques obtenues est indiquée dans la figure (III-5). Les paramètres de maille sont donnés dans le tableau (III-5).

Dans le processus de cette optimisation, il faut noter que durant la minimisation d'énergie totale des systèmes étudiés, nous avons imposé  $10^{-6}$  eV comme un seuil de convergence. Cet à dire la convergence d'une optimisation structurale est atteint lorsque la différence des énergies totales des deux dernières étapes consécutives est inférieure à cette valeur avec la force maximale autorisée sur chaque atome inférieure à  $10^{-6}$  eV/Å



**Figure (III-5):** Structure cristalline du  $BaFe_2As_2$  ( $4I/mmm$ ) et les positions atomiques dans la maille conventionnelle, obtenus à l'aide du code PWSCF. Les coordonnées sont exprimées en unité réduite  $x/a, y/b, z/c$ .

### III.3.1.2.A. Optimisation structurale par le code WIEN2k :

Une des caractéristiques les plus importantes du calcul à l'aide de ce code est l'utilisation de la symétrie. La phase tétragonale du composé  $BaFe_2As_2$  représente 16 symétries (pour plus de détails voir annexe 4). Ce nombre permet de minimiser le nombre des atomes dans la boîte de simulation de dix à cinq. Ainsi l'optimisation structurale à l'aide de ce code nécessite l'alternance de trois programmes.

1)-l'optimisation des constantes du réseau a, b et c qui correspondent à l'état fondamental sont déduits à partir du minimum de la courbe d'énergie.

2)-l'optimisation des positions atomiques par l'option "mini position". Nous avons effectué un calcul self-consistent de l'énergie totale pour plusieurs configurations atomiques prises au voisinage des positions atomiques extraites des formes géométriques données par des études empiriques [12]. Les positions atomiques obtenues ont été ensuite utilisées dans un autre calcul self-consistent "SCF" pour optimiser les paramètres du réseau a, b et c, et ainsi de suite.

Nous avons calculé l'énergie totale pour plusieurs valeurs du paramètre du réseau  $a$  au voisinage de la valeur expérimentale. Sa valeur correspondant à l'état fondamental est déduite à partir du minimum de la courbe  $E_{tot}(v)$  comme il est illustré par la figure(III-6). Cette courbe a été ensuite ajustée par l'équation d'état de Murnaghan [18]:

$$E(V) = E_0 + \frac{B_0 V}{B'_0} \left[ \frac{(V_0/V)^{B'_0}}{B'_0 - 1} + 1 \right] - \frac{B_0 V_0}{B'_0 - 1} \quad (III-1)$$

Où  $E_0$ ,  $V_0$  sont respectivement l'énergie totale et le volume à l'état d'équilibre de la maille élémentaire.  $B_0$  et  $B'_0$  sont le module de compressibilité à l'équilibre et sa dérivée par rapport à la pression respectivement.

De la même façon nous avons obtenu le paramètre  $c$  optimal à partir de la valeur  $a$  obtenue dans le calcul précédent pour plusieurs valeurs du rapport  $c/a$ . La courbe tracée dans la figure (III-7) représentée l'énergie en variant le rapport  $c/a$ . Nous mentionnons que la phase tétragonale est caractérisé par  $a=b \neq c$ , donc il n'est pas nécessaire de ré optimiser le paramètre  $b$ .

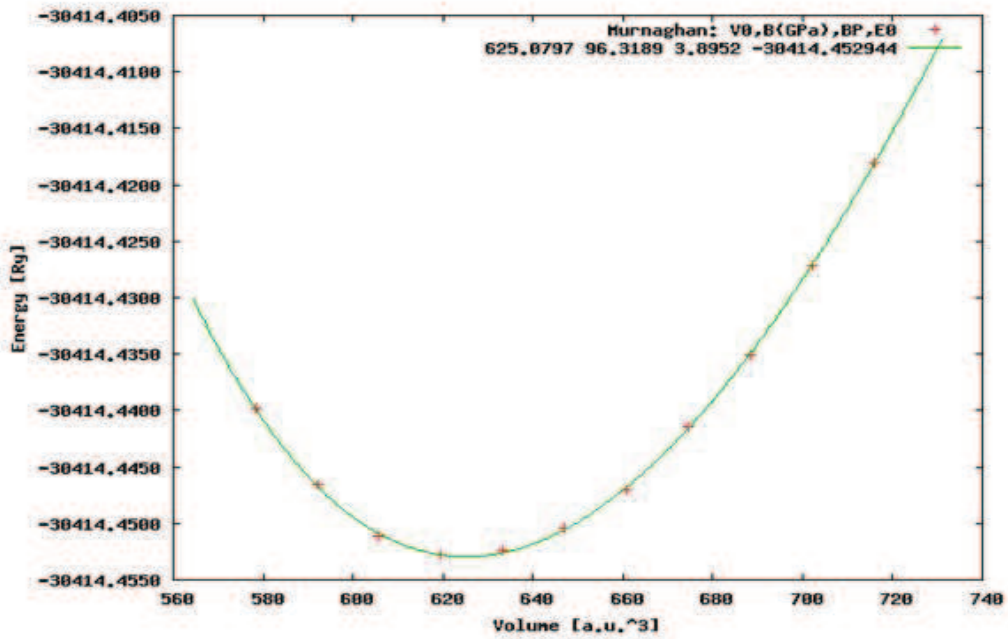
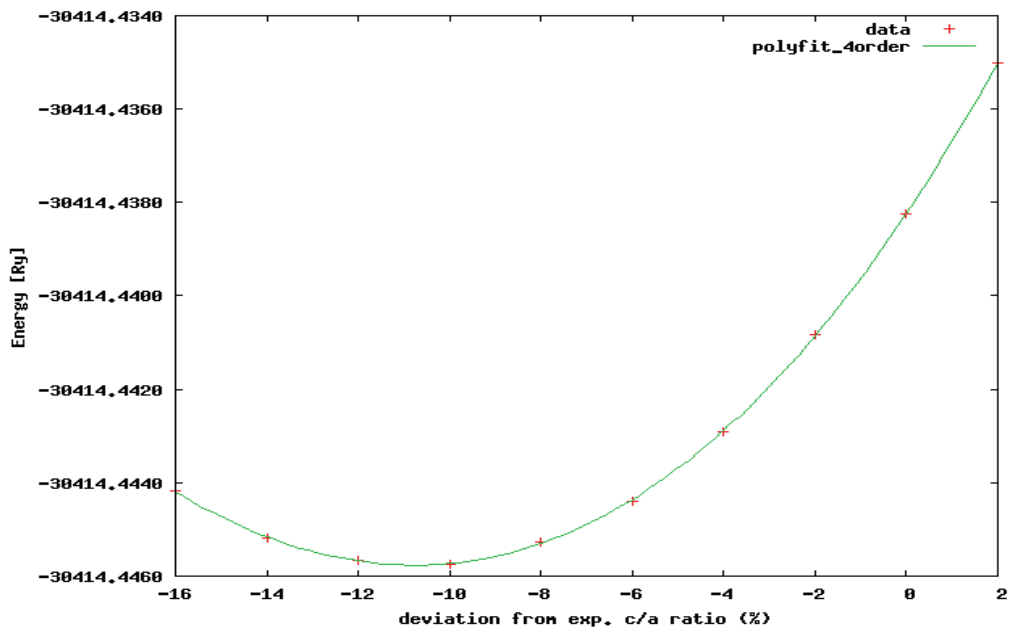


Figure (III-6): Variation de l'énergie totale en fonction du volume pour le composé  $BaFe_2As_2$  (4I/mmm) obtenue par le code WIEN2k.



Figure(III-7): Variation de l'énergie totale en fonction du rapport c/a pour le composé  $BaFe_2As_2$  (4I/mmm) obtenue par le code WIEN2k.

Nous constatons un bon accord entre nos résultats et les données expérimentales et théoriques disponibles comme le montre le tableau suivant.

	$a$ (Å)	$b$ (Å)	$C$ (Å)	$Fe-Fe$ (Å)	$Fe-As$ (Å)	$As-As$ (Å)	$Ba-As$ (Å)
<i>PWSCF</i> (notre calcul)	3.9483	3.9483	12.4515	2.7919	2.3178	3.701, 3.795	3.375
<i>WIEN2k</i> (notre calcul)	3.9470	3.9470	12.4474	2.7919	2.3178	3.701, 3.795	
<i>Autres calculs</i> <i>PWSCF</i> Ref[13]	3.9440	3.9440	12.4700	2.79	2.32	3.70 ,3.79	3.37
<i>Expérimental</i> Ref[12]	3.9600	3.9600	13.0100	2.80	2.40	3.74, 4.03	3.38

**Tableau (III -5):** Les résultats d'optimisation structurale (paramètres de maille et distances entre les atomes) de composé  $BaFe_2As_2$  (tétragonale), obtenu par le code PWSCF et WIEN2K.



## **Partie 2 : Etude du composé BaFe<sub>2</sub>As<sub>2</sub> (phase orthorhombique) par le code PWSCF.**

### **III.3.2.1. Détails de calcul:**

Pour permettre une évaluation de notre approche pour les systèmes à symétrie orthorhombique "Fmmm", nous avons effectué des calculs à l'aide de la méthode pseudo-potential, par le code PWSCF, dans le but de vérifier l'efficacité de cette méthode pour ce système.

En ce qui concerne l'énergie d'échange et corrélation de cette étude, nous avons utilisé l'approximation du gradient généralisée (GGA) paramétrées par Perdew, Burke et Enzerhof.

Les fichiers pseudo potentiel que nous avons utilisés sont de type ultra soft, la maille conventionnelle contenant 20 atomes distribués par une configuration atomique approximative prise à partir des données issues d'études expérimentales [11]. Les paramètres de maille expérimentale sont donnés par les valeurs  $a=5.614 \text{ \AA}$ ,  $b=5.574 \text{ \AA}$  et  $c=12.950 \text{ \AA}$ . Ces informations sont employées pour exécuter un calcul de type vc-relax afin d'optimiser les positions atomiques et les paramètres de maille  $a$ ,  $b$  et  $c$  de la même façon que nous avons évoqués pour la phase tétragonale (voir la partie 1 de chapitre III).

#### **III.3.2.1.B. Optimisation du nombre de points $k$ :**

Comme dans l'optimisation de l'énergie de coupure "cut-off", l'optimisation du nombre de points  $k$  utilisés pour l'intégration dans la première zone de Brillouin, nécessite des calculs auto-cohérent de l'énergie totale du système. D'après les valeurs dans le tableau (III-6), nous remarquons que la valeur optimale de la distribution des points  $k$  correspondant à l'énergie de convergence 'minimale' est 6, 6, 3 selon les axes  $x$ ,  $y$  et  $z$  dans l'espace réciproque respectivement, dans ce cas le nombre des points  $k$  est 27.

Nombre de points k	Energie (Ry)
3	-2679.89046980
12	-2679.89752604
20	-2679.90001000
27	-2679.90173581
38	-2679.89958710

**Tableau (III-6):** Les valeurs de l'énergie du système  $BaFe_2As_2$  (Fmmm) en fonction des points k à l'aide du code PWSCF.

### III.3.2.2. Les propriétés structurales:

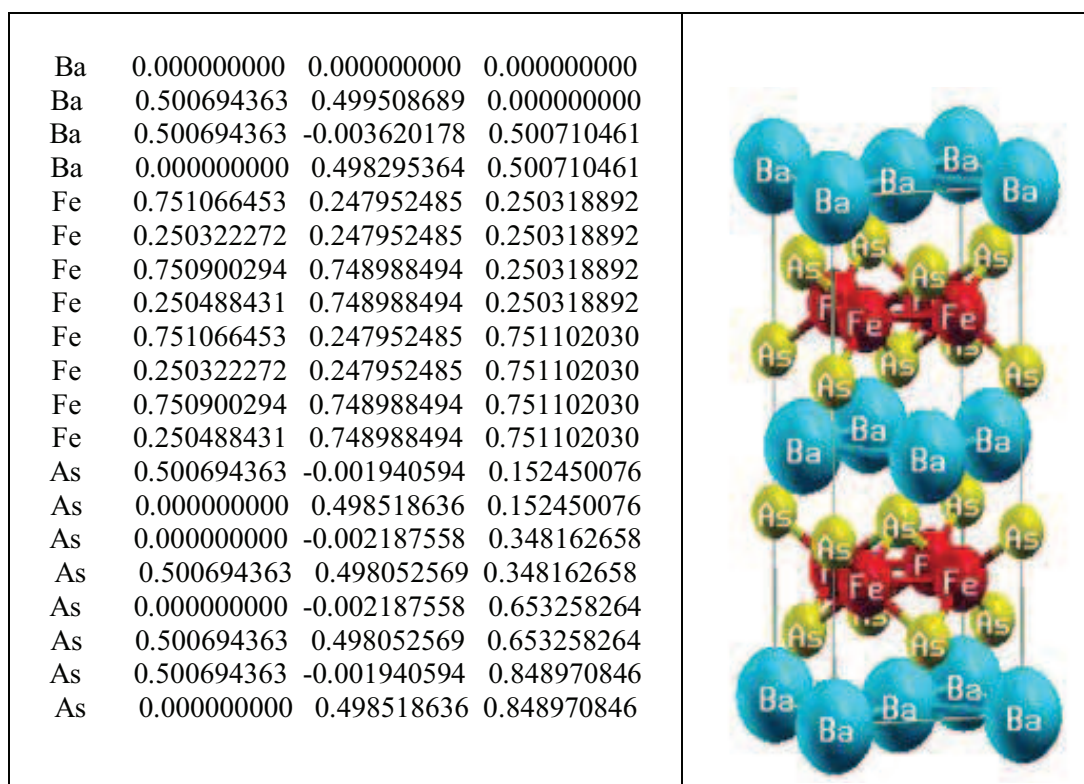
Par le programme vc-relax, nous avons obtenu une structure atomique dans son état d'équilibre, incluant, les constantes de maille et les positions atomiques dans la boîte de simulation du système considéré.

La géométrie de la structure obtenue est indiquée dans le tableau ci-dessous. La deuxième partie de ce programme, "relax", fonctionne sur la relaxation des positions atomiques. Cela permet aux dix atomes d'occuper les positions atomiques d'équilibre illustrées par la représentation schématique de cette structure ; voir la figure (III-8) où les longueurs réduites sont utilisées dans le tableau (III-7) correspondant.

Dans le processus de cette optimisation, outre la minimisation d'énergie, nous avons imposé les mêmes conditions pour le seuil de convergence et la force maximale autorisée sur chaque atome (voire le paragraphe III.1.2.1).

	<i>a</i> (Å)	<i>b</i> (Å)	<i>c</i> (Å)	<i>Fe-Fe</i> (Å)	<i>Fe-As</i> (Å)	<i>As-As</i> (Å)	<i>Ba-As</i> (Å)
<b>Notre calcul PWSCF</b>	5.581	5.581	12.429	2.794	2.316	3.949,3.69	3.370
<b>Autres calculs PWSCF<sup>a</sup> Ref[13]</b>	5.577	5.577	12.470	2.79 9	2.32	3.70; 3.7	3.370; 3.372
<b>Experimental<sup>b</sup> Ref[12]</b>	5.614	5.574	12.950	2.80	2.40	3.74;4.03	3.38

**Tableau (III -7):** Les résultats d'optimisation structurale, paramètres de maille et les distances entre les atomes du composé  $BaFe_2As_2$  (orthorhombique), obtenu par le code PWSCF.



**Figure (III-8):** Structure cristalline du  $BaFe_2As_2$  (Fmmm) et les positions atomiques dans la maille conventionnelle, obtenu à l'aide du code PWSCF.

### III.3.2.3. Les Propriétés électroniques:

#### III.3.2.3.A. La densité de charge:

La densité de charge électrique désigne la quantité de charge électrique par unité d'espace: par unité de longueur, de surface ou de volume. Donc on parlera de densité linéaire, surfacique ou volumique de charge. Elle nous fournit des informations précieuses sur le caractère des liaisons entre les atomes et la répartition de la densité de charge dans la maille conventionnelle (ou la boîte de simulation). Le transfert de charge entre les atomes ou les couches atomiques peut être obtenu avec des techniques appropriées. Ces informations peuvent être utiles dans la compréhension des propriétés du système.

Ici, nous présentons les résultats d'analyse du calcul de la distribution de la densité électronique pour la phase tétragonale (4I/mmm), et la phase orthorhombique (Fmmm), obtenues à l'aide du code PWSCF. La densité de charge est représentée par des contours d'égalité de valeurs dans les plans cristallographiques considérés. Voir la figure (III-9), les sous figures A, B, et C correspondant aux plans (100), (110) et (001) de la phase orthorhombique. La densité de charge de la phase tétragonale pour les plans (100) et (001) présentée dans les sous figures D et E de la figure (III-10). Notons que les contours peuvent être tracés en prenant un choix quelconque du plan cristallographique. Les autres plans aident à mieux comprendre la répartition de la charge dans l'espace.

