

République algérienne démocratique et populaire  
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي  
Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique  
المركز الجامعي لعين تموشنت  
Centre Universitaire Belhadj Bouchaib d'Ain-Temouchent  
Institut des Sciences  
Département des sciences de la matière



Projet de fin d'études  
Pour l'obtention du diplôme de Master en :  
Domaine : SCIENCES DE LA MATIERE  
Filière : Physique  
Spécialité : Physique des Matériaux  
Thème

***Étude des propriétés structurales et électroniques des composés binaires et ternaires à base des chalcogénures de bismuth.***

Soutenue le: 25/06/2019

Présentée Par :  
**Belmekki Mohamed**

Devant le jury composé de :

Dr. Hebri Salem	M.C.B	C.U.B.B (Ain Temouchent)	Président
Dr. Bensaid Djillali	M.C.A	C.U.B.B (Ain Temouchent)	Examineur
Dr. Touia Amina	M.C.A	C.U.B.B (Ain Temouchent)	Examinatrice
Dr. Belkadi Amina	M.C.B	C.U.B.B (Ain Temouchent)	Encadrante

*Année universitaire 2018/2019*

*«En physique comme en toute autre science, la logique seule ne règne pas, il y a aussi la raison.»*

**Max Planck,**

*Un physicien allemand, 1858-1947..*

---

# Dédicace

*Je dédie ce mémoire :*

*À ma très chère mère, mon souffle et mon oxygène, et qui représentes pour moi le symbole de la bonté par excellence, la source de tendresse, et l'exemple du dévouement qui n'a pas cessé de m'encourager et de prier pour moi. À mon cher papa, aucune dédicace ne serait exprimer l'amour, le respect que j'ai toujours eus pour vous. À mes très chères frères Chafik- Foad-Imad les mots ne suffisent guère pour exprimer l'amour et l'affection que je porte pour vous, que dieu vous protège. À ma sœur Fayza de cœur que j'aime plus que tout, ma petite sœur tu es tout pour moi et chaque moment je pense à nous, nos histoires et nos délires.*

*À ma fiancée je vous dédie ce travail avec tous mes vœux de bonheur, de santé et de prospérité*

*À tous les membres de ma famille, petits et grands : veuillez trouver dans ce modeste travail l'expression de mon affection. Je ne peux pas terminer ces lignes sans remercier mon ami Badreddine – benseghier – Ghoulé, Je te suis profondément reconnaissant pour ce que tu as fait pour moi.*

.....

# Remerciements

*Je* voudrais tout d'abord remercier Allah, le tout puissant, le miséricordieux de m'avoir guidé pour l'accomplissement de ce travail.

*Ce travail été effectué au sein du centre universitaire Belhadj Bouchaib de Ain Témouchent dans le cadre de préparation du diplôme de Master en Physique, option « Physique des Matériaux ».*

*Je remercie vivement, mon encadreur Dr. Belkadi Amina d'avoir acceptée de diriger ce travail en dépit de ces multiples occupations et pour le temps qu'elle a consacré à mon encadrement, allant parfois au delà de son rôle de lectrice .Ces remarques, commentaires, suggestions, et surtout sa lecture critique m'a été d'une grande utilité. Merci pour l'esprit de recherche et d'indépendance que vous m'avez inculqué tout au long de ce mémoire.*

*J'exprime mes remerciements à Dr. Hebri Salem, de présider le jury de ce soutenance.*

*Je remercie vivement Bensaid Djillali.en faisant parties de ce jury.*

*Je remercie également Dr. Touia Amina pour m'avoir fait l'honneur d'accepter d'être une examinatrice de ce travail.*

*Je remercier encore les membres du jury pour la pertinence de leurs remarques avisées, qui vont permettre l'amélioration de la qualité de manuscrit et l'essor vers des nouvelles perspectives.*

*Je tiens également à exprimer mes remerciements aux enseignants de physique du centre universitaire Belhadj Bouchaib de Ain Témouchent.*

*Mes remerciements vont également à tous mes camarades et amis. Leur soutien et les nombreux conseils qu'ils m'ont donnés m'ont été précieux.*

*A toutes et à tous merci !*

# Table des matières

---

## Sommaire

<b>REMERCIEMENTS .....</b>	<b>iii</b>
<b>Table des matières .....</b>	<b>iv</b>
<b>Liste des figures.....</b>	<b>vi</b>
<b>Liste des tableaux .....</b>	<b>ix</b>
<b>Introduction générale .....</b>	<b>10</b>
<b>I- La théorie de la Fonctionnelle de la Densité.....</b>	<b>14</b>
I-1. Introduction .....	14
I.1.1. L'équation de Schrödinger.....	14
I.1. 2. L'approximation de Born-Oppenheimer .....	15
I-2. La théorie de la Fonctionnelle de la Densité .....	16
I.2.1. Les théorèmes de Hohenberg et Kohn .....	17
I.2.2. Les équations de Kohn et Sham .....	18
I.2.3. La fonctionnelle d'échange et de corrélation .....	19
I.2.3.1. L'approximation de la densité locale (LDA).....	19
I.2.3.2. L'approximation du gradient généralisé (GGA).....	20
I.2. 3.3. L'approximation mBJ.....	21
I.2.4. La résolution des équations de Kohn-Sham : .....	22
<b>II. La méthode FP-LAPW.....</b>	<b>26</b>
II .1 . Introduction .....	26
II.2. La méthode des ondes planes augmentées (APW) .....	26
II.3. La méthode des ondes planes linéarisées (LAPW) .....	29
II.4. le développement en orbitales locales .....	31
II.4.1. La méthode LAPW+ <i>lo</i> .....	31
II.4. 2. La méthode APW+ <i>lo</i> .....	31
II.5. Le concept de la méthode FP-LAPW .....	32
II.6. Le code WIEN2K .....	33
II.6.1. L'initialisation .....	33
II.6.2. Le calcul auto-cohérent (ou self-consistant) .....	34
II.6.3. La détermination des propriétés.....	34
<b>III. Résultats et discussion .....</b>	<b>37</b>
III. 1. Introduction : .....	37