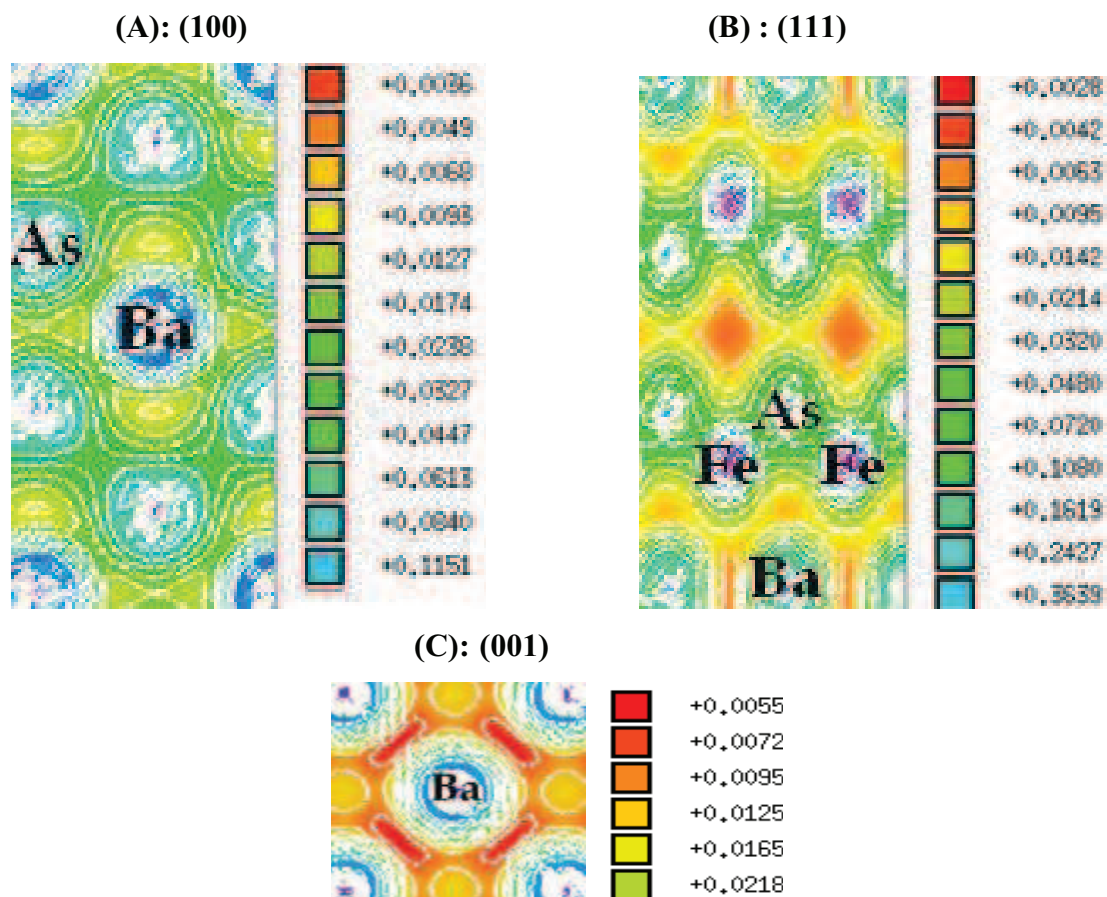
En dépouillant ces contours nous pouvons remarquer que:

- La densité électronique dans les deux phases du composé  $BaFe_2As_2$  est faible entre les atomes de Ba ( $0.0057$  électrons/ $A^3$  et  $0.0055$  électrons/ $A^3$ ) pour la phase orthorhombique et tétragonale respectivement.
- La densité de charge entre les atomes de Ba et As ( $0.0174$  électrons/ $A^3$  et  $0.0194$  électrons/ $A^3$ ) pour la phase orthorhombique et tétragonale respectivement.
- La densité de charge entre les atomes de Ba et Fe ( $0.0095$  électrons/ $A^3$  et  $0.0142$  électrons/ $A^3$ ) pour la phase orthorhombique et tétragonale respectivement.

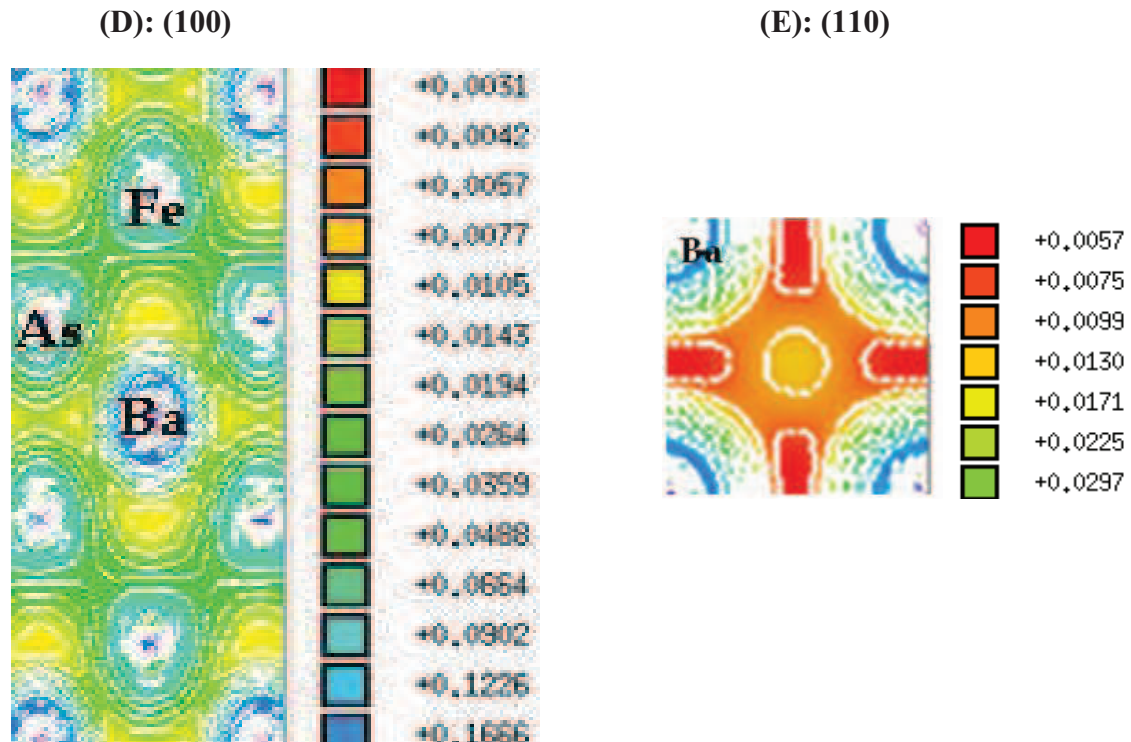
Ces remarques indiquent l'absence de la liaison covalente entre ces atomes est la présence de la liaison métallique dans ce système.

- D'autre part la densité de charge est élevée autour des ions de fer et l'arsenic ( $0.0480 \text{ électrons}/\text{Å}^3$  et  $0.0359 \text{ électrons}/\text{Å}^3$ ) pour la phase Fmmm et  $4I/\text{mm}$ . Cette hausse de la densité de charge est due à l'hybridation forte entre les orbitales Fe-3d et As-4p (d'après les résultats de calcul de la DOS que nous discuterons dans un paragraphe séparé). Chaque atome de fer forme quatre liaisons avec les atomes d'arsenic (As-Fe-As) qui se trouvent en différents les directions dans la phase Fmmm et forme trois liaisons de même type dans la phase  $4I/\text{mmm}$ .

Ce résultat est en bon accord avec les résultats théoriques de la référence [14] pour le composé LaOFeAs de type pnictures de fer '1111' et pour le composé  $BaFe_2As_2$  [13].



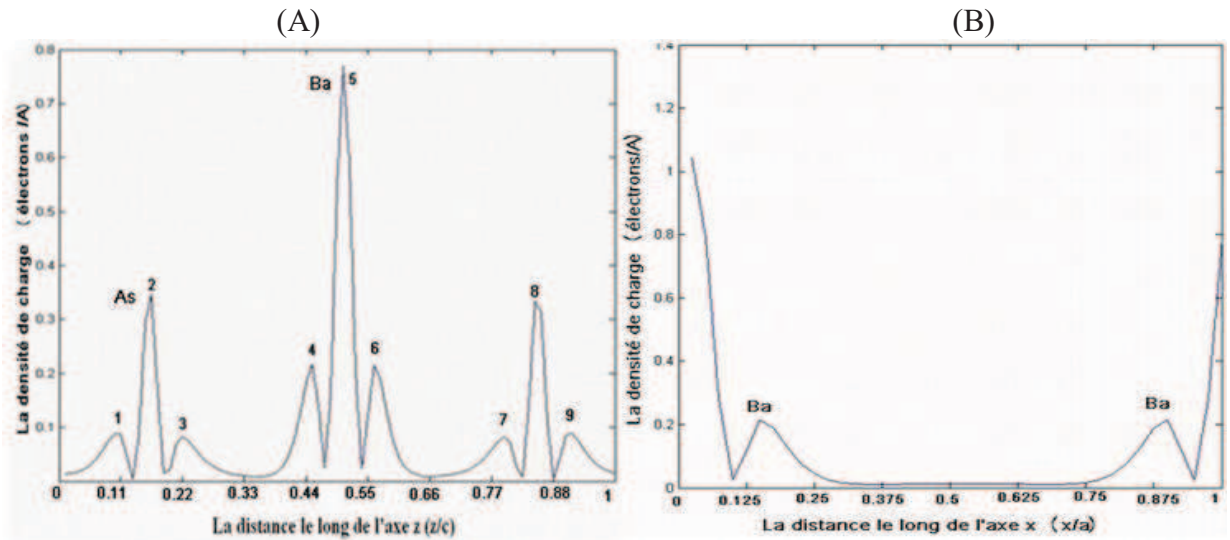
**Figure (III-9):** Contours d'égalité de densité de charge des plans (100), (110) et (001) du composé  $BaFe_2As_2$ , pour la phase orthorhombique (Fmmm) obtenus par le code PWSCF du pseudo potentiel.



**Figure (III-10):** Contours d'égalité de densité de charge des plans (100) et (001) du composé  $BaFe_2As_2$  pour la phase tétragonale ( $4I/mmm$ ) obtenus par le code PWSCF du pseudo-potential.

Pour une bonne description et compréhension de la distribution de la densité de la charge, nous avons présenté dans la figure (III-11) le profil de la densité de charge de valence du composé  $BaFe_2As_2$  en phase orthorhombique le long des paramètres de maille  $c$  et  $a$ . Nous remarquons que la distribution de charge selon l'axe  $z$  avec  $x/a=0.5$  est caractérisé par une grande symétrie, les pics 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8 et 9 représentent et marquent les contributions des différents atomes. Les trois pics 4, 5 et 6 représentent la densité de charge due à l'atome Ba, elle est centrée au milieu de la face de la cellule conventionnelle où la densité de charge (nuages électronique) autour de cet atome est affectée par les électrons de valence.

D'autre part les pics 1, 2 et 3 représentent la densité de charge due à l'atome d'arsenic le pic 1 et 3 due aux électrons de valence, le pic 2 des électrons de semi-cœur. La même remarque pour l'ensemble des pics 7, 8 et 9. peut être constatée où les atomes d'arsenic sont distribués aux quarts et trois quarts le long de l'axe  $c$ .



**Figure(III-11):** Profils de la densité de charge de valence du composé BaFe<sub>2</sub>As<sub>2</sub> de la phase orthorhombique le long de l'axe z : (A) x/a=0.5, (B) x/a=0.25.

D'après la sous-figures (A) nous pouvons conclure que la liaison entre la Ba et As, elle corépondant la distance 0.33 et 0.66. La densité à mi-distance est égale à 0.01 électrons/ Å<sup>3</sup>.

La sous-figures (B) nous fournit des informations sur la liaison entre les atomes de Ba. Elle est presque nulle malgré la grande taille du nuage électronique des atomes, ce qui est dû peut-être à la distance relativement longue entre eux.

Donc les plus fortes liaisons se trouvent entre les atomes Fe et As d'après les sous-figures (E), (F) de la figure (III-9) la densité à mi-distance est presque égale à 0.05 électrons/ Å<sup>3</sup>). Elle est dûe aux nuages électroniques des atomes, et la distance relativement petite entre chaque atome de fer lié à quatre atomes d'arsenic.

### III.3.2.3.B. La structure des bandes d'énergie:

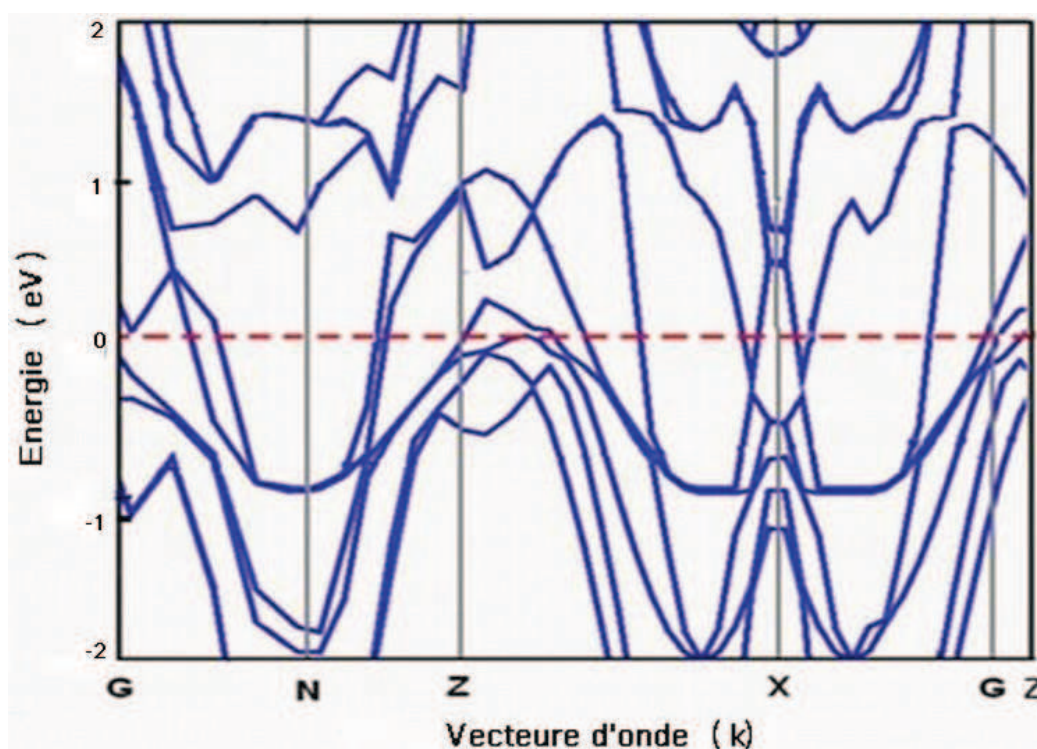
Par définition, la structure des bandes est une modélisation des valeurs d'énergie que peuvent prendre les électrons d'un solide à l'intérieur de celui-ci. D'une façon générale, ces énergies ont la possibilité de prendre des valeurs dans certains intervalles, à savoir les bandes permises "bande de valence" et " bande de conduction" lesquelles sont séparées parfois par des bandes d'énergie interdite. Sur la base de cette description, il est possible d'expliquer schématiquement le comportement électrique



de certains composés et de les classer en isolants, conducteurs ou semi-conducteurs selon la façon dont ces bandes sont réparties.

Pour avoir une analyse de ce type, nous avons calculé la structure de bande dans la cellule primitive de la structure optimisée du système  $BaFe_2As_2$  pour les deux phases, orthorhombique (Fmmm) à l'aide du code PWSCF et la phase tétragonale (4I/mmm) calculée en utilisant les deux codes PWSCF et WIEN2k. Les résultats obtenus sont illustrés respectivement dans les figures (III-12), (III-13) et (III-14). Ces calculs sont effectués le long des directions des plus hautes symétries dans la première zone de Brillouin pour un intervalle énergétique -2 à 2 eV.

De façon général d'après les figures (III-13) et (III-14) nous constatons une certaine ressemblance entre les résultats de structures des bandes du système tétragonale (4I/mmm) obtenues par les deux codes PWSCF et WIEN2K, bien que quantitativement, elles soient différentes.



**Figure (III-12):** La structure de bande électronique du  $BaFe_2As_2$  en phase orthorhombique à l'aide du code PWSCF.



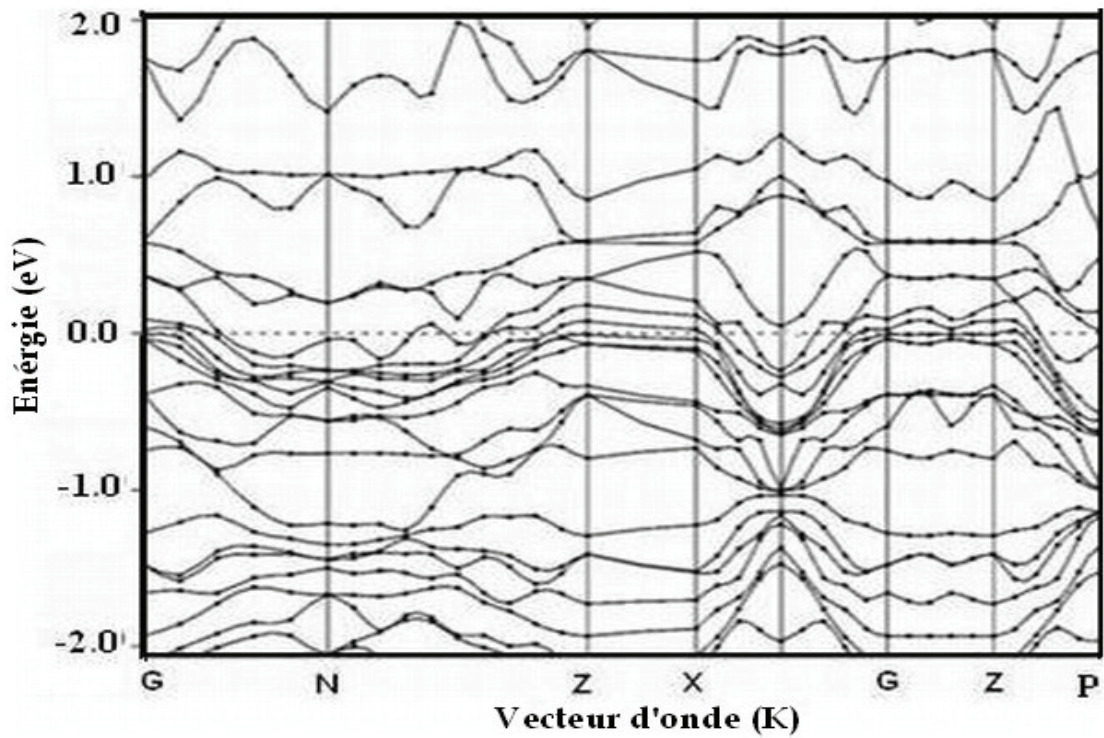


Figure (III-13): Structure de bande électronique du  $BaFe_2As_2$  en phase tétragonale calculée par la méthode PWSCF.

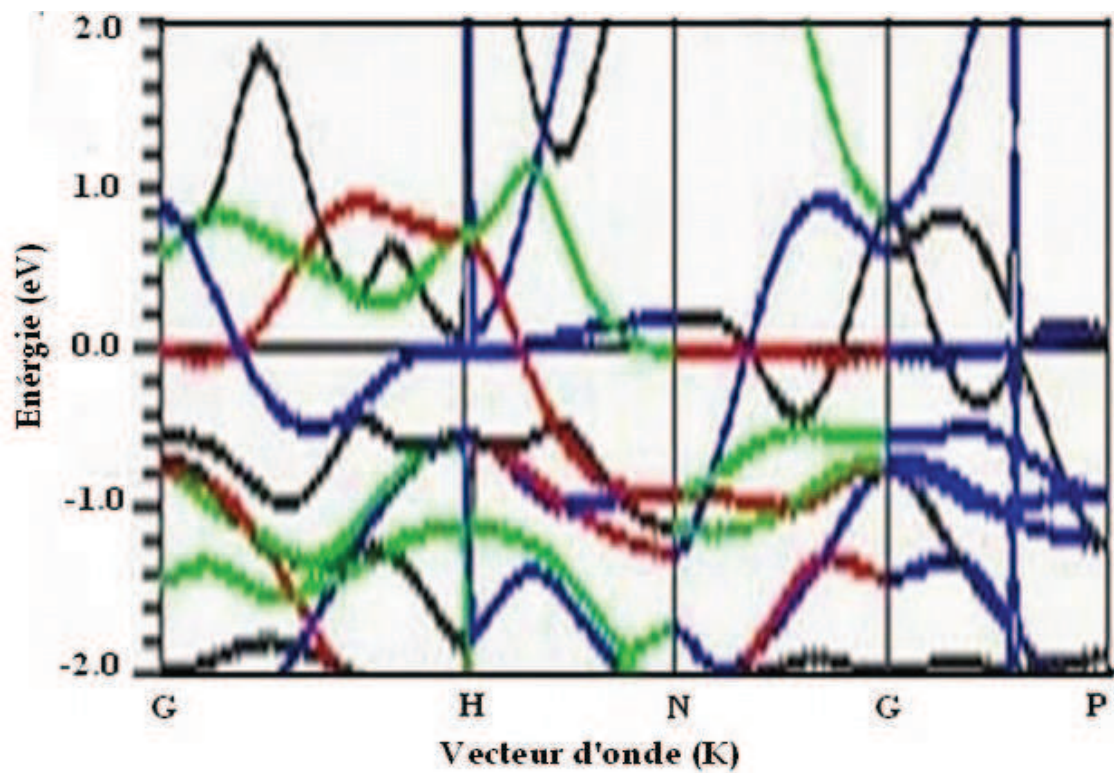


Figure (III-14): Structure de bande électronique du  $BaFe_2As_2$  en phase tétragonale calculée par le code WIEN2.

- Dans les deux phases du composé  $BaFe_2As_2$ , les bandes énergétiques des couches  $Fe_2As_2$  sont dominantes près du niveau de Fermi, avec un grand chevauchement entre les bandes de valence et de conduction, ce qui permet aux électrons de passer directement de la bande de valence à la bande de conduction et de circuler dans tout le solide. Donc on peut dire que le ce système est métallique dans les deux phases.

D'après ces remarques nous concluons, l'importance des orbitales 3d de fer et 4p de l'arsenic à la conductivité de ce matériau.

D'autre part, on peut révéler les effets des différentes couches atomiques sur la structure électronique, de calculer également les bandes des atomes de Ba individuellement et les couches  $Fe_2As_2$  ayant les mêmes configurations atomique dans la cellule primitive optimisé.

Nos résultats obtenus à l'aide de deux méthodes sont en accord avec les résultats précédents, la structure de bande en générale caractérisée par le chevauchement des bandes énergétiques au niveaux de Fermi. La structure des bandes est calculée pour le composé de type "1111"  $LaFeAsO$  et  $LaFePO$  à l'aide de la méthode LDA [14], pour le composé  $Sr_2VO_3FeAs$  par K. W. Lee et W. E. Pickett [19] ainsi que l'étude théorique de composé  $BaFe_2As_2$  effectué par le groupe de recherche E. Aktürk et S. Ciraci [13].

### III.3.2.3.C. La densité d'états (DOS):

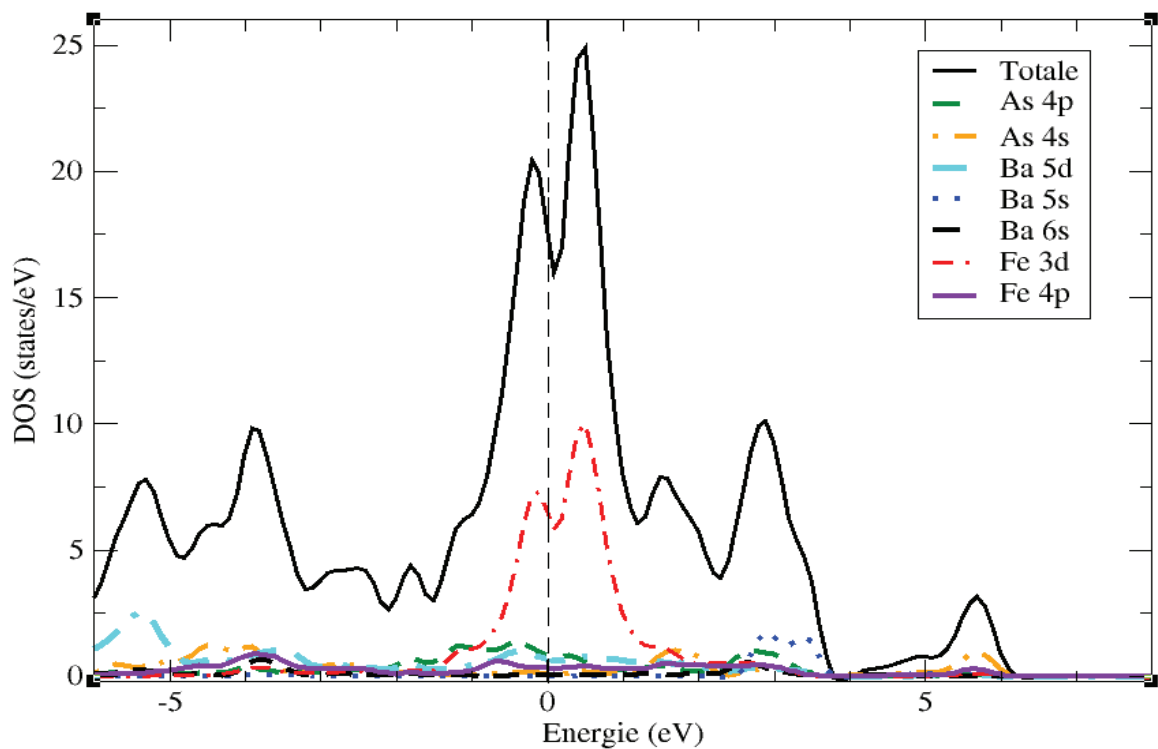
Nous avons calculé les densités d'états DOS (Density Of States) totales et partielles du composé  $BaFe_2As_2$  pour les deux phases : la phase orthorhombique (Fmmm) à l'aide du code PWSCF et la phase tétragonale (4I/mmm) à l'aide de deux codes PWSCF et WIEN2K. Nous avons ramené le niveau de Fermi à l'origine des énergies. Les résultats sont illustrés respectivement dans les figures (III-15), (III-16), (III-17) et la figure (III-18) présentent les densités partielles du composé  $BaFe_2As_2$  pour les deux phases.

D'une façon générale, pour la phase tétragonale (4I/mmm) on remarque que les densités d'états pour les deux méthodes ont les mêmes allures au-dessus l'énergie -1eV avec la présence de quelques fines différences. A partir de l'énergie -6 eV jusqu'à 8 eV, nous pouvons distinguer trois régions :

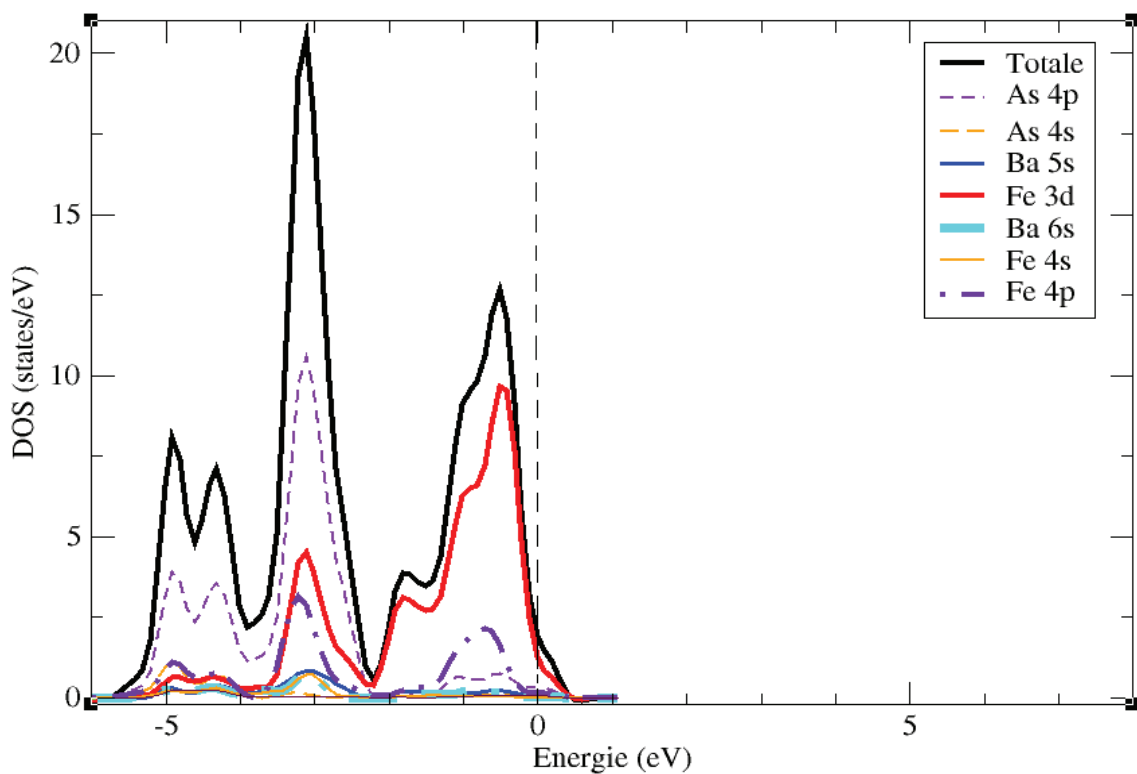
- La première région est représenté les énergies les plus basses, elle caractérisée par la contribution des états 6s de l'atome Ba. Ils montrent des intensités plus fortes dans la phase Fmmm par le PWSCF et 4I/mmm par le WIEN2k.
- La deuxième région est voisinage de niveau de Fermi, cette partie est dominée principalement par une forte hybridation entre les orbitales Fe-3d et As-4p, cette dernière conduit à l'apparition d'un pic au voisinage de l'énergie de Fermi.
- La troisième région est au-dessus de niveau de Fermi il caractérisée par des contributions non négligeables des orbitales 6s de Ba pour la densité d'états calculée par la méthode tout-électron présentée dans la figure (III-17). Cette allure n'apparaît pas dans les calculs par la méthode pseudo-potentiel (code PWSCF).

D'autre part les résultats obtenus pour les densités d'états partielles (PDOS) de phase orthorhombique et tétragonale voir la figure (III-18), il montrent qu'il y'a une relation entre les orbitales de fer et d'arsenic pour les deux phases, cette relation est caractérisée par la présence de pics pour les mêmes valeurs d'énergie.

Les résultats obtenus pour les densités d'états totales (DOS) sont en accord avec les résultats obtenus dans la référence [13]. La densité partielle pour les allures sont presque identiques (hybridation des orbitale Fe-3d et As-4p). Cependant, les intensités des différents pics montrent des différences plus ou moins prononcées. Cela est peut être dû au différences des pseudo-potentiels utilisée



**Figure (III-15):** Densités d'états totales (DOS) et partielles (PDOS) de la phase orthorhombique de  $BaFe_2As_2$  obtenues par le code PWSCF.



**Figure (III-16):** Densités d'états totales et partielles de la phase tétragonale de  $BaFe_2As_2$  obtenues par le code PWSCF.

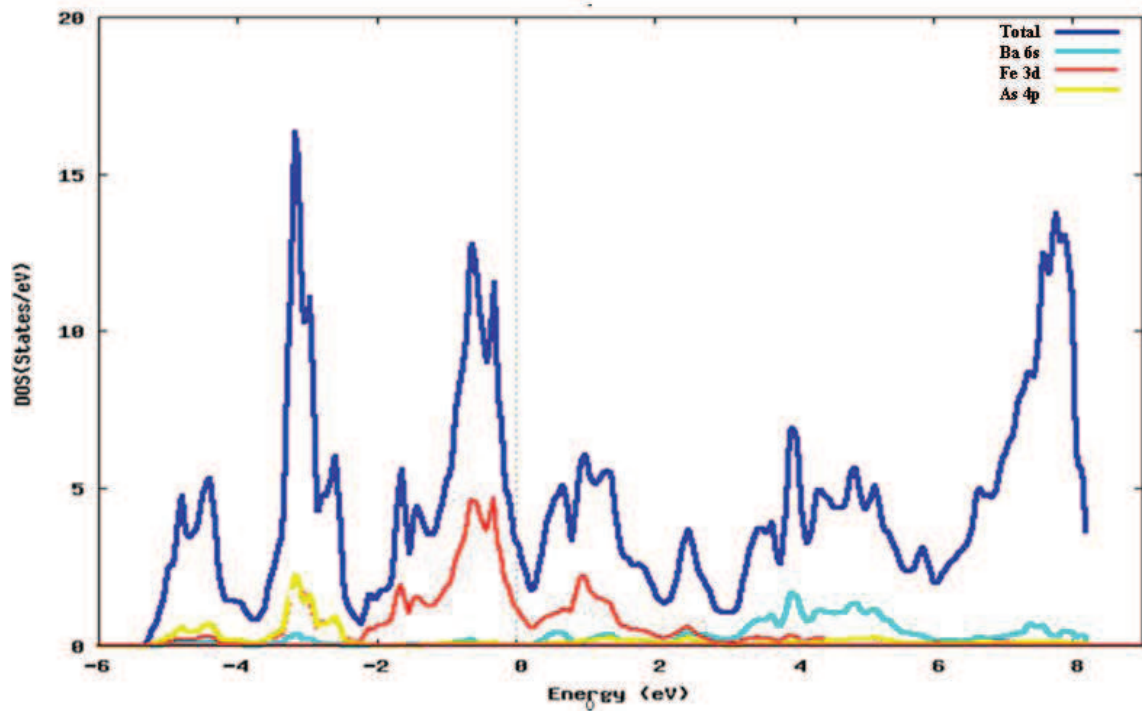


Figure (III-17): Densités d'états totale et partielles de la phase tétragonale de  $BaFe_2As_2$  obtenues par le code WIEN2k.

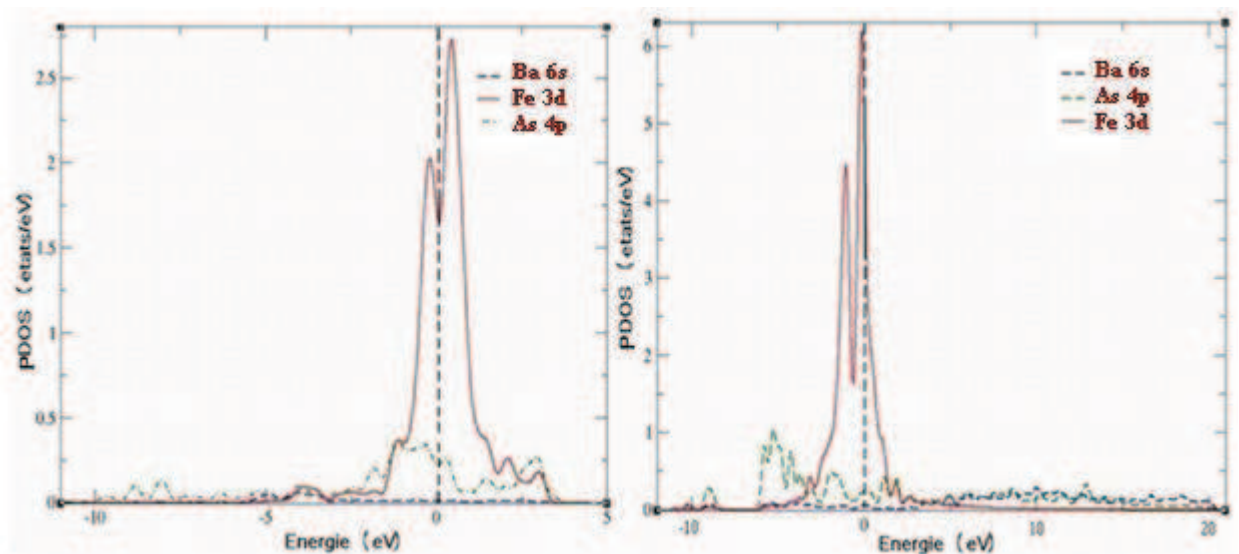


Figure (III-18): Densités d'états partielles des phases orthorhombique (A) et tétragonale (B) de la  $BaFe_2As_2$  obtenues par le code PWSCF.

On peut désigner dans ces figures les remarques suivantes:

- 8 pics de Fe-3d, ils sont séparés par l'énergie de Fermi contribuant de façon liante ou anti-liante. Les quatre premiers pics représentent et marquent les pics des états liants.

- d'autre part, les quatre pics de hautes valeurs d'énergie sont représentatifs des états anti-liants. La remarque la plus intéressante dans les deux courbes de fer et d'arsenic est que les pics liants et anti-liants sont pleins (tous au dessous du niveau de Fermi) sauf celui du Fe-3d qui est partiellement plein. Nous pouvons dire que la liaison entre le fer et l'arsenic est relativement forte. Ce résultat est en bon accord avec les résultats des références [13] et [22].



## **Partie 3 : Etude de quelques composés issus de substitution dans le $BaFe_2As_2$**

### **III.3.3.1. Introduction:**

Malgré l'importance des supraconducteurs dans le domaine de la technologie, les pnictures n'ont-elles pas encore réussi à entrer largement, ils restent dominés par les supraconducteurs métalliques classiques à base de niobium (Nb) et les supraconducteurs à base d'oxygène de cuivre, "les cuprates". Ceci est principalement dû à la température critique, qui est encore moins élevée.