III.1 .1. Généralité sur les Chalcogénures de Bismuth: .....	38
III.1 .2 . Configuration électronique des composés : .....	41
III.1 .3 . Détails de calcul : .....	42
III .1 .4. Structure cristallographique : .....	44
III .1 .4. a. la structure CsCl .....	44
III .1 .4. b. la structure NaCl .....	44
III .1 .4. c. Structure Trigonal type Ditrigonale-scalénoédrique : .....	45
III .1 .4. d. informations supplémentaires .....	49
III .2. Les propriétés structurales : .....	50
III .2.1. Les propriétés structurales des BiX .....	51
III.2 .1. a Influence de la pression sur les matériaux BiX .....	57
III .2.2. Les propriétés structurales de Bi <sub>2</sub> Te <sub>2</sub> Y .....	59
III.3. Les propriétés électroniques et étude de l'effet de mBJ sur ces propriétés .....	63
III.3.1. Structure de Bande des chalcogénures de bismuth : .....	64
III.3.1. a. Structure de Bande des BiX : .....	64
III.3.1.b. Structure de Bande des Bi <sub>2</sub> Te <sub>2</sub> Y : .....	69
III.3.2. Densité D'état (DOS) des Bi <sub>2</sub> Te <sub>2</sub> Y : .....	72
<b>Conclusion générale .....</b>	<b>80</b>
<b>Bibliographies .....</b>	<b>83</b>

# Liste des figures

---

Figure I. 1. Cycle auto-cohérent pour la résolution des équations de Khon et Sham.....	274
Figure II. 1. (a) Approximation Muffin-tin de la forme du potentiel, (b) Forme de la fonction d'onde dans les deux régions. ....	27
Figure II. 2. Potentiel «Muffin-Tin». ....	27
Figure II. 3. (a) Potentiel muffin-tin, (b) Potentiel complet. ....	33
Figure II. 4. L'organigramme du code Wien2k. ....	35
Figure III . 1. Représentation de la structure CsCl.....	44
Figure III . 2. Représentation de la structure NaCl .....	45
Figure III . 3. Représentation de la structure Hexagonal .....	47
Figure III . 4. Structure du bismuth : maille primitive rhomboédrique (pointillé vert) ensemble et maille conventionnelle hexagonale (pointillé rose) ; les atomes ne sont pas représentés. Les traits pleins représentent les vecteurs fondamentaux du réseau rhomboédrique (en vert) et hexagonal (en rose). ....	48
Figure III . 5. Représentation de la structure Rhomboédrique .....	49
Figure III . 6. Calcul de l'énergie totale en fonction du volume du BiS dans les trois structures CsCl, NaCl et Hexagonale en utilisant GGA-PBEsol. ....	52
Figure III . 7. Calcul de l'énergie totale en fonction du volume du BiSe dans les trois structures CsCl, NaCl et Hexagonale en utilisant GGA-PBEsol. ....	53
Figure III . 8. Calcul de l'énergie totale en fonction du volume du BiTe dans les trois structures CsCl, NaCl et Hexagonale en utilisant GGA-PBEsol. ....	54
Figure III. 9. La variation d'enthalpie en fonction de la pression de BiS démontre que la pression de transition entre les deux phases NaCl et CsCl n'existe pas. ....	58
Figure III. 10. La variation d'enthalpie en fonction de la pression de BiSe démontre que la pression de transition entre les deux phases NaCl et CsCl est 3.99 GPa.....	59
Figure III. 11. La variation d'enthalpie en fonction de la pression de BiTe démontre que la pression de transition entre les deux phases NaCl et CsCl est 3.4 GPa.....	59
Figure III. 12. Calcul de l'énergie totale en fonction du volume du Bi <sub>2</sub> Te <sub>2</sub> S dans la structure Hexagonale en utilisant l'approximation GGA-PBEsol. ....	60

Figure III. 13. Calcul de l'énergie totale en fonction du volume du $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ dans la structure Hexagonale en utilisant l'approximation GGA-PBEsol. ....	61
Figure III. 14. Diagrammes de bandes d'énergie pour (a) un semi-conducteur, (b) isolant et (d) métal.....	64
Figure III . 15. Les structures de bandes de BiS dans la structure NaCl calculées en utilisant (a) la GGA-PBEsol et (b) mBJ-GGA-PBEsol et dans la structure hexagonal calculées en utilisant (c) la GGA-PBEsol et (d) mBJ-GGA-PBEsol. La ligne horizontale montre l'énergie de Fermi. ....	66
Figure III . 16. Les structures de bandes de BiSe dans la structure NaCl calculées en utilisant (a) la GGA-PBEsol et (b) mBJ-GGA-PBEsol et dans la structure hexagonal calculées en utilisant (c) la GGA-PBEsol et (d) mBJ-GGA-PBEsol. La ligne horizontale montre l'énergie de Fermi. ....	67
Figure III . 17 Les structures de bandes de BiTe dans la structure NaCl calculées en utilisant (a) la GGA-PBEsol et (b) mBJ-GGA-PBEsol et dans la structure hexagonal calculées en utilisant (c) la GGA-PBEsol et (d) mBJ-GGA-PBEsol. La ligne horizontale montre l'énergie de Fermi. ....	68
Figure III . 18. Les structures de bandes de $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{S}$ dans la structure Rhomboédrique calculées en utilisant (a) la GGA-PBEsol et (b) mBJ-GGA-PBEsol. La ligne horizontale montre l'énergie de Fermi.....	69
Figure III . 19 Les structures de bandes de $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ dans la structure Rhomboédrique calculées en utilisant (a) la GGA-PBEsol et (b) mBJ-GGA-PBEsol. La ligne horizontale montre l'énergie de Fermi.....	70
Figure III . 20. Calcul de la densité d'états totale et partielle $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{S}$ dans la structure Rhomboédrique en utilisant GGA-PBE. La ligne verticale (trait tiré) montre le niveau de l'énergie de Fermi.....	74
Figure III . 21. Calcul de la densité d'états totale et partielle $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{S}$ dans la structure Rhomboédrique en utilisant GGA-PBE. La ligne verticale (trait tiré) montre le niveau de l'énergie de Fermi.....	75
Figure III . 22. Calcul de la densité d'états totale et partielle $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{S}$ dans la structure Rhomboédrique en utilisant GGA-PBE. La ligne verticale (trait tiré) montre le niveau de l'énergie de Fermi.....	76
Figure III . 23. Calcul de la densité d'états totale et partielle $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{S}$ dans la structure Rhomboédrique en utilisant GGA-PBE. La ligne verticale (trait tiré) montre le niveau de l'énergie de Fermi.....	77



Figure III . 24. Calcul de la densité d'états totale et partielle $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{S}$ dans la structure Rhomboédrique en utilisant GGA-PBE. La ligne verticale (trait tiré) montre le niveau de l'énergie de Fermi.....	78
Figure III . 25. Calcul de la densité d'états totale et partielle $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{S}$ dans la structure Rhomboédrique en utilisant GGA-PBE. La ligne verticale (trait tiré) montre le niveau de l'énergie de Fermi.....	79