Dans cette partie d'étude nous présentons un travail qui n'a jamais encore été effectué. Il est basé sur la substitution du composé  $BaFe_2As_2$ . Ce dernier est traité dans la première partie de cette étude. Les résultats obtenus nous ont fourni des informations précieuses sur les propriétés de ce composé à l'échelle microscopique. Il est intéressant de savoir si des substitutions bien choisies améliorent ou donnent des propriétés similaires. Nous avons alors entrepris l'étude de la substitution dans laquelle nous avons remplacé l'arsenic par l'azote pour le premier cas, et le baryum par le magnésium pour le deuxième. Ces études ont été réalisées à l'aide de la méthode pseudo-potentiel que nous venons de décrire.

### **III.3.3.2. Les substitutions étudiées :**

#### **III.3.3.2.A Substitution de Baryum par le Magnésium dans le $BaFe_2As_2$**

Les deux éléments appartiennent au même groupe principal, ce sont des alcalino-terreux, d'où ils ont la même structure électronique de la couche extérieure ( $ns^2$ ). Le rayon atomique augmente dans le groupe en se déplaçant vers le bas du tableau périodique. Donc Le rayon atomique de Baryum est plus grand que celui du Magnésium. La même remarque s'applique pour les rayons ioniques des deux atomes (0.065 nm pour  $Mg^{2-}$  et 0.135 nm pour  $Ba^{2-}$ ) [20]. On s'attend à ce que les atomes de Magnésium devraient occuper les mêmes sites que le Baryum sans altérer ou déformer le réseau cristallin. Dans ce cas, la structure du composé peut être conservée. C'est ce que nous allons essayer de savoir par l'étude de substitution de Baryum par Magnésium dans le composé  $BaFe_2As_2$ .

### III.3.3.2.B. Substitution de l'arsenic par l'azote dans BaFe<sub>2</sub>As<sub>2</sub>:

L'arsenic est un élément pnicture, sont des composés de l'un des éléments pnictures phosphore, l'arsenic, l'antimoine et du bismuth, sous forme de toutes sortes de matériaux exotiques, certains sont paramagnétiques ou diamagnétique à température ambiante, d'autres sont antiferromagnétiques ou ferromagnétiques, mais à basse température, certains sont transparents, d'autres réfractaires certains ont des trous où vous attendriez d'un électron et d'autres encore produire de l'électricité quand ils sont chauds. Les pnictures forment une gamme diversifiée de semi métaux et semi-conducteurs.

De la même façon que le magnésium est substitué par le baryum dans le composé  $BaFe_2As_2$ , il est possible de substituer l'arsenic par un autre élément, le choix se porte naturellement sur la famille des pnictures pour obtenir le pnictide de fer  $BaFe_2R_2$  (R=nitrogène, phosphore, l'antimoine ou bismuth). Dans cette étude, nous avons examiné la substitution de l'arsenic par l'azote dans la structure  $BaFe_2As_2$ .

On remarque que le rayon de l'ion  $As^{2+}$  est un peu différent de celui de l'ion  $N^{2+}$  (0,171 nm pour  $N^{2+}$ , 0,222 nm pour  $As^{2+}$ )[20], ce qui offre la chance de conserver la structure initiale  $BaFe_2As_2$ . On peut poser la question pour les caractères généraux résultant de ces substitutions.

### III.3.3.3. Propriétés structurales des composés MgFe<sub>2</sub>As<sub>2</sub> et BaFe<sub>2</sub>N<sub>2</sub>:

Les géométries des structures de ces composés peuvent être optimisées davantage par la méthode pseudo-potential à l'aide du code de calcul PWSCF. Dans un fichier de calcul *vc-relax* de composé  $BaFe_2As_2$ , nous remplaçons les atomes de baryum par des atomes de magnésium.

De la même façon pour la substitution de l'arsenic par l'azote se traduit par des modifications légères des positions atomiques au sein de la maille. Les résultats que nous avons obtenus sont illustrés respectivement dans les tableaux (III-8) et (III-9)



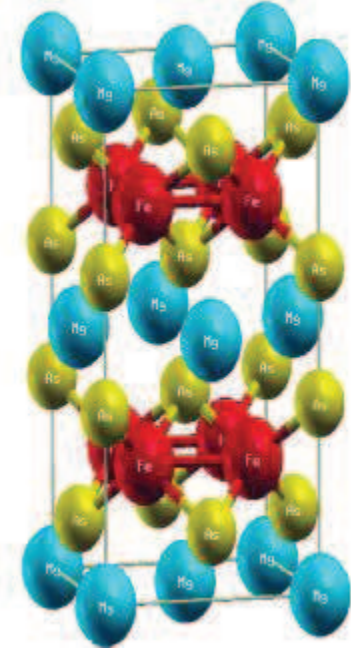
pour les composés  $MgFe_2As_2$  et  $BaFe_2N_2$ . Ainsi les résultats des positions atomiques pour les deux composés sont illustrés dans les figures (III-19) et (III-20).

En général la structure laminaire se conserve dans les deux substitutions  $MgFe_2As_2$  et  $BaFe_2N_2$ . Les paramètres de mailles obtenus a et b sont similaires aux résultats de structure du composé  $BaFe_2As_2$  d'une part contenant des couches atomiques de Fe et As ou Fe et N. Le désaccord avec les résultats de calcul des paramètres de maille s'explique par la différence des tailles atomiques. La longueur de la liaison As-Fe dans la substitution  $MgFe_2As_2$  (2.316 Å -2.258 Å) se trouve légèrement réduite. (Voire l'annexe 3 )

<i>Le composé</i>	<i>a(Å)</i>	<i>b(Å)</i>	<i>c(Å)</i>	<i>Fe-Fe (Å)</i>	<i>Fe-As (Å)</i>	<i>As-As (Å)</i>	<i>Ba-As (Å)</i>
<i>BaFe<sub>2</sub>As<sub>2</sub></i>	5.581	5.581	12.429	2.794	2.316	3.949,3.69	3.370
<i>MgFe<sub>2</sub>As<sub>2</sub></i>	5.6347	5.6347	9.6627	2.847	2.258	5.634,3.991	3.026, 5.554

**Tableau (III -8):**Les résultats des calculs des paramètres de maille et des distances entre atomes dans les composés  $BaFe_2As_2$  et  $MgFe_2As_2$  obtenus par le code PWSCF.

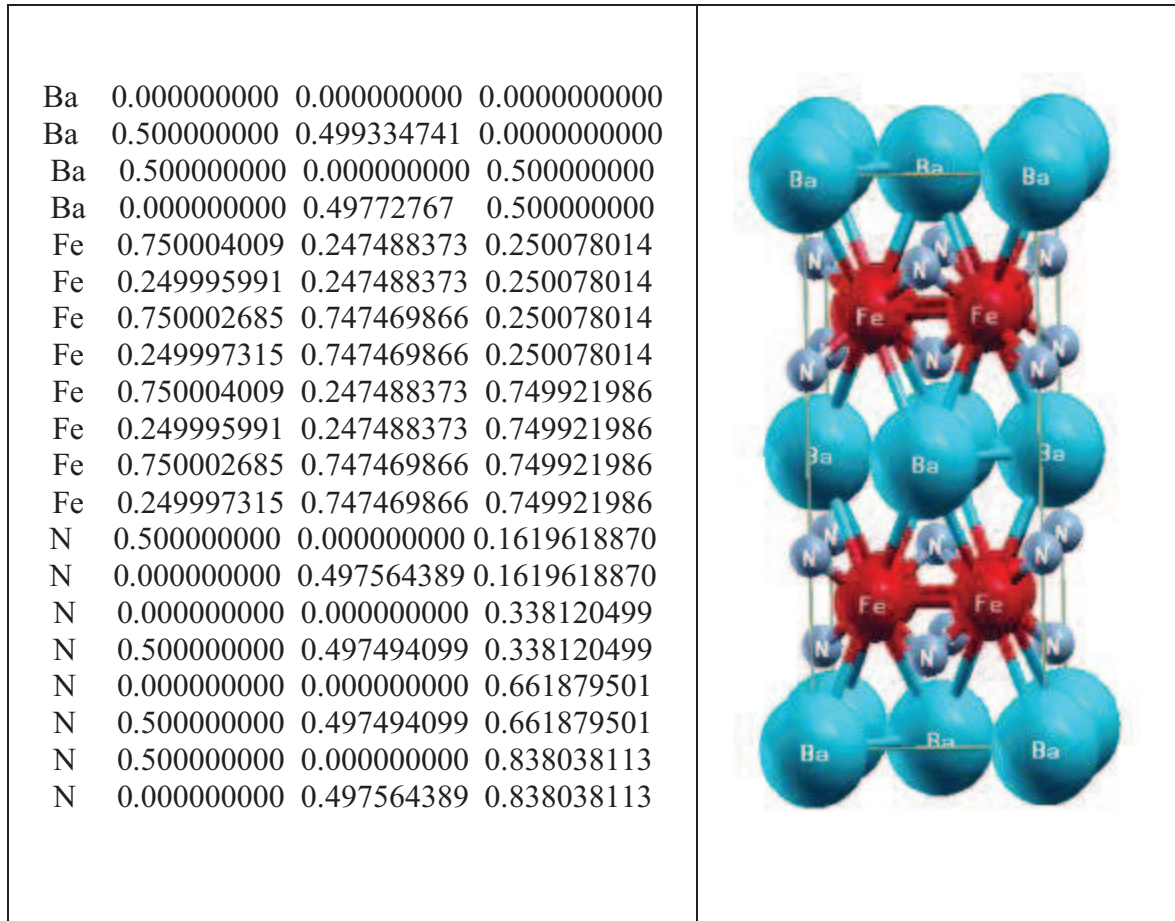
Mg	0.000000000	0.000000000	0.000000000
Mg	0.505278953	0.496879350	0.000000000
Mg	0.505278953	0.000000000	0.488692949
Mg	0.000000000	0.498171819	0.488692949
Fe	0.757873015	0.250731179	0.252695681
Fe	0.252684891	0.250731179	0.252695681
Fe	0.757900104	0.756074037	0.252695681
Fe	0.252657802	0.756074037	0.252695681
Fe	0.757873015	0.250731179	0.757854613
Fe	0.252684891	0.250731179	0.757854613
Fe	0.757900104	0.756074037	0.757854613
Fe	0.252657802	0.756074037	0.757854613
As	0.505278953	0.000000000	0.132371544
As	0.000000000	0.503677911	0.132371544
As	0.000000000	0.000000000	0.372945241
As	0.505278953	0.503561006	0.372945241
As	0.000000000	0.000000000	0.637605053
As	0.505278953	0.503561006	0.637605053
As	0.505278953	0.000000000	0.878178749
As	0.000000000	0.503677911	0.878178749



**Figure (III-19) :** La structure cristalline du composé  $MgFe_2As_2$  et les positions atomiques en coordonnées réduites dans la maille conventionnelle obtenue à l'aide du code PWSCF.

<i>Le composé</i>	<i>a(Å)</i>	<i>b(Å)</i>	<i>c(Å)</i>	<i>Fe-Fe (Å)</i>	<i>Fe-As (Å)</i>	<i>As-As (Å)</i>	<i>Ba-As (Å)</i>
<i>BaFe<sub>2</sub>As<sub>2</sub></i>	<i>5.581</i>	<i>5.581</i>	<i>12.429</i>	<i>2.794</i>	<i>2.316</i>	<i>3.949, 3.69</i>	<i>3.370</i>
<i>BaFe<sub>2</sub>N<sub>2</sub></i>	<i>4.754</i>	<i>4.754</i>	<i>11.045</i>	<i>2.377</i>	<i>1.935</i>	<i>4.754, 3.35</i>	<i>2.975,</i>

**Tableau (III-9):** Les résultats des calculs des paramètres de maille et des distances inter-atomiques dans les composés  $BaFe_2As_2$  et  $BaFe_2N_2$  obtenus par le code PWSCF.



**Figure (III-20) :** La structure cristalline du composé  $BaFe_2N_2$  et les positions atomiques en coordonnées réduites dans la maille conventionnelle obtenue à l'aide du code PWSCF.

### III.3.3.4. Propriétés électroniques :

#### III.3.3.4.A. La densité de charge:

Après avoir trouvé la structure atomique pour les deux substitutions  $MgFe_2As_2$  et  $BaFe_2N_2$ , nous pouvons utiliser les fichiers obtenus d'un calcul SCF pour calculer la densité de charge pour les deux composés.

Les résultats de ces calculs nous donnent un fichier contenant la densité de charge pour chaque point dans la boîte de simulation, la densité de charge est ensuite tracée sous forme de contours ou isosurfaces.

Pour obtenir l'analyse de la distribution de la densité de charge, on a le choix entre deux logiciels, le XcrysDen qui est un programme de visualisation de structure cristalline et moléculaire [21] et le MATLAB qui est un logiciel et langage de haut niveau muni d'un ensemble d'outils de représentation graphique de données numériques [21]. Nous avons utilisé l' XcrysDen.

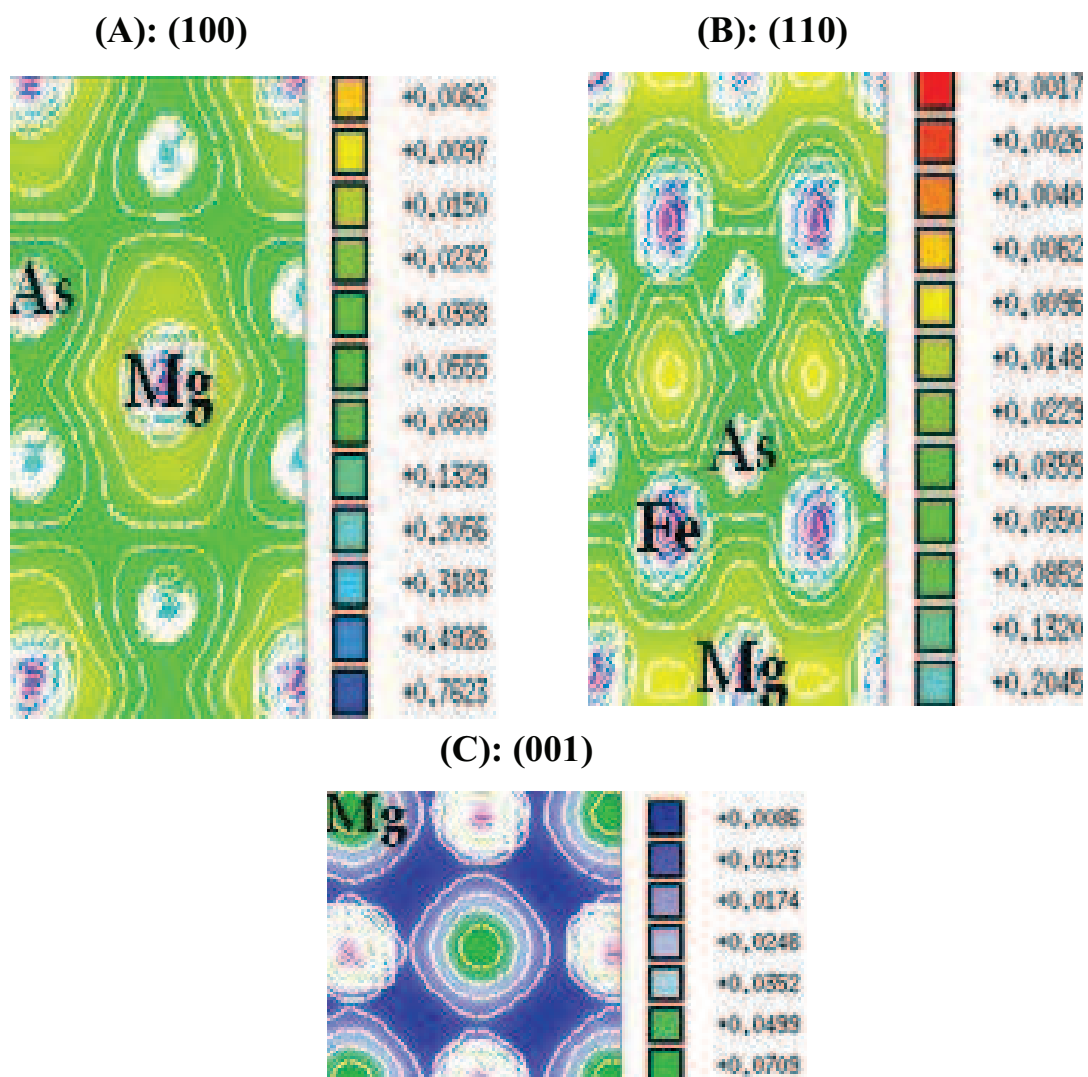
Les densités de charge que nous avons étudiées sont tracées sous forme de contours à égale densité. Les résultats obtenus pour la substitution  $MgFe_2As_2$  sont illustrés dans la figure (III-21), les sous-figures (A), (B) et (C) montrent les plans cristallographiques (100), (110) et (001), tandis que les sous-figures (D), (E) et (F) sont relatifs à la substitution donnant le composé  $BaFe_2N_2$  pour les plans (100), (110) et (001) où sont montrés dans la figure (III-22).

D'après la sous-figures (III-21), on remarque que la densité de charge entre les atomes Mg-Mg est très faible pour la substitution  $MgFe_2As_2$  ( Voir profil D de la figure III-23), par contre d'après la sous- figure (4), la liaison Ba-Ba est très faible mais ne s'annule pas dans la substitution  $BaFe_2N_2$  (profil B de la figure III-23) ; donc, la diminution du nuage électronique entre ces atomes est due au fait que le nombre des états liants est plus faible que les états anti-liants.