# Liste des tableaux

---

Tableau III. 1. Les paramètres du réseau $\mathbf{a}$ et $\mathbf{c}$ , le module de compressibilité $\mathbf{B}$ , et sa dérivé $\mathbf{B}'$ ; du BiS dans les structures CsCl, NaCl et Hexagonale.....	55
Tableau III. 2. Les paramètres du réseau $\mathbf{a}$ et $\mathbf{c}$ , le module de compressibilité $\mathbf{B}$ , et sa dérivé $\mathbf{B}'$ ; du BiSe dans les structures CsCl, NaCl et Hexagonale.....	55
Tableau III. 3. Les paramètres du réseau $\mathbf{a}$ et $\mathbf{c}$ , le module de compressibilité $\mathbf{B}$ , et sa dérivé $\mathbf{B}'$ ; du BiTe dans les structures CsCl, NaCl et Hexagonal . .....	56
Tableau III. 4. Les paramètres du réseau ( $a_{hex}$ , $c_{hex}$ , $a_{Rh}$ et $\alpha'$ ) le module de compressibilité $\mathbf{B}$ , et sa dérivé $\mathbf{B}'$ ; du $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Y}$ (Y= S et Se) dans les structures Hexagonale et Rhomboédrique. ....	62
Tableau III. 5. Les valeurs des gaps ( $E_g$ en eV), des composé $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{S}$ et $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ en utilisant les approximations GGA-PBE et mBJ- GGA-PBEsol, et comparées à d'autres calculs théoriques disponibles.....	71

# *Introduction*

## Introduction générale

Les composants formés à base de chalcogénures, ainsi revêtent une grande importance en raison de leurs applications dans l'industrie en tant que matériaux thermoélectriques dans les convertisseurs thermoélectriques à basse température et les dispositifs de refroidissement et à partir d'atomes qui font des matériaux importants en relation avec les chalcogénures sont le bismuth. Ce dernier formé des composants important dans le plan technologique. Dans ce travail on est plutôt intéressé à étudier certain binaires et autres ternaire à base de bismuth chalcogénures.

Les espèces minérales de bismuth à tellure (BiTe), à sélénium (BiSe) et à soufre (BiS) (dites aussi dans le cas général les chalcogénures de bismuth) se trouvent dans une vaste gamme de minerais d'or (magmatique, hydrothermal ou métamorphogène, polymétallique et dans le cuivre-or) [1, 2]. Malgré la publication de plusieurs centaines d'articles au cours des cent dernières années consacrés à la composition et à la présence de ces composés, les chalcogénures de bismuth restent toujours obscures, surtout pour le simple principe Bi. –Te, Bi – Se ou Bi-S.

Le système Bi-Te a été étudié par de nombreux travailleurs. Hansen et Anderko [3] résument les résultats des premières recherches sur ce système sous la forme d'un diagramme de phases comportant un composé chimique, Bi-Te. Hansen et Anderko signalent qu'aucune analyse d'échantillons recuits n'a été effectuée. Le diagramme de phase du système Bi-Te a été déterminé au début du siècle présent et aucune information nouvelle n'était disponible depuis longtemps.

L'intérêt croissant pour les matériaux semi-conducteurs et la possibilité d'utiliser Bi-Te dans des thermocouples [4, 5] ont conduit à plusieurs investigations sur les alliages Bi-Te ( BiTe , Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>, Bi<sub>14</sub>Te<sub>6</sub> ..etc.). Les modifications des propriétés de ces alliages indiquent[6] que la solubilité du tellure dans le bismuth solide est de 0,25 %.

Une étude par diffraction électronique de films minces en alliage Bi-Te (préparée par condensation d'une vapeur sur des plaques, puis recuit sous vide) a établi l'existence d'une phase

correspondant au composé BiTe avec le réseau de type NaCl et au paramètre  $a = 6,46 \text{ \AA}$  [7]. Une autre étude expérimental par diffraction de rayon X à montré que le BiTe se cristallise dans la structure hexagonal  $P\bar{3}m1$  avec ( $a = 4.40 \text{ \AA}$  et  $c = 24.0 \text{ \AA}$ ).

Deux études expérimentales ont été faites concernant le système Bi-Se. Une étude par diffraction des rayon X des alliages Bi-Se a montré que le composé BiSe se existe dans la structure NaCl [7, 8]. Et autre étude expérimentale à montré que BiSe se cristallise dans la structure hexagonale [9]  $P\bar{3}m1$  avec ( $a = 4.18 \text{ \AA}$  et  $c = 22.8 \text{ \AA}$ ). Une autre étude était faite pour calculer les propriétés thermodynamiques des masses fondues de Bi – Se dans [10, 11]. Le pourcentage de Se a été mesuré par calorimétrie à balayage à des températures allant jusqu'à 1073 K [11] .

Concernant le BiS, les équilibres isothermes des pastilles de sulfure de bismuth (BiS) ont été étudiés en déterminant l'effet HaLL contre la pression de vapeur de soufre. Les résultats conduisent à un modèle électronique de ce sulfure avec des lacunes dans le soufre ionisé unique. Les variations du coefficient HaLL sur des échantillons purs et dopés sont étudiées en fonction de la température et permettent de déterminer l'énergie d'ionisation des lacunes en soufre et de la bande interdite. Un phénomène d'association des lacunes en soufre est illustré par les variations thermiques du coefficient HaLL. Son étude aux différentes températures de l'équilibre et par recuit permet de mesurer la constante d'équilibre et l'enthalpie de formation des  $\text{Bi}_x\text{S}_y$ . La région d'existence du sulfure de bismuth a été dessinée [15, 16]. Le Problème qu'il n'existe aucune étude expérimental ni théorique faites sur les BiS pour comprendre ces propriétés structurales et électroniques.

Les composés de chalcogénures mélangés de formule  $\text{M}_2\text{X}_2\text{Y}$  ( $\text{M} = \text{Bi}, \text{Sb}, \text{X} = \text{Te}$  et  $\text{Y} = \text{Se}, \text{S}$ ) ont suscités un vif intérêt dans la recherche en physique de la matière condensée en raison de leurs propriétés électroniques et de leurs nature topologique uniques (de nature isolant topologique) [12-14], la compréhension détaillée de leurs propriétés électroniques et de transport dans un calcul basé sur la théorie de la densité (DFT) est l'une des recherches en cours dans la littérature. En effet, une telle enquête a conduit aux bonnes prédictions théoriques qui ont aidé l'expérimentateur à mieux interpréter certaines propriétés de nombreux matériaux.

Récemment, deux combinaisons ternaires prometteuses  $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Y}$  ( $\text{Y} = \text{Se}, \text{S}$ ) ont été théoriquement prédites pour amener des cônes de Dirac presque parfaits [17] avec le moins de difficultés de l'espace total et des états de surface, et des expériences ont prouvé ces prédictions plus précisément pour  $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ . Il a été trouvé que les ternaires  $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Y}$  se cristallisent dans la structure rhomboédrique [18-20] .

De plus, les  $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$  ternaires se sont révélés offrir une résistivité apparente élevée en raison de la nature de précision structurale des cristaux qui a permis d'améliorer le transport de surface et les propriétés optiques. Au vu de ces avancées prometteuses, il reste nécessaire de disposer de bases théoriques complètes.

Récemment, deux études théoriques ont été faites sur ces deux composés ternaires dans le but de calculer leurs propriétés, en utilisant LDA et GGA-PBE par Shaibu et al. [21], et en utilisant GGA-PBE par Ma et al. [22]. Autres études expérimental était faite en utilisant la diffraction des rayons X par Wyckoff et al. [19].

Ce mémoire à pour but de contribuer à la détermination des propriétés structurales et électroniques des binaires  $\text{BiX}$  ( $X=\text{S}$ ,  $\text{Se}$  et  $\text{Te}$ ) dans trois structures différents et des ternaires  $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Y}$  ( $Y= \text{S}$  et  $\text{Se}$ ) dans la structure trigonale en utilisant l'approximation GGA-PBEsol contribué dans la méthode des ondes planes augmentées totalement linéaire (FP-LAPW). Les deux approximations GGA-PBEsol et mBJ GGA-PBEsol ont été utilisées pour la détermination des propriétés électroniques des binaires et des ternaires.

D'une façon générale, notre travail se présentera comme suit :

- **Le premier chapitre** a été consacré aux fondamentaux de la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) dans les quelles l'approximation de la densité locale (LDA) et l'approximation du gradient généralisé la (GGA) sont utilisées ainsi que mBJ.
- **Le deuxième chapitre** on présenterons la méthode linéaire des ondes planes augmentées qui est utilisée dans ce travail, ainsi une description du code Wien2K..
- **Le troisième chapitre** nous enchaînerons une discussion sur les détails de calcul, et en consacrant tout le reste pour les résultats obtenus et leurs interprétations.

Et On a terminé ce travail par une conclusion concernant les matériaux étudiés.

# Chapitre I

***DFT***

# I- La théorie de la Fonctionnelle de la Densité

## I-1. Introduction

Les solides sont constitués par une association de particules élémentaires: les ions et les électrons. Le problème théorique fondamental de la physique des solides est de comprendre l'organisation de ces particules et l'origine de leurs propriétés. Mais dans ce cas, la mécanique classique s'avère être insuffisante et il faut faire appel à la mécanique quantique dont la base est la résolution de l'équation de Schrödinger. Cette solution conduit à un problème de N corps, et elle n'est accessible qu'au prix de certaines approximations.

La premier est l'approximation de Born-Oppenheimer qui a simplifiée l'équation de Schrödinger en négligeant le mouvement des noyaux par rapport aux électrons puisque la masse du noyau est supérieur à celle de l'électron, donc le problème devient purement électronique, mais toujours compliqué. Ensuite il y'a l'approximation de Hartree, qui consiste à chercher les fonctions propres de H, en proposant que chaque électron se déplace de façon indépendante dans le cristal (électron libre) mais avec cette approximation la répulsion coulombienne totale du système électronique est surestimée. Puis il y'a l'approximation de Hartree-Fock, qui tient en compte de l'antisymétrie des fonctions d'ondes (a travers le déterminant de Slater). Mais il existe toujours N équations de cette forme et donc le calcul reste toujours sans solution pratique.

### I.1.1. L'équation de Schrödinger

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

$$\hat{H}\psi = E\psi \tag{I.1}$$



Où

$E$  : est l'énergie totale du système.

$\psi$  : sa fonction d'onde (fonction propre).

$\hat{H}$  : l'opérateur hamiltonien.

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

$$\hat{H}_T = \hat{T}_n + \hat{T}_e + \hat{V}_{e-e} + \hat{V}_{e-n} + \hat{V}_{n-n} \quad (I.2)$$

Avec :

$T_n$  : l'énergie cinétique des noyaux.

$T_e$  : l'énergie cinétique des électrons.

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

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

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

La résolution de l'équation (I.1) conduit à la résolution d'un problème à  $N$  corps, qui ne peut être résolue directement. Afin de simplifier la résolution, des approximations ont été appliquées, parmi-elles l'approximation de Born-Oppenheimer [23].

### I.1. 2. L'approximation de Born-Oppenheimer

D'après, Born et Oppenheimer, le fait que les noyaux sont plus lourds que les électrons et donc plus lents, on commence par négliger le mouvement des noyaux par rapport à celui des électrons et l'on ne prend en compte que celui des électrons dans le réseau rigide périodique des potentiels nucléaires. On néglige ainsi l'énergie cinétique  $T_n$  des noyaux et l'énergie potentielle noyaux-noyaux devient une constante qu'on peut choisir comme la nouvelle origine des énergies, et l'équation (I.2) devient :

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

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

Plusieurs méthodes existent pour la résolution de l'équation (I.3) dont les premières sont les méthodes de Hartree-Fock basées sur l'hypothèse des électrons libres. Ces méthodes sont beaucoup utilisées en chimie quantique pour traiter les atomes et les molécules, mais elles sont moins précises pour les solides. Il existe une méthode plus moderne et probablement plus puissante qui est la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT). Son histoire revient à la première trentaine du 20<sup>ème</sup> siècle mais elle a été formellement établie en 1964 par les deux théorèmes de Hohenberg et Kohn[24] et Kohn et Sham[25]. Ces auteurs ont démontré que tous les aspects de la structure électronique d'un système dans son état fondamental sont en fonction de la densité électronique  $\rho(r)$  au lieu de la fonction d'onde.

## I-2. La théorie de la Fonctionnelle de la Densité

À l'opposé de la théorie de Hartree-Fock (Hartree-Fock Approximation) décrivant des électrons individuels en interaction avec le reste des électrons et des noyaux du milieu, la théorie de la fonctionnelle de la densité est basée sur une description du système en entier de manière à constituer une meilleure approximation pour la résolution de l'équation de Schrödinger.

La théorie de la DFT, comme son nom l'indique, s'est donné pour but de déterminer à l'aide de la seule connaissance de la densité électronique, les propriétés de l'état fondamental d'un système composé d'un nombre fixé d'électrons, en interaction coulombienne avec des noyaux ponctuels.