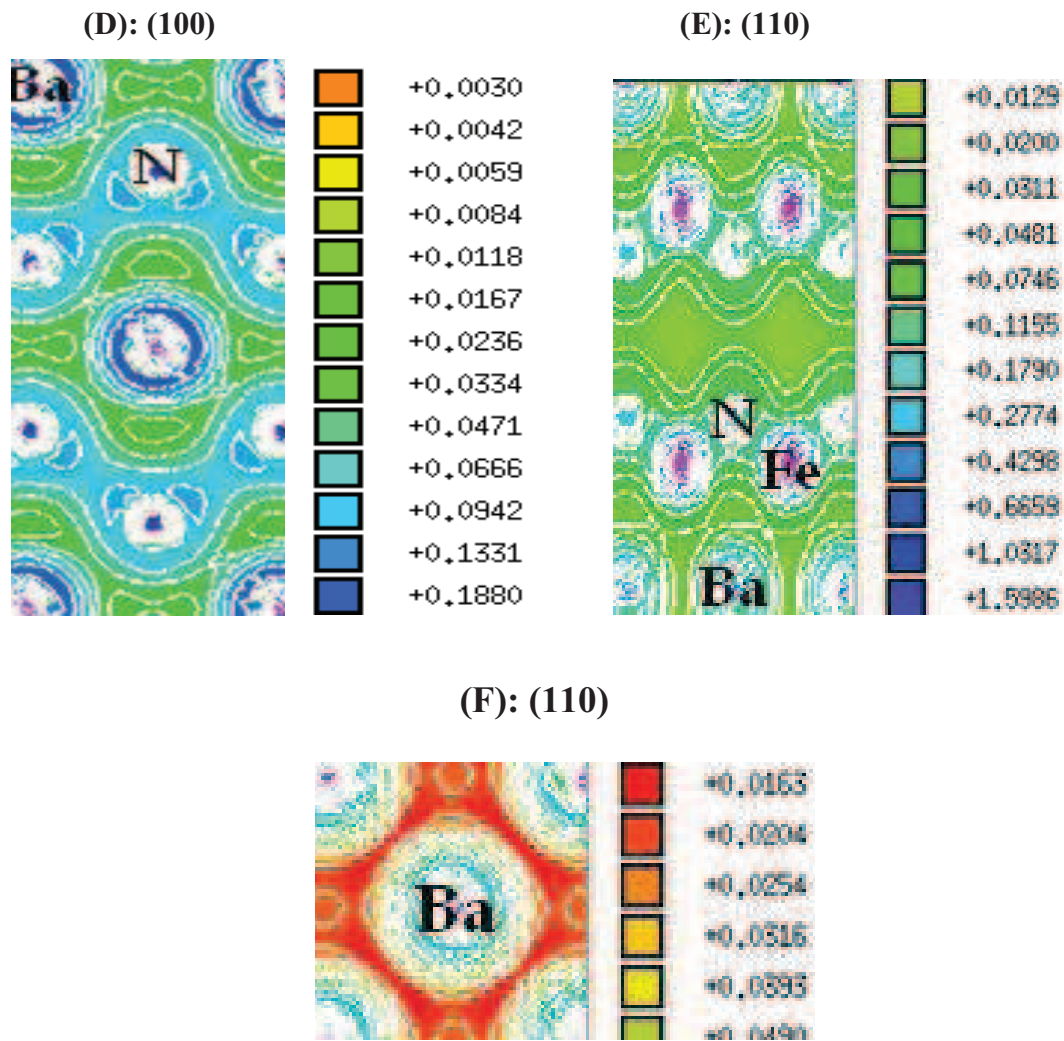
Ainsi les sous-figures (B) de la figure (III-21) et (E) de la figure (III-22) montrent l'augmentation de la densité de charge au voisinage des couches atomiques As-Fe-As (0.0358 électrons/  $\text{Å}^3$ ) et N-Fe-N (0.1155 électrons/  $\text{Å}^3$ ) respectivement, où chaque atome de fer forme des liaisons avec les quatre atomes d'As qui l'entourent dans la substitution  $MgFe_2As_2$  et de même pour les atomes d'azote dans la substitution  $BaFe_2N_2$ .

La densité de charge entre les atomes Mg et Fe dans  $MgFe_2As_2$  est 0.0355 électrons/  $\text{Å}^3$ , dans la substitution  $BaFe_2N_2$  la densité de charge entre les atomes de

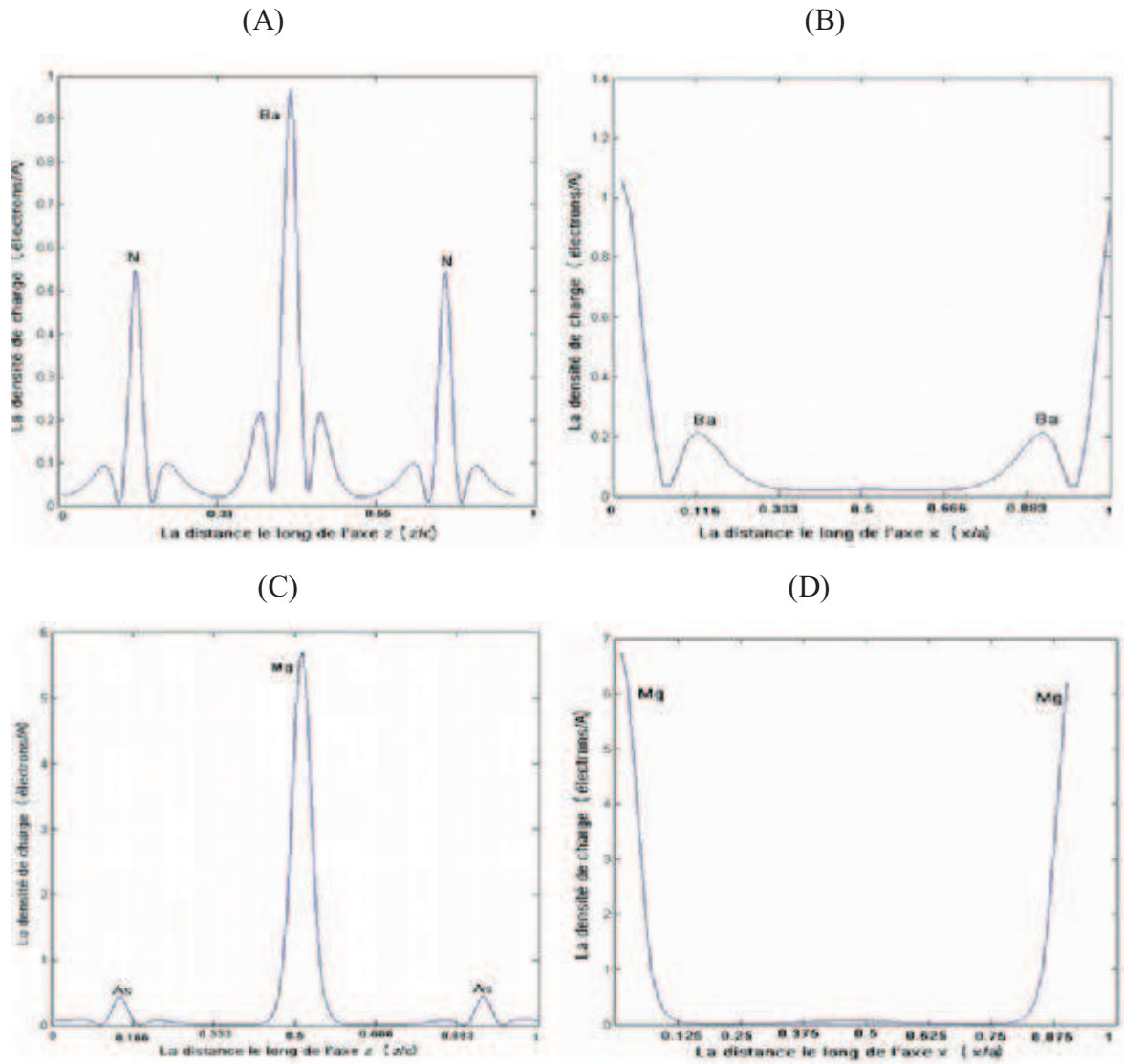
Ba et Fe est  $0.0481 \text{ électrons}/\text{Å}^3$ . Ces valeurs sont relativement fortes suggérant une forte liaison entre ces atomes.



**Figure (III-21):** Contours d'égalité de densité de charge des plans (100), (110) et (001) de substitution  $MgFe_2As_2$ , obtenus par le code PWSCF du pseudo potentiel.



**Figure (III-22):** Contours d'égalité de charge des plans (100), (110) et (001) de substitution  $BaFe_2N_2$ , obtenus par le code PWSCF du pseudo potentiel.

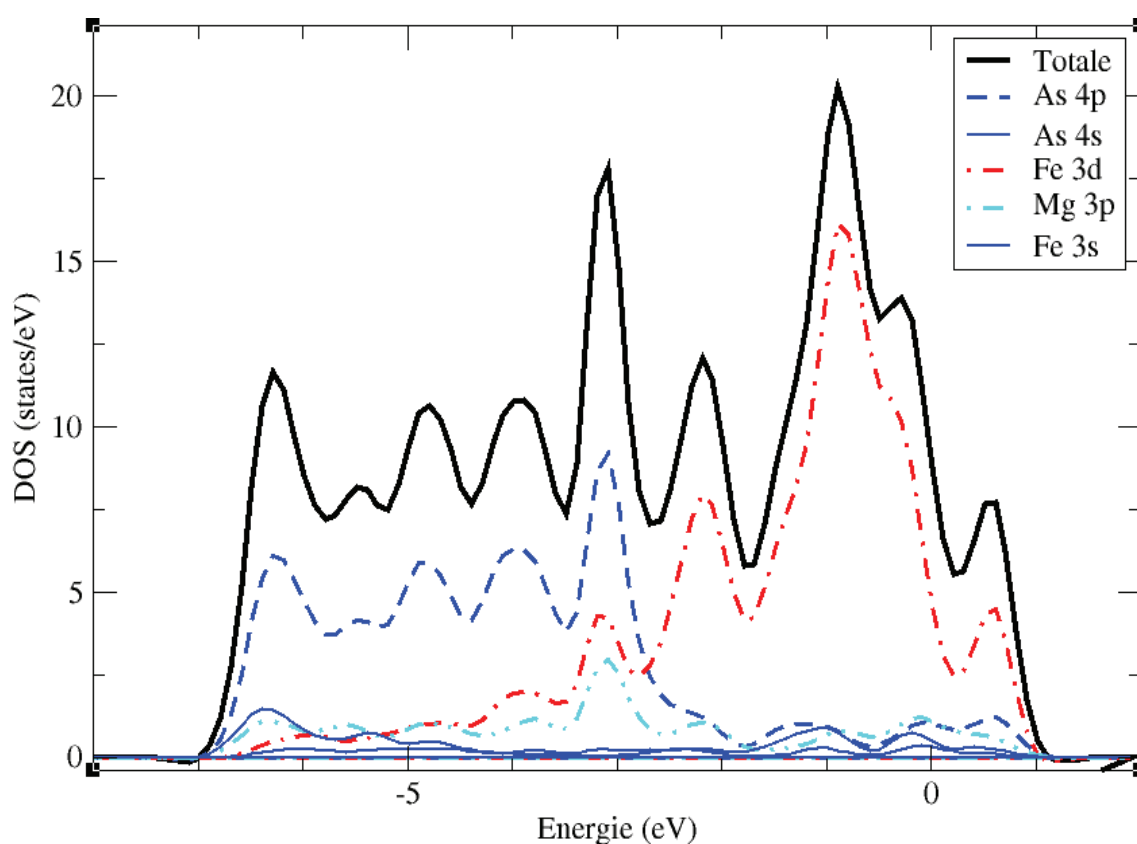


**Figure (III-23):** Profils de la densité de charge de valence du substitution  $BaFe_2N_2$  et  $MgFe_2As_2$ , (A), (C) le long de l'axe z, avec  $x/a=0.5$ , (B), (D), le long de l'axe x avec  $z/c=0$ .

Les sous-figures (A) et (B) de (III-23) désignent les profils linéaires de la densité de charge le long des liaisons N-Ba et As-Mg. On peut remarquer que les densités de charges sont plus fortes dans la substitution  $BaFe_2N_2$  que dans la substitution  $MgFe_2As_2$ . D'autre part les sous-figures (C) et (D) désignent les liaisons Ba-Ba et Mg-Mg, ainsi la liaison est plus forte dans la substitution  $BaFe_2N_2$ . D'après les deux remarques, le résultat le plus proche du composé initial  $BaFe_2As_2$  est celui de la substitution  $BaFe_2N_2$ .

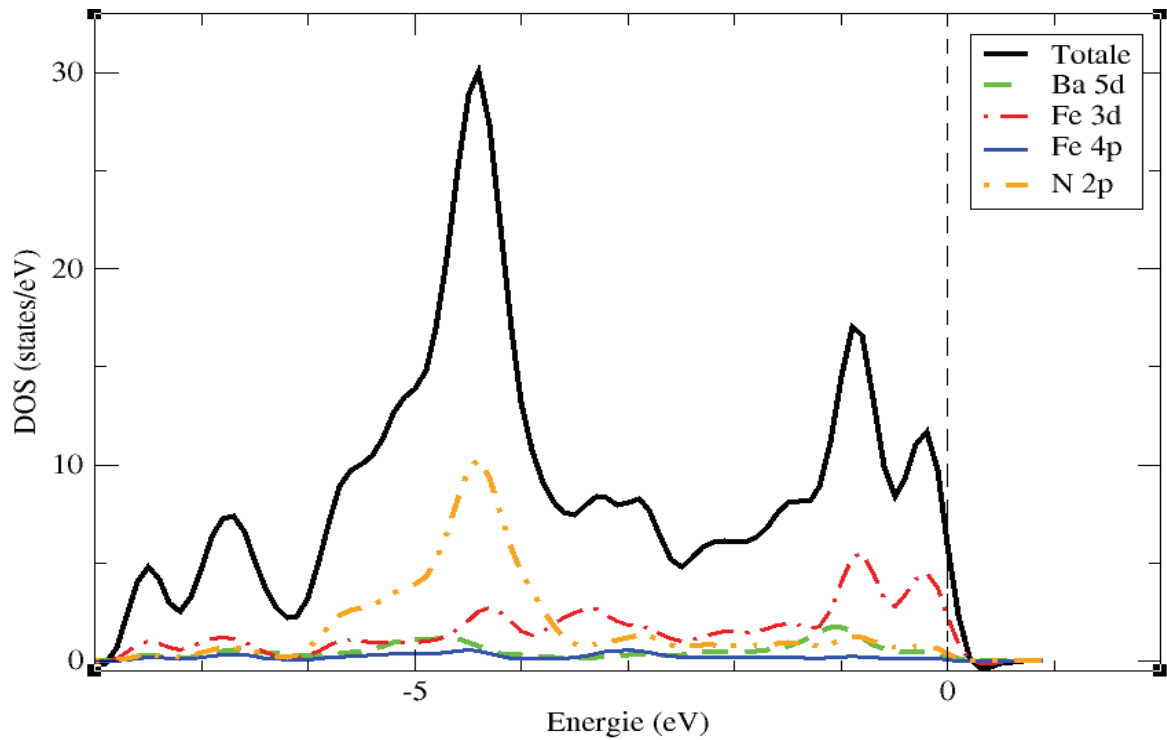
### III.3.3.4.B. La densité d'état:

Les densités d'états totales (DOS) et partielles ou projetées (PDOS), pour les substitutions  $MgFe_2As_2$  et  $BaFe_2N_2$  sont calculées entre -8 et 2 eV par la méthode pseudo-potential (code PWSCF). Les résultats (DOS) sont représentés sur les figures (III-24) et (III-25) respectivement, la densité partielle PDOS sur la figure (III-26). Le niveau de Fermi est pris comme origine des énergies sur toutes les figures. La figure (III-27) représente les densités d'états (DOS) totales des composés  $BaFe_2As_2$  (4I/mmm),  $BaFe_2As_2$  (Fmmm),  $MgFe_2As_2$  et  $BaFe_2N_2$ .



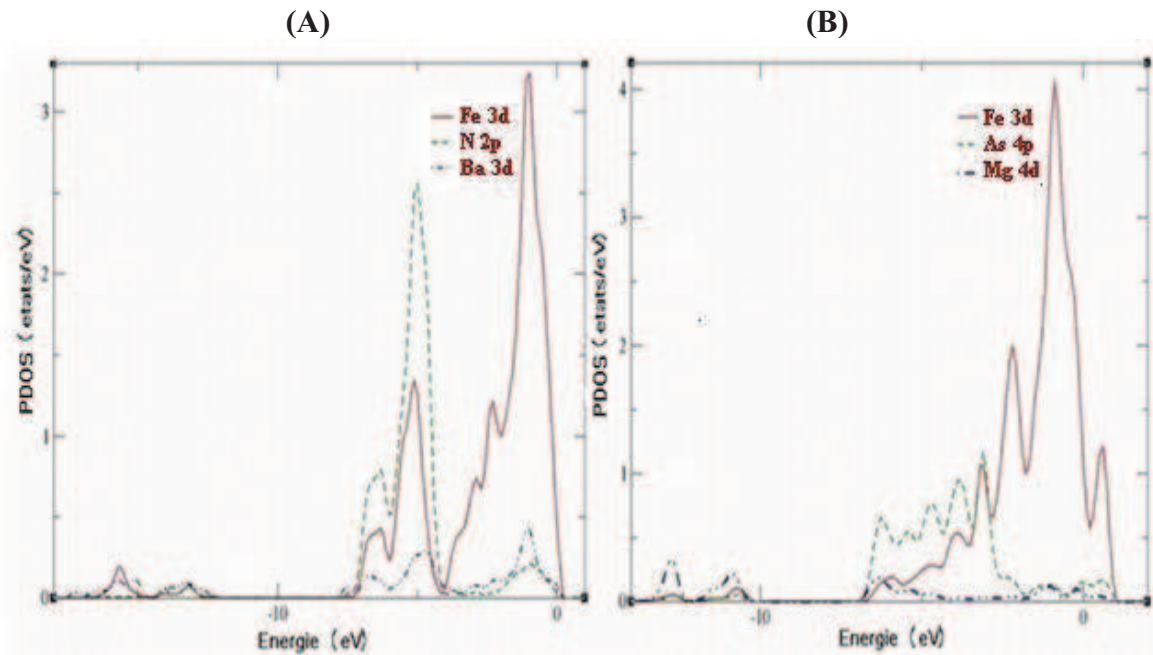
**Figure (III-24):** Densités d'états totale et partielle du composé  $MgFe_2As_2$  obtenues par le code PWSCF.





**Figure (III-25):** Densités d'états totale et partielle du composé  $BaFe_2N_2$  obtenues par la PWSCF.

D'après les figures (III-24) et (III-25), nous remarquons que la contribution des orbitales Mg-3p et Ba-5d pour les deux substitutions  $MgFe_2As_2$  et  $BaFe_2N_2$  respectivement est faible sauf une augmentation d'orbitale Mg-3p au la région de -3.5 eV a -2.5 eV. La remarque la plus importante est la forte hybridation entre les orbitales Fe-3d et As-4p pour la substitution  $MgFe_2As_2$ , en ce qui concerne la substitution  $BaFe_2N_2$  l'hybridation est entre des orbitales Fe-3d et N-2p.



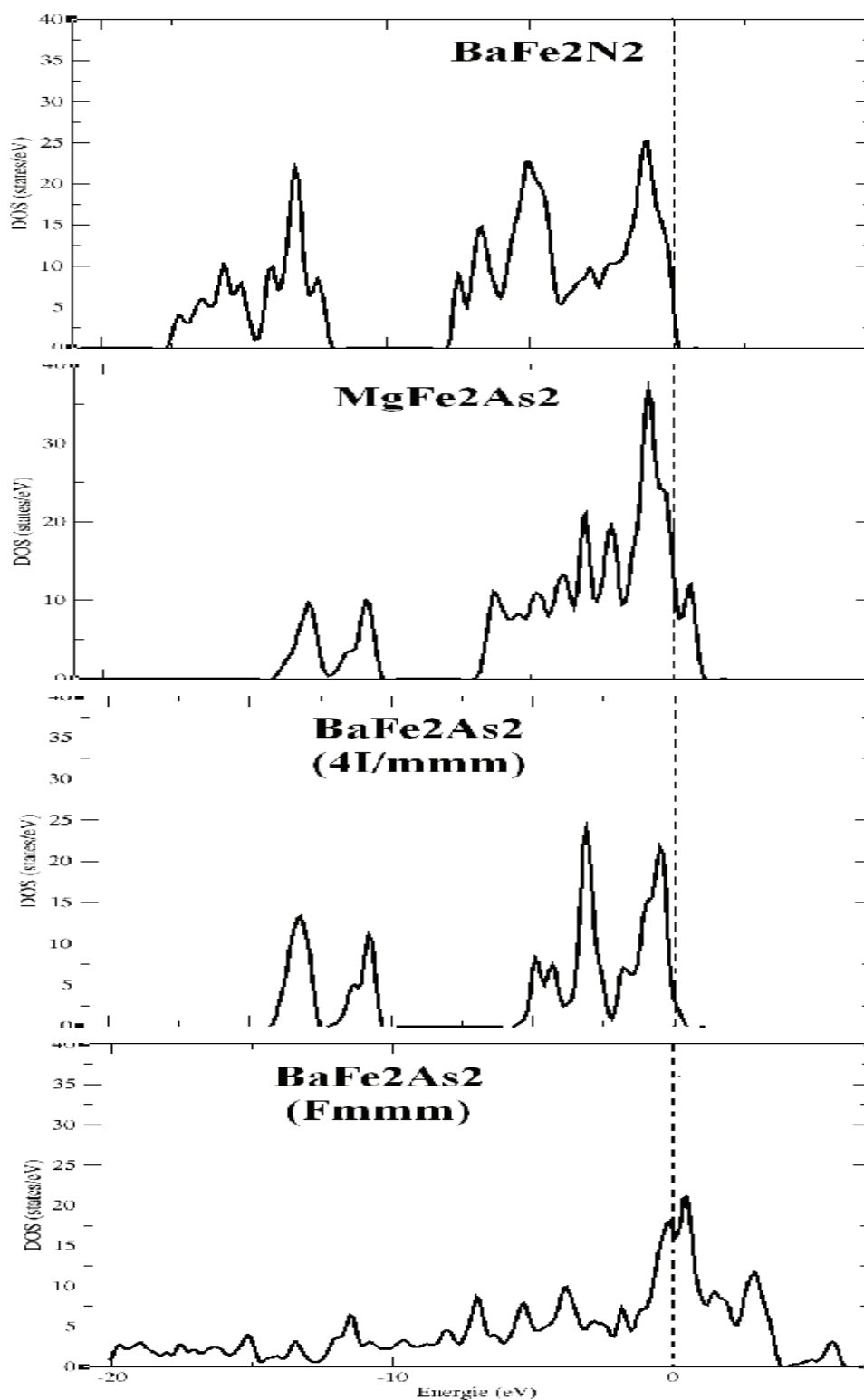
**Figure (III-26):** Densités d'états partielles des substitutions  $BaFe_2N_2$  (A) et  $MgFe_2As_2$  (B) de la  $BaFe_2As_2$  obtenues par le code PWSCF.

Les densités d'états partielles des deux substitutions nous permettent de conclure les remarques suivantes :

- L'hybridation entre les deux orbitales Fe-3d et As-4p est bien claire (les pics ont les mêmes valeurs d'énergie).
- Les pics antli-liants sont plus pleins que les pics liants, donc la liaison entre Fe-3d et N-2p dans la substitution  $BaFe_2N_2$  et entre Fe-3d et As-4p dans la substitution  $MgFe_2As_2$ , selon ce résultat on peut dire que cette liaison faible (elle n'est pas accordé avec les résultats de la densité de charge, la densité à mi-distance est presque égale à 0.04 électrons/  $\text{Å}^3$ ) liaison forte relativement.

D'après ces remarques on conclut que l'aspect général des deux substitutions  $MgFe_2As_2$  et  $BaFe_2N_2$  sont similaires avec celui du composé  $BaFe_2As_2$ . Ce résultat est en accord avec l'aspect du composé  $AFe_2As_2$  (A=Ca, Sr, Ba) [18, 11, 23] ainsi que les caractères généraux de la famille du composé  $LiFeAs$  [22, 23].

Les composés pnictures de fer étudiés ont les mêmes caractéristiques électroniques. Ces résultats ouvrent la voie pour proposer une étude expérimentale sur cette famille de composés.



**Figure (III-27):** Densités d'états totales (DOS) du composé  $BaFe_2As_2$  et des substitutions  $MgFe_2As_2$  et  $BaFe_2N_2$  obtenues par le code PWSCF.

## Références bibliographiques:

- [1] W. Kohn, L. Sham. J. Phys. Rev., **140**, A1113; (1965).
- [2] M.D. Segall, P.J.D. [Lindan, M.J. Probert, C.J. Pickard, P.J. Hasnip, S.J. Clark, M.C. Payne, J. Phys.: Condens. Matter **14**, 2717 (2002).
- [3] P. Giannozzi et al., site: [www.quantum-espresso.org](http://www.quantum-espresso.org).
- [4] K. Schwarz and P. Blaha, Comput. Mater. Sci. **28**, 259 (2003).
- [5] Compiling Wien2k on Intel based systems with Suse Linux. Gerhard H. Fecher Johannes Gutenberg - Universität, Mainz September 23, (2007).
- [6] TEYAR BILLEL, « Etude DFT des complexes d'actinides à valence métallique élevée.  
Mode de liaisons métal-ligand et propriétés physico-chimiques », Université Mentouri de Constantine.
- [7] A. OUAHB et C. Mottel Atomistic simulation of Ag thin film on MgO (100) substrate: A template substrate for heterogeneous adsorption", phys Rev B **72**, 035421 (2005).
- [8] Y. Kamihara, T. Watanabe, M. Hirano, et H. Hosono, J. Am. Chem. Soc. **130**, 3296 (2008).
- [9] E. van Heumen, S. Thirupathiah, ; Epl Vol **89**. P 27007.(2010).
- [10] M. Rotter, M. Pangerl, M. Tegel, and D. Johrendt, Angew.Chem. **47**, 7949 (2008).
- [11] Ma, Lu, et Xiang, PHYSICAL REVIEW B **78**, 224517 (2008).
- [12] Q. Huang et Y. Qiu, 'Neutron-Diffraction Measurements of Magnetic Order and a Structural Transition, in the Parent BaFe<sub>2</sub>As<sub>2</sub> Compound of FeAs-Based High-Temperature Superconductors', PRL **101**, 257003 (2008).
- [13] E. Aktürk et S. Ciraci, Phys. Rev B **79**, 184523 (2009)
- [14] Y. Kamihara, T. Watanabe, M. Hirano, et H. Hosono, J. Am. Chem. Soc. Vol.**130**, 3296 (2008).
- [15] Charles Q. Choi Iron Exposed as High-Temperature Superconductor-Scientific American. 23 Avril 2008
- [16] M. Rotter, M. Tegel, and D. Johrendt, Phys. Rev. Lett. **101**, 107006 (2008)
- [17] J. P Perdew, S. Burke and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. **77**, 3865 (1996).
- [18] F. D. Murnaghan, Proc. Natl. Acad. Sci. USA, **30**, 5390 (1944).

- [19] K. W. Lee and W. E. Pickett, 'Sr<sub>2</sub>VO<sub>3</sub>FeAs: A nanolayered bimetallic iron pnictide Superconductor', EPL, **89** (2010) 57008.
- [20] G. Wu, R.H. Liu, H. Chen, Y.J. Yan, T. Wu, Y.L. Xie, J.J. Ying, X.F. Wang, D.F. Fang, and X.H. Chen, Europhys. Nature **453** , 761 -762(2008).
- [21] A. S. Sefat, R. Jin, M.A. McGuire, B.C. Sales, D.J. Singh, and D. Mandrus, Phys. Rev. Lett. **101** 117004 (2008).
- [22] X. C. Wang, Q.Q. Liu, Y.X. Lv, W.B. Gao, L.X. Yang, R.C. Yu, F.Y. Li, and C.Q. Jin, Sol. State Commun. **148**, 538 (2008).
- [25] J. H. Tapp, Z. Tang, B. Lv, K. Sasmal, B. Lorenz, P.C.W.,Chu, and A.M. Guloy, Phys. Rev. B **78** 060505 (2008).

## **CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES**

Dans le but d'étudier les propriétés structurales et électroniques de quelques composés pnictides supraconducteurs par la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), nous avons utilisés deux méthodes de calculs différentes : pseudo potentiel pour les deux phases du composé  $BaFe_2As_2$  et la méthode des ondes planes augmentées avec un potentiel total (*FP-LAPW*) pour la phase tétragonale, dans le cadre d'approximation généralisée du gradient (GGA). Nous avons effectué aussi des calculs par la première variante de la DFT pour l'étude des propriétés structurales et électroniques des deux composés issus des substitutions des atomes Ba et As par le Mg et N dans le  $BaFe_2As_2$  respectivement.

Nous avons optimisé les valeurs du cut-off et le nombre des points k dans la première zone de Brillouin nécessaires pour une étude consistante. Ainsi nous avons calculé les propriétés structurales du composé  $BaFe_2As_2$  dans la phase tétragonale par les deux codes de calcul PWSCF et WIEN2k. Les paramètres du réseau obtenus par les deux sont respectivement ( $a=3.947 \text{ \AA}$ ,  $b=3.9483 \text{ \AA}$ ,  $c=12.4515 \text{ \AA}$ ), ( $a=3.9483 \text{ \AA}$ ,  $b=3.9470 \text{ \AA}$ ,  $c=12.4474 \text{ \AA}$ ). Pour la phase orthorhombique les propriétés structurales calculées par le code de calcul PWSCF ont donné les valeurs suivantes :  $a=5.581 \text{ \AA}$ ,  $b=5.581 \text{ \AA}$ ,  $c=12.429 \text{ \AA}$ . Ces résultats sont en bon accord avec l'expérience et les résultats de calculs ab initio effectués par d'autres auteurs.

La densité de charge calculée par le code PWSCF montre que le type de liaison dans ce composé est limitée à un caractère métallique fort entre les atomes de fer et l'arsenic. Les densités d'état totale et partielle calculées par les deux codes sont caractérisées par le même aspect : forte hybridation des états 3d-Fr et 2p-As au voisinage du niveau de Fermi. Cette dernière conduit à l'apparition d'un pic au voisinage de l'énergie  $E_F$ . La contribution des atomes de Ba apparaît seulement aux basses énergies.

Les calculs de la structure des bandes du composé  $BaFe_2As_2$  dans les deux phases indiquent la présence d'un chevauchement des bandes de conduction et de valence au niveaux de Fermi aux points  $\Gamma$ , Z, X ; tandis que pour les basses énergies la présence des bandes sont isolés au dessous du niveau de Fermi. Ces dernières sont les bandes énergétiques des atomes de baryum. La comparaison avec des résultats expérimentaux et théoriques existants montre que nos calculs utilisant l'approximation GGA par les deux codes donnent des résultats très proches.

La deuxième étape de notre travail a été consacrée à l'étude des propriétés électroniques de la substitutions  $MgFe_2As_2$  et  $BaFe_2N_2$ . Pour cela, nous avons construit la maille représentant le composé  $MgFe_2As_2$  en substituant les atomes de baryum par d'autres de magnésium. De la même façon nous avons obtenu la substitution  $BaFe_2N_2$ .

Les calculs des paramètres de mailles ont donné  $a=5.6347\text{\AA}$ ,  $b=5.6347\text{\AA}$  et  $c=9.6627$  pour le composé  $MgFe_2As_2$  ; et  $a=4.754\text{\AA}$ ,  $b=4.754\text{\AA}$ ,  $c=11.045\text{\AA}$  pour la substitution  $BaFe_2N_2$ . La structure dans le cas de  $MgFe_2As_2$  est presque conservée, seul le paramètre  $c$  a vu sa valeur diminuer par rapport à celui de la structure  $BaFe_2As_2$ . Pour la structure de  $BaFe_2N_2$ , les paramètres  $a$  et  $b$  ont légèrement augmenté alors que le paramètre  $c$  a diminué.

Nous nous sommes intéressés aux calculs des densités de charges, des densités d'états totales et partielles (DOS) des deux substitutions. Nous avons remarqué que les courbes des densités d'états obtenues par l'approximation GGA présentent le même aspect pour les composés  $MgFe_2As_2$  et  $BaFe_2N_2$  avec quelques différences analogues à celles rapportées pour le composé  $BaFe_2As_2$ .

Donc ces systèmes conservent les caractères généraux du composé initial ce qui nous permet de dire -selon nos calculs- que ces derniers peuvent être des matériaux supraconducteurs.

Les propriétés magnétiques de ces composés -comme il a été récemment révélé- peuvent avoir une relation directe avec la supraconductivité, de ce fait, une étude de ces propriétés par la DFT est souhaitable. D'autres substitutions des éléments chimiques de la famille du baryum et de l'arsenic peuvent être aussi conduites dans une future étude. La recherche des aspects communs des composés issus de ces substitutions pourra conduire à une meilleure compréhension des propriétés de ces matériaux.



# ANNEXES

## **Annexe 1:**

I) Liste des éléments supraconducteurs et leur températures critiques.

<b>Elément</b>	<b>Température critique</b>
Carbone (C)	15K
Plomb (Pb)	7,2K
Lanthanum (La)	4,9K
Tantalum (Ta)	4,47K
Mercure (Hg)	4.15K
Etain (Sn)	3,72K
Indium (In)	3,40K
Thallium (Tl)	1,70K
Rhenium (Re)	1,697K
Protactinium (Pa)	1,40K
Thorium (Th)	1,38K
Aluminium (Al)	1,175K
Gallium (Ga)	1,10K
Gadolinium (Gd)	1,083K
Molybdenum (Mo)	0,915K
Zinc (Zn)	0,85K
Osmium (Os)	0.66K
Zirconium (Zr)	0,61K
Americium (Am)	0,60K
Cadmium (Cd)	0,517K
Ruthenium (Ru)	0,49K
Titanium (Ti)	0,40K
Uranium (U)	0,20K
Hafnium (Hf)	0,128K
Iridium (Ir)	0,1125K
Lutetium (Lu)	0,100K
Beryllium (Be)	0,026K
Tungsten (W)	0,0154K
Platinum (Pt)1	0,0019K
Rhodium (Rh)	0,000325K

I)-Les éléments supraconducteurs dans le tableau périodique.

KNOWN SUPERCONDUCTIVE ELEMENTS																					
1	2															10	11				
1	2															10	11				
3	4															5	6	7	8	9	10
11	12															13	14	15	16	17	18
19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36				
37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54				
55	56	57	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86				
87	88	89	104	105	106	107	108	109	110	111	112										
												<i>SUPERCONDUCTORS.ORG</i>									
* Lanthanide Series		58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71						
+ Actinide Series		90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103						

## Conductivité parfaite

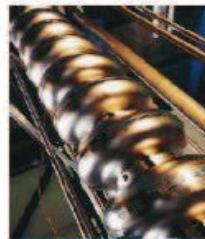
### 1. BOBINES

- Accélération des particules
- Détection des particules
- Confinement du plasma pour la fusion nucléaire
- Imagerie par résonance magnétique
- Recherche à haut champ magnétique



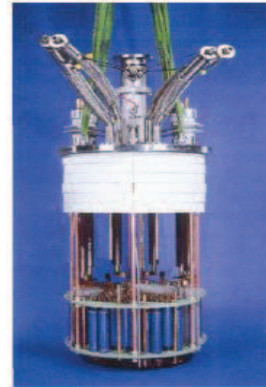
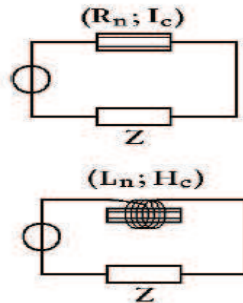
### 2. AUTRES

- Moteurs
- Alternateurs
- Transformateurs
- Câbles
- Cavités résonantes

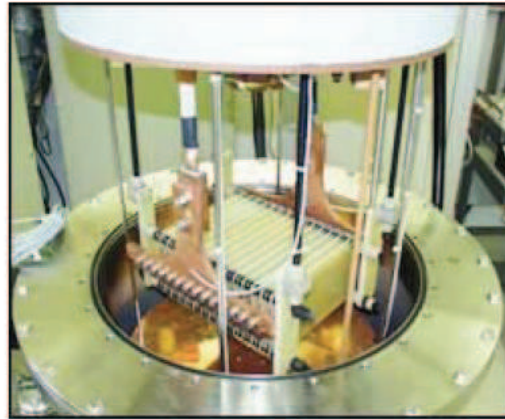
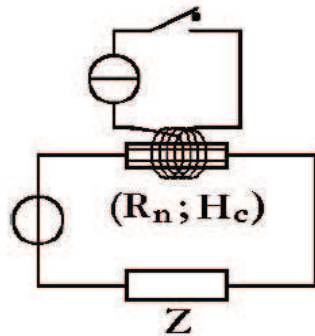


# Transition résistive

## 1. LIMITEURS DE COURANT

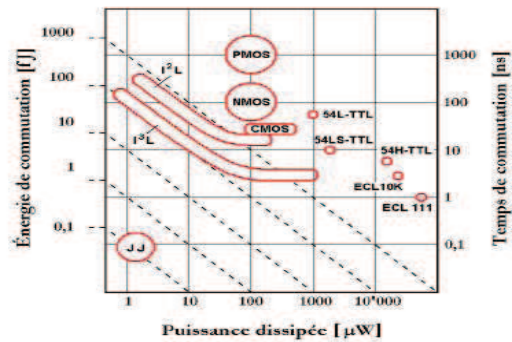
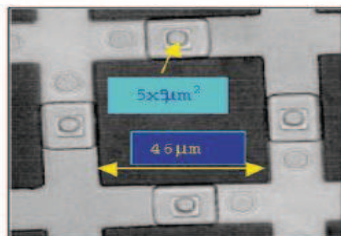


## 2. DISJONCTEUR



# Jonction Josephson

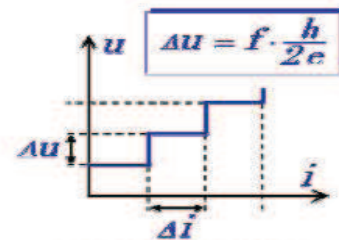
## 1. ÉLECTRONIQUE





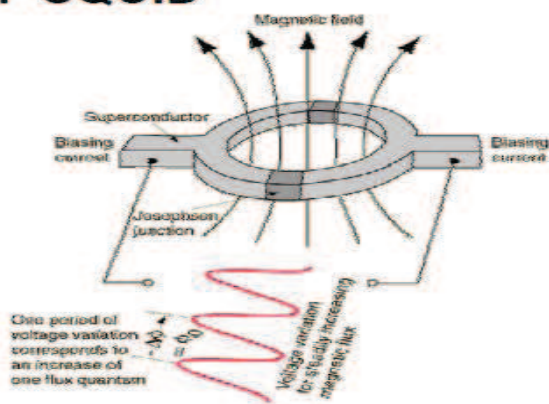
## 2. MÉTROLOGIE

- Étalon de tension
- Détecteur de rayonnement
- SQUID: Mesure de champs magnétiques



Escalier de Shapiro

## 3. SQUID

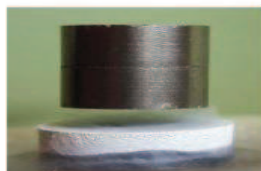


$$\varphi_0 = 2,068 \cdot 10^{-15} \text{ T} \cdot \text{m}^2$$

## Effet Meissner

### LÉVITATION

- Trains à suspension magnétique
- Gyroscopes
- Paliers magnétiques
- Démonstrations !