C'est en fait une idée ancienne datant principalement des travaux de Thomas [26] et de Fermi [27] 1927. L'utilisation de la densité électronique comme variable fondamentale pour décrire les propriétés du système existe depuis les premières approches de la structure électronique de la matière mais elle n'a obtenu de preuve que par la démonstration des deux théorèmes dites de Hohenberg et Kohn [24].

## I.2.1. 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[24] et Kohn et Sham[25].

- **Théorème1 :** Hohenberg et Kohn ont montré que l'énergie totale d'un gaz d'électron en présence d'un potentiel extérieur est une fonctionnelle unique de la densité électronique  $\rho(r)$  :

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

- **Théorème2 :** Il est montré aussi que la valeur minimale de cette fonctionnelle est l'énergie exacte de l'état fondamental, et que la densité qui conduit à cette énergie est la densité exacte de l'état fondamental. Les autres propriétés de l'état fondamental sont aussi fonctionnelles de cette densité.

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

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

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

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

où:

$$E[\rho(\vec{r})] = \langle \Psi | T + V | \Psi \rangle \quad (I.7)$$

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

## I.2.2. Les équations de Kohn et Sham

Ces équations ont pour objectif la détermination des fonctions d'ondes électroniques  $\Psi_0$  qui minimisent l'énergie totale. Les fonctions d'ondes sont déterminées à partir d'une équation similaire à l'équation de Schrödinger d'une manière auto-cohérente. L'équation est donnée par [28]:

$$[T_0(\vec{r}) + V_{ext}(\vec{r}) + V_H(\vec{r}) + V_{xc}(\vec{r})]\Psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \Psi_i(\vec{r}) . \quad (I. 8)$$

Avec :

$T_0(\vec{r})$  : e l'énergie cinétique du système fictif (système de Kohn et Sham)

$$T_0(\vec{r}) = -\frac{\hbar}{2m} \nabla_i^2 \text{ et } i = (1, 2, \dots, N). \quad (I. 9)$$

$\Psi_i(\vec{r})$ : La fonction d'onde de l'électron.

$V_{ext}(\vec{r})$ : Le potentiel extérieur inclut l'interaction coulombienne des électrons avec les noyaux.

$V_H(\vec{r})$ : Le terme de Hartree donné par :

$$V_H(\vec{r}) = \int \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r}' . \quad (I. 10)$$

$V_{xc}(\vec{r})$  : Le potentiel d'échange-corrélation est obtenu à partir de la dérivée de l'énergie d'échange-corrélation E, par rapport à la densité :

$$V_{xc}(\vec{r}) = \frac{\partial E_{xc}[\rho(\vec{r})]}{\partial \rho(\vec{r})} . \quad (I.11)$$

Où chaque électron subit l'effet du potentiel effectif créé par tous les noyaux et les autres électrons, ce potentiel est donné par :

$$V_{eff}(\vec{r}) = V_{ext}(\vec{r}) + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d(\vec{r}') + V_{xc}(\vec{r}) . \quad (I.12)$$

La densité exacte d'état fondamental d'un système de N électrons est donnée par :

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N \phi_i^*(\vec{r}) \phi_i(\vec{r}) \quad (I.13)$$

Où  $\phi_i(\vec{r})$  est la fonction d'onde d'une seule particule.

Le seul terme inconnu dans ce problème est le terme d'échange et de corrélation. Dans le but de le calculer plusieurs approximations ont été créées.

### I.2.3. La fonctionnelle d'échange et de corrélation

Tout d'abord, on commence par l'élaboration des équations de Kohn et Sham. Ces derniers ont permis de mettre en évidence le fait que la seule fonctionnelle de la densité qui demeure inconnue dans ce formalisme est la fonctionnelle d'échange-corrélation  $\epsilon_{xc} \rho(\vec{r})$ . Ainsi, pour résoudre les équations de Kohn et Sham, diverses fonctionnelles d'échange-corrélation ont été envisagées.

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

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

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

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

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

#### I.2.3.1. L'approximation de la densité locale (LDA)

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

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

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}^{hom}(\rho(\vec{r})) d^3\vec{r} \quad (I.14)$$

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

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

$$E_{xc}^{LSDA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}^{hom}(\rho_{\downarrow}(\vec{r}), \rho_{\uparrow}(\vec{r})) d^3\vec{r} \quad (I.15)$$

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

$$\varepsilon_{xc}^{hom}(\rho(\vec{r})) = \varepsilon_x(\rho(\vec{r})) + \varepsilon_c(\rho(\vec{r})) \quad (I.16)$$

$\varepsilon_x$  est l'énergie d'échange et  $\varepsilon_c$  est l'énergie de corrélation.

La fonctionnelle  $\varepsilon_{xc}$  peut être constante, mais généralement, elle est déterminée par des procédures de paramétrage comme celles de Wigner [29], Cerperley et Alder[30], Perdew et Zunger [31], Hedin et Lundqvist[32] et Perdew et Wang [33].

### I.2.3.2. L'approximation du gradient généralisé (GGA)

En trouve plusieurs cas, la LDA a donné des résultats fiables, mais dans d'autres, elle été moins exacte avec les résultats expérimentaux. La plupart des corrections qui ont été introduites à la LDA reposent sur le fait de compte des variations locales de la densité. Pour cette raison le gradient de la densité électronique a été introduit conduisant à l'approximation du gradient généralisé (GGA), dans laquelle l'énergie d'échange et de corrélation est exprimée en fonction de la densité électronique et de son gradient :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) f[\rho(\vec{r}), \nabla(\rho(\vec{r}))] d^3\vec{r} \quad (\text{I.17})$$

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

Il existe plusieurs paramétrisations utilisées pour la GGA. Parmi elles celles de Perdew *et al.* [34, 35], Perdew et Wang [36] et Perdew [37].