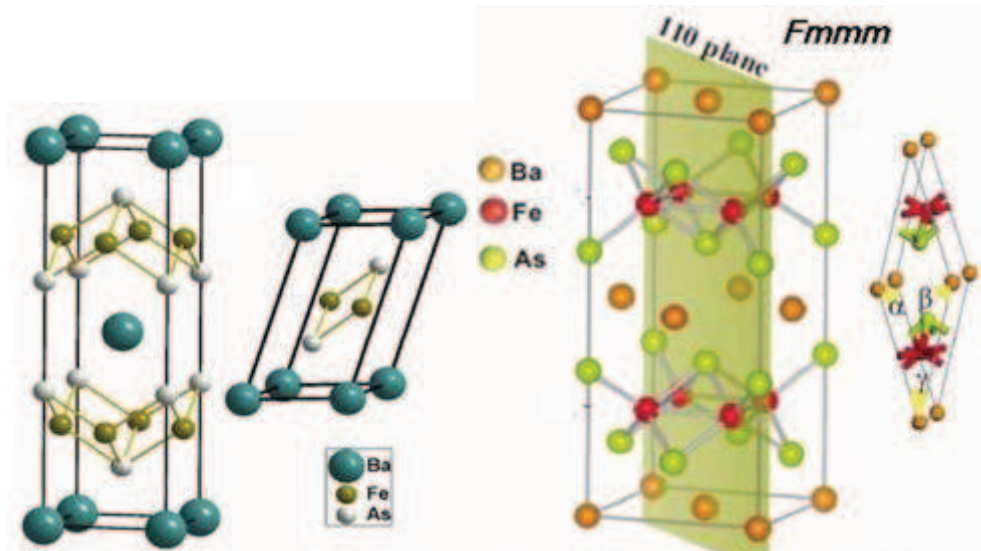


## Les différents types des supraconducteurs:

	Exemples	$T_C^{max}$ (K)	Theory	Type	$B_C^{max}$ (T)	$\xi$ (nm)	$\lambda$ (nm)
<b>Métaux</b>	Hg	qq K	BCS	I	de l'ordre de 0.01 à 0.1	de l'ordre de 1000 nm	65
<b>Alliages</b>	Nb <sub>3</sub> Sn	18 K	BCS	II	24	3	65
<b>Diborure de magnésium</b>	MgB <sub>2</sub>	39 K	BCS à 2 bandes	II	Jq 50 T	15 nm	50 nm
<b>Fermions Lourds Lanthanides Actinides</b>	CeCoIn <sub>5</sub> PuGaIn <sub>5</sub>	2.5 K 18.5 K	?	II	> 10 T 27 T	12	600
<b>Diborure de magnésium</b>	MgB <sub>2</sub>	39 K	BCS à 2 bandes	II	Jq 50 T	15 nm	50 nm
<b>Fermions Lourds Lanthanides Actinides</b>	CeCoIn <sub>5</sub> PuGaIn <sub>5</sub>	2.5 K 18.5 K	?	II	> 10 T 27 T	12	600
<b>Supra Organiques</b>	k-BEDTTTF <sub>2</sub> CuNCS <sub>2</sub> ...	10.5	?	II		1 à 10	980
<b>Fullerènes</b>	K <sub>3</sub> C <sub>60</sub> Cs <sub>3</sub> C <sub>60</sub>	40 K	?	II	jq 30 T	3	240
<b>Cuprate</b>	YBa <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>7</sub>	92	?	II	115 T	0.5 à 2.5	150 à 500
<b>Pnicture</b>	Ba(Fe <sub>1-x</sub> Co <sub>x</sub> ) <sub>2</sub> As <sub>2</sub>	56	?	II	~60 T	qq nm	qq centaines

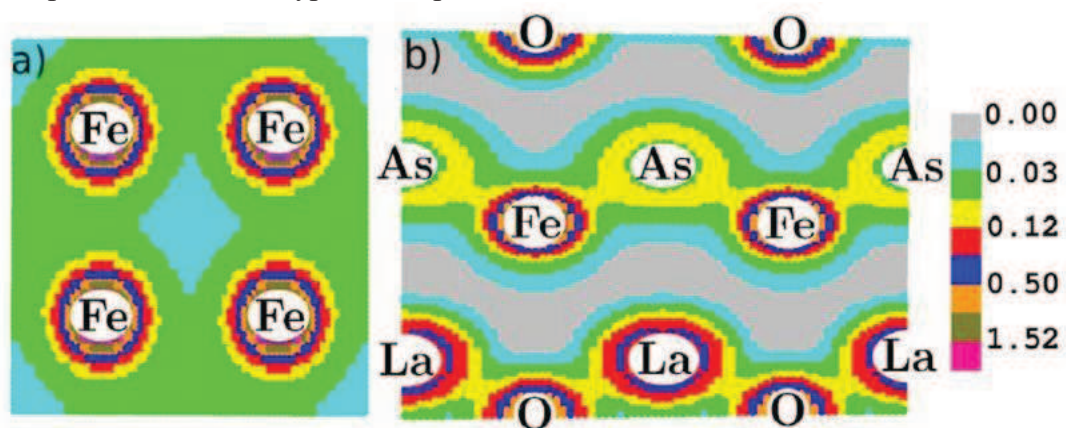
**Annexe3:** Affichage des résultats disponibles pour le composé BaFe<sub>2</sub>As<sub>2</sub> et comparaison

**I) La structure atomique:** à droite de la référence théorique [13], à gauche de la référence [12].



*Cellules conventionnelle et primitive de BaFe<sub>2</sub>As<sub>2</sub>*

**II) La densités de charge:** les résultats théoriques de la référence [25] pour le composé LaOFeAs de type '1111' pnictides de fer.



*La liaison covalence entre Fe et As dans le composé LaFeOAs, (a) le plan (001), (b) le plan (010).*



## Annexe4:

### I)-Le code WIEN2k

#### **Les symétrie dans la structure tétragonale (I4/mmm)**

Number and name of space group: 139 (I 4/mmm)

- Short - Full - Schoenflies - names of point group:

4/mmm 4/m 2/m 2/m D4h

Number of symmetry operations: 16

Operation: 1

1.0 0.0 0.0 0.000

0.0 1.0 0.0 0.000

0.0 0.0 1.0 0.000

Operation: 2

-1.0 0.0 0.0 0.000

0.0 -1.0 0.0 0.000

0.0 0.0 1.0 0.000

Operation: 3

0.0 -1.0 0.0 0.000

1.0 0.0 0.0 0.000

0.0 0.0 1.0 0.000

Operation: 4

0.0 1.0 0.0 0.000

-1.0 0.0 0.0 0.000

0.0 0.0 1.0 0.000

Operation: 5

-1.0 0.0 0.0 0.000

0.0 1.0 0.0 0.000

0.0 0.0 -1.0 0.000

Operation: 6

1.0 0.0 0.0 0.000

0.0 -1.0 0.0 0.000

0.0 0.0 -1.0 0.000

Operation: 7

0.0 1.0 0.0 0.000

1.0 0.0 0.0 0.000

0.0 0.0 -1.0 0.000

Operation: 8

0.0 -1.0 0.0 0.000

-1.0 0.0 0.0 0.000

0.0 0.0 -1.0 0.000

Operation: 9

-1.0 0.0 0.0 0.000

0.0 -1.0 0.0 0.000  
0.0 0.0 -1.0 0.000  
Operation: 10  
1.0 0.0 0.0 0.000  
0.0 1.0 0.0 0.000  
0.0 0.0 -1.0 0.000  
Operation: 11  
0.0 1.0 0.0 0.000  
-1.0 0.0 0.0 0.000  
0.0 0.0 -1.0 0.000  
Operation: 12  
0.0 -1.0 0.0 0.000  
1.0 0.0 0.0 0.000  
0.0 0.0 -1.0 0.000  
Operation: 13  
1.0 0.0 0.0 0.000

0.0 -1.0 0.0 0.000  
0.0 0.0 1.0 0.000  
Operation: 14  
-1.0 0.0 0.0 0.000  
0.0 1.0 0.0 0.000  
0.0 0.0 1.0 0.000  
Operation: 15  
0.0 -1.0 0.0 0.000  
-1.0 0.0 0.0 0.000  
0.0 0.0 1.0 0.000  
Operation: 16  
0.0 1.0 0.0 0.000  
1.0 0.0 0.0 0.000  
0.0 0.0 1.0 0.000

---

## I)-Le code PWSCF

VC-Relax: fishier in

```
&CONTROL
  calculation = "vc-relax" ,
  restart_mode='scrathe_mode',
  outdir='./' ,
  pseudo_dir = '/home/BOUAZZA/pwscf/upf/' ,
/
&SYSTEM
 ibrav = 8 ,
  celldm(1) =10.536862004,
  celldm(2) =1.007176175098672,
  celldm(3) =2.323286688,
  nat = 20,
  ntyp = 3 ,
  ecutwfc = 36,
  ecutrho = 160.0 ,
  occupations = 'smearing' ,
  degauss = 0.005 ,

/
&ELECTRONS
  electron_maxstep = 999 ,
  conv_thr = 1.0d-6,

/
&IONS
ion_dynamics='bfgs',

/
&CELL
  cell_dynamics = 'bfgs' ,
/
ATOMIC_SPECIES
Ba 137.33 Ba.pw91-n-sp-van.UPF
Fe 55.85 Fe.pw91-sp-van_ak.UPF
As 74.92 As.pw91-n-sp-van.UPF
ATOMIC_POSITIONS crystal
Ba 0.00000000 0.00000000 0.000000000 0 0 0
Ba 0.50000000 0.50000000 0.000000000
Ba 0.50000000 0.00000000 1.1616433440
Ba 0.00000000 0.50000000 1.1616433440
Fe 0.75000000 0.25000000 0.6272874060
Fe 0.25000000 0.25000000 0.6272874060
Fe 0.75000000 0.75000000 0.6272874060
Fe 0.25000000 0.75000000 0.6272874060
Fe 0.75000000 0.25000000 1.6959992821
Fe 0.25000000 0.25000000 1.6959992821
Fe 0.75000000 0.75000000 1.6959992821
Fe 0.25000000 0.75000000 1.6959992821
As 0.50000000 0.00000000 0.3949587370
As 0.00000000 0.50000000 0.3949587370
As 0.00000000 0.00000000 0.8363832080
As 0.50000000 0.50000000 0.8363832080
As 0.00000000 0.00000000 1.4869034810
As 0.50000000 0.50000000 1.4869034810
As 0.50000000 0.00000000 1.9283279511
As 0.00000000 0.50000000 1.9283279511
K_POINTS automatic
6 6 3 1 1 1
```

## VC-Relax: fishier-out

Program PWSCF v.4.1.1 starts ...  
Today is 6Apr2011 at 9:58:47

Parallel version (MPI)

Number of processors in use: 8  
R & G space division: proc/pool = 8

For Norm-Conserving or Ultrasoft (Vanderbilt) Pseudopotentials or PAW

Current dimensions of program pwscf are:  
Max number of different atomic species (ntypx) = 10  
Max number of k-points (npk) = 40000  
Max angular momentum in pseudopotentials (lmaxx) = 3  
Waiting for input...

Subspace diagonalization in iterative solution of the eigenvalue problem:  
a parallel distributed memory algorithm will be used,  
eigenstates matrixes will be distributed block like on  
ortho sub-group = 2\* 2 procs

Planes per process (thick) : nr3=100 npp = 13 ncplane = 2025  
Planes per process (smooth): nr3s= 96 npps= 12 ncplanes= 2025

Proc/ Pool	planes (dense grid)	cols	G	planes (smooth grid)	cols	G	columns (wavefct grid)	G
1	13	179	11699	12	161	9977	44	1486
2	13	179	11699	12	161	9991	44	1486
3	13	179	11699	12	162	9980	45	1489
4	13	179	11699	12	161	9987	45	1489
5	12	179	11699	12	161	9989	45	1491
6	12	180	11696	12	161	9989	45	1491
7	12	180	11696	12	161	9987	45	1489
8	12	178	11696	12	161	9977	44	1484
tot	100	1433	93583	96	1289	79877	357	11905

bravais-lattice index = 8  
lattice parameter (a\_0) = 10.5369 a.u.  
unit-cell volume = 2737.4243 (a.u.)^3  
number of atoms/cell = 20  
number of atomic types = 3  
number of electrons = 208.00  
number of Kohn-Sham states = 125  
kinetic-energy cutoff = 36.0000 Ry  
charge density cutoff = 160.0000 Ry  
convergence threshold = 1.0E-06  
mixing beta = 0.7000  
number of iterations used = 8 plain mixing  
Exchange-correlation = SLA PW GGX GGC (1422)

.....

.....  
End of BFGS Geometry Optimization

Final enthalpy = -2679.9631723314 Ry  
new unit-cell volume = 2615.93458 a.u.^3 ( 387.64151 Ang^3 )

CELL\_PARAMETERS (alat)

```
1.001388725  0.000000000  0.000000000
0.000000000  1.001378784  0.000000000
0.000000000  0.000000000  2.29933533
```

ATOMIC\_POSITIONS (alat)

```
Ba      0.000000000  0.000000000  0.000000000  0  0  0
Ba      0.500694363  0.499508689  0.000000000
Ba      0.500694363 -0.003620178  1.114966766
Ba      0.000000000  0.498295364  1.114966766
Fe      0.751066453  0.247952485  0.557402466
Fe      0.250322272  0.247952485  0.557402466
Fe      0.750900294  0.748988494  0.557450497
Fe      0.250488431  0.748988494  0.557450497
Fe      0.751066453  0.247952485  1.672531067
Fe      0.250322272  0.247952485  1.672531067
Fe      0.750900294  0.748988494  1.672483036
Fe      0.250488431  0.748988494  1.672483036
As      0.500694363 -0.001940594  0.339471174
As      0.000000000  0.498518636  0.339975758
As      0.000000000 -0.002187558  0.775277976
As      0.500694363  0.498052569  0.774985316
As      0.000000000 -0.002187558  1.454655558
As      0.500694363  0.498052569  1.454948218
As      0.500694363 -0.001940594  1.890462359
As      0.000000000  0.498518636  1.889957775
```

Writing output data file pwscf.save

PWSCF : 1d 7h11m CPU time, 1d 7h52m wall time

```
init_run      :      140.85s CPU
electrons     : 108183.41s CPU (      17 calls, 6363.730 s avg)
update_pot    :      116.26s CPU (      16 calls,   7.266 s avg)
forces        :      1630.14s CPU (      17 calls,  95.891 s avg)
stress        :      2223.68s CPU (      17 calls, 130.805 s avg)
```

Called by init\_run:

```
wfcinit      :      133.88s CPU
potinit       :       2.02s CPU
```

Called by electrons:

```
c_bands       : 99695.98s CPU (      289 calls, 344.969 s avg)
sum_bands     :   8128.93s CPU (      289 calls, 28.128 s avg)
v_of_rho      :    29.19s CPU (      306 calls,  0.095 s avg)
newd          :   329.84s CPU (      306 calls,  1.078 s avg)
mix_rho       :    6.21s CPU (      289 calls,  0.021 s avg)
```

Called by c\_bands:

```
init_us_2     :      166.00s CPU (  11034 calls,  0.015 s avg)
cegterg       : 99320.43s CPU (   5202 calls, 19.093 s avg)
```

Called by \*egterg:

```
h_psi         : 40667.31s CPU (  22951 calls,  1.772 s avg)
s_psi         : 16921.53s CPU (  22951 calls,  0.737 s avg)
g_psi         :   102.40s CPU (  17731 calls,  0.006 s avg)
cdiaghg       :   8046.60s CPU (  22645 calls,  0.355 s avg)
```

## SCF: fishier-in.

```
&CONTROL
    title = 'bafegas' ,
    calculation = 'scf' ,
    restart_mode = 'restart' ,
    outdir = './' ,
    pseudo_dir = '/home/BOUAZZA/pwscf/upf/' ,
    prefix = 'bafegas' ,
/
&SYSTEM
    ibrav = 8 ,
    celldm(1) = 10.551478995,
    celldm(2) = 1.
    celldm(3) = 2.226769468,
    nat = 20,
    ntyp = 3 ,
    ecutwfc = 35 ,
    ecutrho = 288.0 ,
    occupations='smearing',
    smearing='methfessel-paxton',
    degauss=0.02
/
&ELECTRONS
    conv_thr = 1.0d-6 ,
    mixing_beta = 0.5,
/
ATOMIC_SPECIES
Ba 137.00 Ba.pw91-nsp-van.UPF
Fe 56.00 Fe.pw91-sp-van_ak.UPF
As 74.00 As.pw91-n-van.UPF
ATOMIC_POSITIONS (alat)
Ba 0.000000000 0.000000000 0.000000000 0 0 0
Ba 0.500694363 0.499508689 0.000000000
Ba 0.500694363 -0.003620178 1.114966766
Ba 0.000000000 0.498295364 1.114966766
Fe 0.751066453 0.247952485 0.557402466
Fe 0.250322272 0.247952485 0.557402466
Fe 0.750900294 0.748988494 0.557450497
Fe 0.250488431 0.748988494 0.557450497
Fe 0.751066453 0.247952485 1.672531067
Fe 0.250322272 0.247952485 1.672531067
Fe 0.750900294 0.748988494 1.672483036
Fe 0.250488431 0.748988494 1.672483036
As 0.500694363 -0.001940594 0.339471174
As 0.000000000 0.498518636 0.339975758
As 0.000000000 -0.002187558 0.775277976
As 0.500694363 0.498052569 0.774985316
As 0.000000000 -0.002187558 1.454655558
As 0.500694363 0.498052569 1.454948218
As 0.500694363 -0.001940594 1.890462359
As 0.000000000 0.498518636 1.889957775
K_POINTS automatic
6 6 3 1 1 1
```



## SCF: fishier-out

Program PWSCF v.4.1.1 starts ...  
Today is 26Jun2011 at 7:50:27

For Norm-Conserving or Ultrasoft (Vanderbilt) Pseudopotentials or PAW

Current dimensions of program pwscf are:  
Max number of different atomic species (ntypx) = 10  
Max number of k-points (npk) = 40000  
Max angular momentum in pseudopotentials (lmaxx) = 3  
Waiting for input...