### I.2. 3.3. L'approximation mBJ

L'approximation de Tran et Blaha notée mBJ [38] est une version modifiée de la L'approximation de Becke et Johnson . Cette dernière a prouvée rapidement son efficacité par rapport aux modes de calculs le plus souvent utilisés tel que LDA, GGA-PBE . Messieurs Tran et Blaha proposent dans leur article une version modifiée de la L'approximation de Becke et Johnson, sous la forme :

$$v_{x,\sigma}^{\text{mBJ}}(r) = cv_{x,\sigma}^{\text{BR}}(r) + (3c - 2) \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{5}{12} \sqrt{\frac{2t_\sigma(r)}{\rho_\sigma(r)}}} \quad (\text{I.18})$$

Avec :

$$\rho_\sigma(r) = \sum_{i=1}^{N_\sigma} |\Psi_{i,\sigma}(r)|^2 \quad (\text{I.19})$$

$\rho_\sigma(r)$  représente la densité des électrons, et  $t_\sigma(r) = \frac{1}{2}$  représente la densité de l'énergie cinétique avec :

$$t_\sigma(r) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_\sigma} \nabla \Psi_{i,\sigma}^*(r) \cdot \nabla \Psi_{i,\sigma}(r) \quad (\text{I.20})$$

$$v_{x,\sigma}^{\text{BR}} = -\frac{1}{b_\sigma(r)} \left( 1 - e^{-x_\sigma(r)} - \frac{1}{2} x_\sigma(r) e^{-x_\sigma(r)} \right) \quad (\text{I.21})$$

$v_{x,\sigma}^{\text{BR}}$  est le potentiel de Becke-Roussel (BR) [39] qui a été proposé pour modéliser le potentiel coulombien créé par le trou d'échange . Le terme  $x_\sigma$  dans l'équation (I.21) a été déterminé à partir de

$\rho_\sigma(\mathbf{r})$ ,  $\nabla\rho_\sigma(\mathbf{r})$ ,  $\nabla^2\rho_\sigma(\mathbf{r})$  et  $t_\sigma(\mathbf{r})$ ; l'indice  $\sigma$  la notation de spin. Tandis que le terme  $b_\sigma(\mathbf{r})$  a été calculé en utilisant la relation suivante :

$$b_\sigma(\mathbf{r}) = \left[ \frac{x_\sigma^3(\mathbf{r})e^{-x_\sigma(\mathbf{r})}}{8\pi\rho_\sigma(\mathbf{r})} \right]^{\frac{1}{3}} \quad (I.22)$$

Dans l'équation (I.18),  $c$  a été choisi pour dépendre linéairement de la racine carrée de la moyenne de

$\frac{\nabla\rho(\mathbf{r})}{\rho(\mathbf{r})}$  [38] :

$$c = \alpha + \beta \left( \frac{1}{V_{cell}} \int_{cell} \frac{|\nabla\rho(\mathbf{r}')|}{\rho(\mathbf{r}')} d^3\mathbf{r}' \right)^{\frac{1}{2}} \quad (I.23)$$

$\alpha$  et  $\beta$  sont des paramètres ajustables.

La modification principale se trouve au niveau de l'apparition du paramètre " $c$ " dans la formule de la fonctionnelle. Notons que si on prend " $c = 1$ " on retombe sur l'approximation de Becke et Johnson.

### I.2.4. La résolution des équations de Kohn-Sham :

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

$$\Psi_i(\vec{k}, \vec{r}) = \sum_j C_{ij} \phi_j(\vec{k}, \vec{r}) \quad (I.24)$$

Où les  $\phi_j(\vec{k}, \vec{r})$  sont les fonctions de base et les  $C_{ij}$  les coefficients de développement.

La résolution des équations de Kohn et Sham revient à déterminer les coefficients  $C_{ij}$  pour les orbitales occupées qui minimisent l'énergie totale. La résolution des équations de Kohn et Sham pour les points de symétrie dans la première zone de Brillouin permet de simplifier les calculs. Cette résolution se fait d'une manière itérative en utilisant un cycle d'itérations auto



cohérent (figure I.1). Ceci est réalisé en injectant la densité de charge initiale  $\rho_{in}$  pour diagonaliser l'équation séculaire :

$$(H - \varepsilon_i S) = 0 \quad (I.25)$$

Où  $H$  : représente la matrice hamiltonienne et  $S$  la matrice de chevauchement .

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

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

$$\rho_{in}^{i+1} = (1 - \alpha)\rho_{in}^i + \alpha\rho_{out}^i \quad (I.26)$$

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

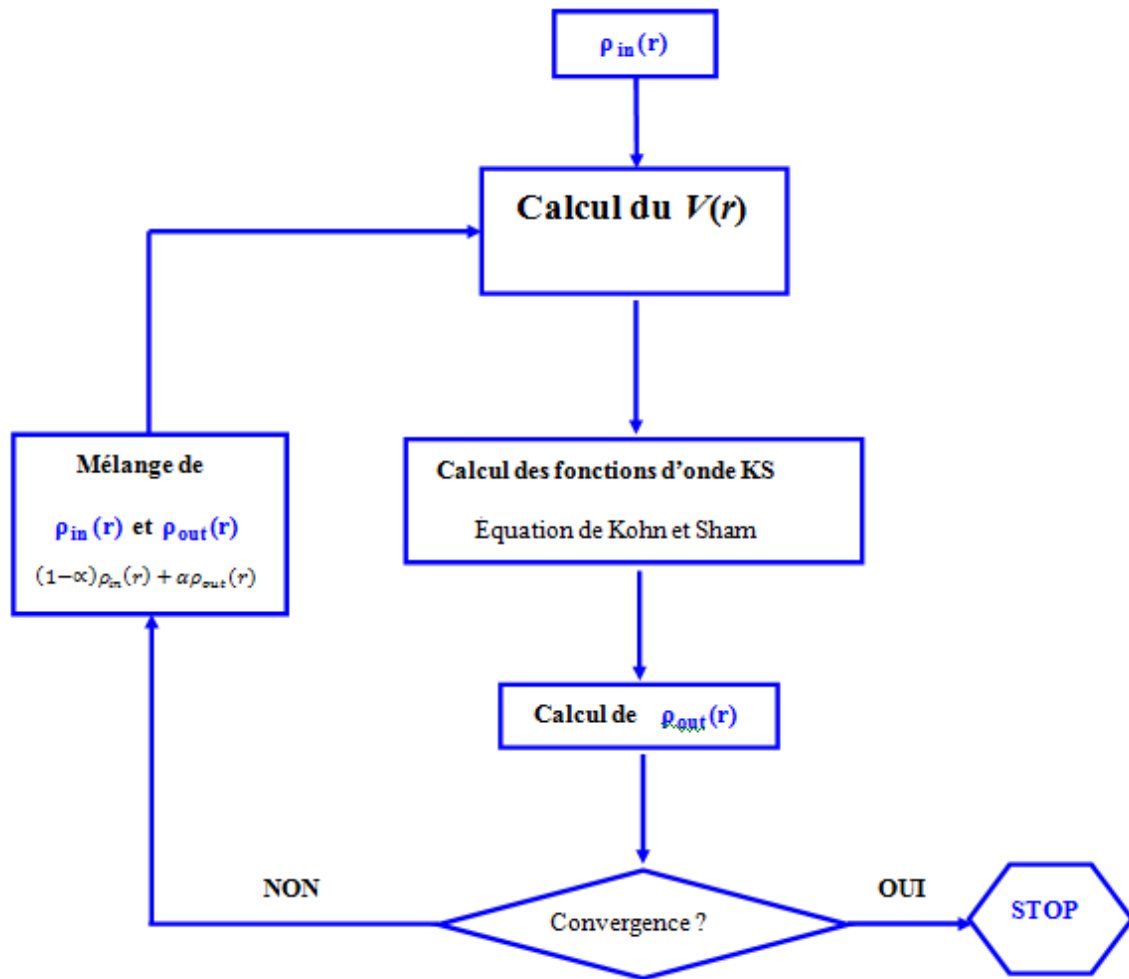


Figure I. 1. Cycle auto-cohérent pour la résolution des équations de Kohn-Sham.

# *Chapitre II*



***FPLAPW.***

## II. La méthode FP-LAPW

### II.1 . Introduction

Il existe plusieurs méthodes de calcul de la structure de bande, qui sont classées en trois principaux types selon qu'ils requièrent des résultats expérimentaux ou des données fondamentales. Il y a des méthodes empiriques, des méthodes semi-empiriques et des méthodes de premier principe.

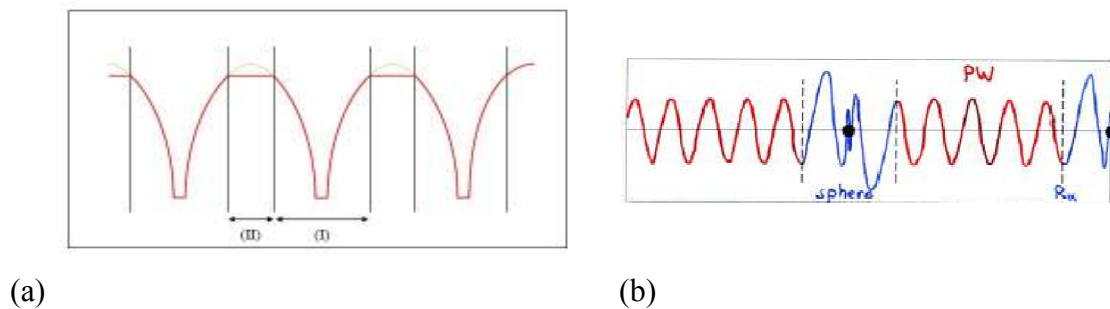
Pour les méthodes de premier principe, elles nécessitent seulement que des données fondamentales. Le rôle de ces dernières est de résoudre les équations de Kohn et Sham de façon auto-cohérente. Leurs spécificités respectives se situent au niveau de la façon de représenter le potentiel, la densité électronique et surtout les orbitales mono-électroniques de Kohn et Sham.

Dans ce travail nous avons utilisés la méthode des Ondes Planes Augmentée Linéarisées à Potentiel Total (FPLAPW). Pour plus de clarté, nous présentons d'abord ici la méthode des ondes planes augmentées (APW), puis ses successives améliorations : la méthode des ondes planes linéarisées (LAPW) et celle des ondes planes augmentés locales (APW+*lo*).

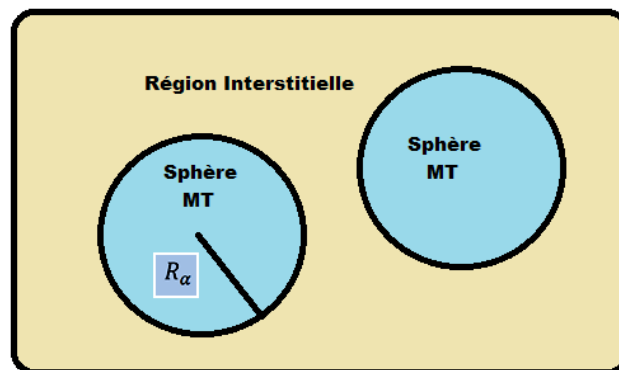
### II.2. La méthode des ondes planes augmentées (APW)

Slater [40] formula au voisinage d'un noyau atomique, le potentiel et les fonctions d'onde, du façon qu'ils ont une forme « Muffin-Tin » (MT) (figure II.1 (a)) présentant une

symétrie sphérique à l'intérieur de la sphère MT de rayon  $R_\alpha$ , alors que dans l'espace restant du solide, le potentiel peut être considéré comme étant constant. Ainsi, dans une région éloignée des noyaux, les électrons sont libres et ils sont décrits par des ondes planes alors que près du noyau, les électrons se comportent comme dans un atome libre et peuvent être décrits plus efficacement par des fonctions atomiques (figure II.1 (b)). En effet, l'espace est divisé en deux régions et les fonctions d'ondes du cristal sont développées dans des bases différentes selon la région considérée : Solutions radiales de l'équation de Schrödinger à l'intérieur de la sphère MT et ondes planes dans la région interstitielle (figure II.2).



**Figure II. 1. (a) Approximation Muffin-tin de la forme du potentiel, (b) Forme de la fonction d'onde dans les deux régions.**



**Figure II. 2. Potentiel «Muffin-Tin».**

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

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

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

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

$V(r)$  représente le potentiel Muffin-Tin et  $E_l$  l'énergie de linéarisation. Les fonctions radiales définies par l'équation (II.3) sont orthogonales à tout état propre du cœur mais Cette orthogonalité disparaît aux limites des sphères [41].

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

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

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^l}{\Omega^2 U_l(R_\alpha)} \sum_G C_G j_l(|K + G|R_\alpha) Y_{lm}^*(K + G) \quad (\text{II.3})$$

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

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

La méthode APW, ainsi construite, présente quelques difficultés liées à la fonction  $U_l(R_\alpha)$  qui apparaît au dénominateur de l'équation (II.3). En effet, suivant la valeur du paramètre  $E_l$ , la valeur de  $U_\alpha(R_\alpha)$  peut devenir nulle à la surface de la sphère MT, entraînant une séparation des fonctions radiales par rapport aux fonctions d'ondes planes. Afin de

surmonter ce problème plusieurs modifications à la méthode APW ont été apportées, notamment celles proposées par Koelling[42] et par Andersen [41]. La modification consiste à représenter la fonction d'onde  $\phi(r)$  à l'intérieur des sphères par une combinaison linéaire des fonctions radiales  $U_l(r)$  et de leurs dérivées par rapport à l'énergie  $\dot{U}_l(r)$  donnant ainsi naissance à la méthode LAPW.