Atomic positions and unit cell read from directory:  
./bafegas.save/  
Failed to open directory or to read data file! Using input atomic positions and unit cell

Title:  
bafegas

bravais-lattice index = 8  
lattice parameter (a\_0) = 10.5515 a.u.  
unit-cell volume = 2615.8647 (a.u.)^3  
number of atoms/cell = 20  
number of atomic types = 3  
number of electrons = 208.00  
number of Kohn-Sham states = 125  
kinetic-energy cutoff = 35.0000 Ry  
charge density cutoff = 288.0000 Ry  
convergence threshold = 1.0E-06  
mixing beta = 0.5000  
number of iterations used = 8 plain mixing  
Exchange-correlation = SLA PW GGX GGC (1422)

celldm(1)= 10.551479 celldm(2)= 1.000000 celldm(3)= 2.226769

.....  
.....  
.....

```

k =-0.4167 0.4167 0.2245 ( 9172 Pws) bands (ev):
-74.8847 -74.8838 -74.8825 -74.8817 -74.8816 -74.8810 -74.8798 -74.8786
-41.1060 -41.1053 -41.1051 -41.1044 -41.1028 -41.1018 -41.1014 -41.1004
-41.0844 -41.0835 -41.0828 -41.0819 -41.0806 -41.0799 -41.0795 -41.0790
-40.9135 -40.9125 -40.9109 -40.9102 -40.9098 -40.9093 -40.9079 -40.9066
-16.3349 -16.3260 -16.3136 -16.3045 -2.4509 -2.4438 -2.4195 -2.4125
-1.6267 -1.6123 -1.5732 -1.5578 -1.3301 -1.3114 -1.2782 -1.2592
0.2730 0.2754 0.3495 0.3498 0.7217 0.7303 0.7539 0.7599
6.6571 6.6606 6.7362 6.7401 7.1025 7.1112 7.2002 7.2085
8.3680 8.3740 8.4104 8.4109 8.4500 8.4540 8.4843 8.4861
8.5427 8.5473 8.5574 8.5639 8.5668 8.5697 8.6785 8.6840
10.1137 10.1164 10.2778 10.2786 10.3040 10.3046 10.5728 10.5745
10.6908 10.6912 10.6956 10.6985 10.7092 10.7131 10.7186 10.7206
10.8196 10.8206 10.8782 10.8820 10.9735 10.9795 11.0576 11.0632
12.3155 12.3240 12.4245 12.4289 12.4651 12.4657 12.7418 12.7485
12.9970 13.0050 13.0214 13.0259 13.2067 13.2068 13.5651 13.5705
14.2977 14.3103 14.3164 14.3244 14.9296

```

the Fermi energy is 11.5524 ev

```

total energy = -2679.95942745 Ry
Harris-Foulkes estimate = -2679.95942835 Ry
estimated scf accuracy < 0.00000097 Ry

```

The total energy is the sum of the following terms:

```

one-electron contribution = -1938.70455804 Ry
hartree contribution = 1064.28246504 Ry
xc contribution = -629.81994167 Ry
ewald contribution = -1175.72475626 Ry
smearing contrib. (-TS) = 0.00736349 Ry

```

convergence has been achieved in 39 iterations

Writing output data file bafeas.save

PWSCF : 15h 4m CPU time, 15h18m wall time

```

init_run : 32.23s CPU
electrons : 54211.26s CPU

```

Called by init\_run:

```

wfcinit : -0.00s CPU
potinit : 2.60s CPU

```

Called by electrons:

```

c_bands : 46712.51s CPU ( 39 calls, 1197.757 s avg)
sum_band : 6902.89s CPU ( 39 calls, 176.997 s avg)
v_of_rho : 33.45s CPU ( 40 calls, 0.836 s avg)
newd : 578.11s CPU ( 40 calls, 14.453 s avg)
mix_rho : 5.40s CPU ( 39 calls, 0.138 s avg)

```

Called by c\_bands:

```

init_us_2 : 202.75s CPU ( 4212 calls, 0.048 s avg)
cegterg : 46095.49s CPU ( 2106 calls, 21.888 s avg)

```

Called by \*egterg:

```

h_psi : 22908.78s CPU ( 6371 calls, 3.596 s avg)
s_psi : 6458.19s CPU ( 6371 calls, 1.014 s avg)
g_psi : 65.10s CPU ( 4265 calls, 0.015 s avg)
cdiaghg : 836.68s CPU ( 6317 calls, 0.132 s avg)

```



## NSCF: fishier-in

```
&control
  calculation='nscf'
  prefix='bafefas',
  restart_mode = 'restart' ,
  pseudo_dir = '/home/BOUAZZA/pwscf/upf/' ,
  outdir='./'
/
&SYSTEM
 ibrav = 8 ,
  celldm(1) =10.551478995,
  celldm(2) =1.000,
  celldm(3) =2.226769468,
  nat = 20,
  ntyp = 3 ,
  ecutwfc = 35,
  ecutrho = 420,
  occupations='tetrahedra'
  nbnd = 124,
/
&electrons
  conv_thr = 1.0e-10
  mixing_beta = 0.7
/
ATOMIC_SPECIES
Ba 137.33 Ba.pw91-nsp-van.UPF
Fe 55.85 Fe.pw91-sp-van_ak.UPF
As 74.92 As.pw91-n-van.UPF
ATOMIC_POSITIONS alat
Ba 0.00000000 0.00000000 0.0000000000
Ba 0.50000000 0.50000000 0.0000000000
Ba 0.50000000 0.00000000 1.1616433440
Ba 0.00000000 0.50000000 1.1616433440
Fe 0.75000000 0.25000000 0.6272874060
Fe 0.25000000 0.25000000 0.6272874060
Fe 0.75000000 0.75000000 0.6272874060
Fe 0.25000000 0.75000000 0.6272874060
Fe 0.75000000 0.25000000 1.6959992821
Fe 0.25000000 0.25000000 1.6959992821
Fe 0.75000000 0.75000000 1.6959992821
Fe 0.25000000 0.75000000 1.6959992821
As 0.50000000 0.00000000 0.3949587370
As 0.00000000 0.50000000 0.3949587370
As 0.00000000 0.00000000 0.8363832080
As 0.50000000 0.50000000 0.8363832080
As 0.00000000 0.00000000 1.4869034810
As 0.50000000 0.50000000 1.4869034810
As 0.50000000 0.00000000 1.9283279511
As 0.00000000 0.50000000 1.9283279511
K_POINTS {automatic}
12 12 6 0 0 0
```

## NSCF: fishier-out

Program PWSCF v.4.1.1 starts ...  
Today is 10Aug2011 at 15:54: 3

For Norm-Conserving or Ultrasoft (Vanderbilt) Pseudopotentials or PAW

Current dimensions of program pwscf are:  
Max number of different atomic species (ntypx) = 10  
Max number of k-points (npk) = 40000  
Max angular momentum in pseudopotentials (lmaxx) = 3  
Waiting for input...

Atomic positions and unit cell read from directory:  
./bafefas.save/  
Failed to open directory or to read data file! Using input atomic positions and unit cell

read information from restart file  
Restarting in ELECTRONS  
Found symmetry operation: I + ( -0.5000 -0.5000 0.0000)  
This is a supercell, fractional translation are disabled

bravais-lattice index = 8  
lattice parameter (a\_0) = 10.5515 a.u.  
unit-cell volume = 2615.8647 (a.u.)^3  
number of atoms/cell = 20  
number of atomic types = 3  
number of electrons = 208.00  
number of Kohn-Shan states= 124  
kinetic-energy cutoff = 35.0000 Ry  
charge density cutoff = 420.0000 Ry  
Exchange-correlation = SLA PW GGX GGC (1422)

celldm(1)= 10.551479 celldm(2)= 1.000000 celldm(3)= 2.226769

.....  
.....

k =-0.5000-0.5000-0.2245 band energies (ev):

179.5028-179.3820-179.2797-179.1572-122.4694-122.3550-122.2605-122.1431  
122.1170-121.9998-121.9071-121.7877-106.0791-105.9891-105.9771-105.8761  
-82.8031 -82.6894 -82.6061 -82.4892 -63.7151 -63.6214 -63.6139 -63.5208  
-63.3758 -63.2802 -63.2751 -63.1774 -48.4759 -48.3920 -48.3554 -48.2777  
-43.9598 -43.9281 -41.7588 -41.6719 -41.5930 -41.4886 -41.4817 -41.4293  
-41.4061 -41.2917 -41.1129 -40.9672 -39.9677 -39.9398 -33.7050 -33.6109  
-30.5130 -30.4857 -29.9514 -29.8893 -29.3676 -29.3306 -28.7546 -28.7058  
-23.8270 -23.6085 -23.5844 -23.5122 -23.4278 -23.3165 -21.5356 -21.4801  
-16.6386 -16.6272 -16.4207 -16.3957 -16.1314 -16.1193 -14.7096 -14.5678  
-12.3296 -12.2895 -12.0719 -12.0415 -11.7041 -11.5307 -10.2727 -10.2690  
-10.1806 -10.1718 -9.7147 -9.5258 -8.8382 -8.8158 -8.7324 -8.5861  
-8.3497 -8.0860 -7.9769 -7.9528 -6.5656 -6.5469 -6.5127 -6.3319  
-5.8806 -5.5760 -5.4963 -5.4595 -5.2997 -5.2861 -4.9493 -4.9341  
-4.9257 -4.8175 -4.7682 -4.6996 -4.6285 -4.5802 -4.5151 -4.4938  
-4.4031 -4.3403 -3.6704 -3.6389 -2.9939 -2.9308 -2.7651 -2.6183  
-2.4326 -2.3831 -1.2473 -1.1945

the Fermi energy is -3.2834 ev

Writing output data file bafeas.save

PWSCF : 17h38m CPU time, 17h42m wall time

init\_run : 39.98s CPU  
electrons : 63453.68s CPU

Called by init\_run:

wfcinit : 0.00s CPU  
potinit : 1.89s CPU

Called by electrons:

c\_bands : 63452.35s CPU  
v\_of\_rho : 1.65s CPU  
newd : 30.56s CPU

Called by c\_bands:

init\_us\_2 : 4.45s CPU ( 88 calls, 0.051 s avg)  
cegterg : 61863.95s CPU ( 516 calls, 119.891 s avg)

Called by \*egterg:

h\_psi : 24310.15s CPU ( 10834 calls, 2.244 s avg)  
s\_psi : 6615.50s CPU ( 10834 calls, 0.611 s avg)  
g\_psi : 78.34s CPU ( 10230 calls, 0.008 s avg)  
cdiaghg : 2937.17s CPU ( 10318 calls, 0.285 s avg)

Called by h\_psi:

add\_vuspsi : 6628.28s CPU ( 10834 calls, 0.612 s avg)

## DOS2: fishier-in

```
&inputpp
  outdir='./'
  prefix='bafegas'
  fildos='bafegas.dos',
  Emin=-25,0 Emax=25,0 DeltaE=0.1
/
```

## DOS2: fishier-out

```
Program POST-PROC v.4.1.1 starts ...
Today is 11Aug2011 at 12:24:35
```

Tetrahedra used

## fishier-in PDOS

```
&inputpp
  outdir='./'
  prefix='bafegas'
  Emin=-25.0, Emax=25.0, DeltaE=0.1
  ngauss=1, degauss=0.02
/
```

## PDOS : fishier-out

```
Program POST-PROC v.4.1.1 starts ...
Today is 11Aug2011 at 12:53:55
```

Gaussian broadening (read from input): ngauss,degauss= 1 0.020000

Calling projwave ....

Atomic states used for projection  
(read from pseudopotential files):

```
state # 1: atom 1 (Ba ), wfc 1 (l=0 m= 1)
state # 2: atom 1 (Ba ), wfc 2 (l=1 m= 1)
state # 3: atom 1 (Ba ), wfc 2 (l=1 m= 2)
state # 4: atom 1 (Ba ), wfc 2 (l=1 m= 3)
state # 5: atom 1 (Ba ), wfc 3 (l=2 m= 1)
state # 6: atom 1 (Ba ), wfc 3 (l=2 m= 2)
state # 7: atom 1 (Ba ), wfc 3 (l=2 m= 3)
state # 8: atom 1 (Ba ), wfc 3 (l=2 m= 4)
state # 9: atom 1 (Ba ), wfc 3 (l=2 m= 5)
state # 10: atom 1 (Ba ), wfc 4 (l=0 m= 1)
state # 11: atom 1 (Ba ), wfc 5 (l=1 m= 1)
state # 12: atom 1 (Ba ), wfc 5 (l=1 m= 2)
state # 13: atom 1 (Ba ), wfc 5 (l=1 m= 3)
state # 14: atom 2 (Ba ), wfc 1 (l=0 m= 1)
state # 15: atom 2 (Ba ), wfc 2 (l=1 m= 1)
state # 16: atom 2 (Ba ), wfc 2 (l=1 m= 2)
state # 17: atom 2 (Ba ), wfc 2 (l=1 m= 3)
state # 18: atom 2 (Ba ), wfc 3 (l=2 m= 1)
state # 19: atom 2 (Ba ), wfc 3 (l=2 m= 2)
state # 20: atom 2 (Ba ), wfc 3 (l=2 m= 3)
state # 21: atom 2 (Ba ), wfc 3 (l=2 m= 4)
state # 22: atom 2 (Ba ), wfc 3 (l=2 m= 5)
state # 23: atom 2 (Ba ), wfc 4 (l=0 m= 1)
```

```

.....
+0.008*[# 64]+0.008*[# 65]+0.008*[# 77]+0.008*[# 78]+0.008*[# 90]+
+0.008*[# 91]+0.008*[# 103]+0.008*[# 104]+0.001*[# 175]+0.001*[# 176]+
|psi|^2 = 0.438
e = -1.19450 eV
psi = 0.026*[# 58]+0.026*[# 59]+0.026*[# 71]+0.026*[# 72]+0.026*[# 84]+
+0.026*[# 85]+0.026*[# 97]+0.026*[# 98]+0.015*[# 55]+0.015*[# 56]+
+0.015*[# 68]+0.015*[# 69]+0.015*[# 81]+0.015*[# 82]+0.015*[# 94]+
+0.015*[# 95]+0.009*[# 32]+0.009*[# 46]+0.009*[# 38]+0.009*[# 52]+
+0.007*[# 64]+0.007*[# 65]+0.007*[# 77]+0.007*[# 78]+0.007*[# 90]+
+0.007*[# 91]+0.007*[# 103]+0.007*[# 104]+
|psi|^2 = 0.434

```

Lowdin Charges:

```

Atom # 1: total charge = 1.3215, s = 0.3222, p = 0.9020, d = 0.0973,
Atom # 2: total charge = 1.3285, s = 0.3229, p = 0.9027, d = 0.1028,
Atom # 3: total charge = 18.1357, s = 2.8034, p = 7.7364, d = 7.5960,
Atom # 4: total charge = 18.1357, s = 2.8034, p = 7.7364, d = 7.5960,
Atom # 5: total charge = 15.3827, s = 2.5618, p = 6.4690, d = 6.3519,
Atom # 6: total charge = 15.3827, s = 2.5618, p = 6.4690, d = 6.3519,
Atom # 7: total charge = 15.3827, s = 2.5618, p = 6.4690, d = 6.3519,
Atom # 8: total charge = 15.3827, s = 2.5618, p = 6.4690, d = 6.3519,
Atom # 9: total charge = 11.6046, s = 2.2374, p = 6.0447, d = 3.3225,
Atom # 10: total charge = 11.6046, s = 2.2374, p = 6.0447, d = 3.3225,
Atom # 11: total charge = 11.6046, s = 2.2374, p = 6.0447, d = 3.3225,
Atom # 12: total charge = 11.6046, s = 2.2374, p = 6.0447, d = 3.3225,
Atom # 13: total charge = 0.2953, s = 0.1566, p = 0.1387, d = 0.0000,
Atom # 14: total charge = 0.2953, s = 0.1566, p = 0.1387, d = 0.0000,
Atom # 15: total charge = 6.5843, s = 1.6751, p = 4.9093, d = 0.0000,
Atom # 16: total charge = 6.6073, s = 1.6789, p = 4.9283, d = 0.0000,
Atom # 17: total charge = 1.8275, s = 0.8957, p = 0.9318, d = 0.0000,
Atom # 18: total charge = 1.9916, s = 0.9519, p = 1.0397, d = 0.0000,
Atom # 19: total charge = 1.1971, s = 0.6395, p = 0.5576, d = 0.0000,
Atom # 20: total charge = 1.1971, s = 0.6395, p = 0.5576, d = 0.0000,
Spilling Parameter: 0.1978

```