### II.3. La méthode des ondes planes linéarisées (LAPW)

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

$$\left[ \frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right] r\dot{U}_l(r) = rU_l(r) \quad (\text{II.4})$$

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

$$\phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+k)r} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} [A_{lm} U_l(r) + B_{lm} \dot{U}_l(r)] Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II.5})$$

Où les coefficients  $B_{lm}$  correspondent à la fonction  $\dot{U}_l(r)$  et elles sont de même nature que les coefficients  $A_{lm}$ .

Les fonctions LAPW sont des ondes planes uniquement dans les zones interstitielles comme dans la méthode APW. A l'intérieur des sphères, les fonctions LAPW sont mieux adaptées que les fonctions APW. En effet, si  $E_l$  diffère un peu de l'énergie de bande  $E$ , une combinaison linéaire reproduira mieux la fonction radiale que les fonctions APW constituées d'une seule fonction radiale. Par conséquent, la fonction

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

$$U_l(E, r) = U_l(E_l, r) + (E - E_l)\dot{U}_l(E, r) + O[(E - E_l)^2] \quad \dots\dots\dots (\text{II.6})$$

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

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

Takeda et Kubler[43] ont proposé une généralisation de la méthode LAPW dans laquelle  $N$  fonctions radiales et leurs  $(N-1)$  dérivées sont utilisées. Chaque fonction radiale possédant son propre paramètre  $E_{li}$  de sorte que l'erreur liée à la linéarisation soit évitée. On retrouve la méthode LAPW standard pour  $N=2$  et  $E_{l1}$  proche de  $E_{l2}$ , tandis que pour  $N>2$  les erreurs peuvent être diminuées. Malheureusement, l'utilisation de dérivées d'ordre élevé pour assurer la convergence nécessite un temps de calcul beaucoup plus grand que dans la méthode LAPW standard. Singh [44] a modifié cette approche en ajoutant des orbitales locales à la base sans augmenter l'énergie de coupure des ondes planes.

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

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



## II.4. le développement en orbitales locales

### II.4.1. La méthode LAPW+*lo*

En 1991, Singh [44] a introduit l'idée des orbitales locales (*lo*) qui en plus de l'amélioration de la flexibilité variationnelle, permettent le traitement efficace des états de semi-cœur, ils sont locaux dans le sens qu'ils sont complètement confinés dans les sphères MT. Les orbitales locales sont construites par les fonctions radiales de LAPW  $U$  et sa dérivée  $\dot{U}$  à l'énergie  $E_1$  dans la région de valence et la troisième fonction radiale à  $E_2$  autour de l'énergie des états semi-cœur.

$$\phi^{lo}(r) = \begin{cases} 0 & r > R_\alpha \\ [A_{lm}^{lo} U_{1l}(r) + B_{lm}^{lo} \dot{U}_{1l}(r) + C_{lm}^{lo} U_{2l}(r)] Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II.7})$$

Les trois coefficients sont déterminés par la normalisation et par l'exigence que les orbitales locales doivent avoir la valeur zéro aux limites des sphères. Donc les coefficients ne sont pas liés aux ondes planes dans la région interstitielle. Avec ce système qui augmente légèrement la taille de la série de base, tous les électrons (y compris les états de semi-cœur) peuvent être traités avec précision, Ainsi l'addition des orbitales locales augmente la taille de la série de base de la LAPW.

### II.4. 2. La méthode APW+*lo*

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

Récemment, une approche alternative est proposée par Sjöstedt *et al.* [45] nommée la méthode APW+*lo*. Dans cette méthode, l'ensemble des fonctions de base sera indépendant en énergie et a toujours la même taille que celui de la méthode APW. Dans ce sens APW+*lo* combine les avantages de la méthode APW et ceux de la méthode LAPW+*lo*.

L'ensemble des fonctions de base des APW+*lo* contient les deux types de fonctions d'ondes. Les premières sont des ondes planes augmentées APW, avec un ensemble d'énergies  $E_l$  fixées dans l'équation (II.5).

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

$$\phi^{lo}(r) = \begin{cases} 0 & r > R_\alpha \\ [A_{lm}U_l(r) + B_{lm}\dot{U}_l(r)]Y_{lm} & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II.8})$$

Dans un calcul, une base mixte LAPW et APW+*lo* peut être employée pour des atomes différents et même pour des valeurs différentes du nombre *l*. En général, on décrit les orbitales qui convergent plus lentement avec le nombre des ondes planes (comme les états *3d* des métaux de transition), ou bien les atomes ayant une petite taille de sphère avec la base APW+*lo* et le reste avec une base LAPW [46].

## II.5. Le concept de la méthode FP-LAPW

Dans la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (FPLAPW) [47] aucune approximation n'est faite sur la forme du potentiel (figure II.3), ni sur la densité de charge. Ils sont plutôt développés en des harmoniques sphériques du réseau à l'intérieur de chaque sphère atomique, et en des séries de Fourier dans les régions interstitielles. Ce qui est à l'origine du nom «*Potentiel total*».

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

$$V(r) = \begin{cases} \sum_k V_k e^{iKr} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} V_{lm}(r) Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II.9})$$

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

$$\rho(r) = \begin{cases} \sum_k \rho_k e^{iKr} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} \rho_{lm}(r) Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II.10})$$



Figure II. 3. (a) Potentiel muffin-tin, (b) Potentiel complet.

## II.6. Le code WIEN2K

La méthode FP-LAPW a été implémentée dans le code WIEN, un ensemble de programmes élaborés par Blaha, Schwarz et leurs collaborateurs [48]. Il existe plusieurs versions du code WIEN dont le WIEN97 [49], qui a été par la suite amélioré pour donner le WIEN2K [50]. L'organigramme de celui-ci est représenté schématiquement dans la figure II.4. Les différents programmes indépendants que comprend le code WIEN sont liés par le C-SHELL SCRIPT. Ils peuvent être exécutés en utilisant soit une architecture séquentielle ou parallèle. La procédure de calcul passe par trois étapes :

### II.6.1. L'initialisation

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

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

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

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

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

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

## II.6.2. Le calcul auto-cohérent (ou self-consistant)

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

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

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

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

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

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

## II.6.3. La détermination des propriétés

Le calcul des propriétés se fait à l'aide des programmes suivants :

**Optimize**: détermine l'énergie totale en fonction du volume qui sert à calculer le paramètre du réseau, le module de compressibilité et sa dérivée.

**Tetre**: calcule la densité d'état totale et partielle.

**Spaghetti**: calcule la structure de bandes en utilisant les valeurs propres générées par *LAPW1*.

**Optic**: calcule les propriétés optiques.

**Xspec**: calcule les structures des spectres d'absorption et émission des rayons X.

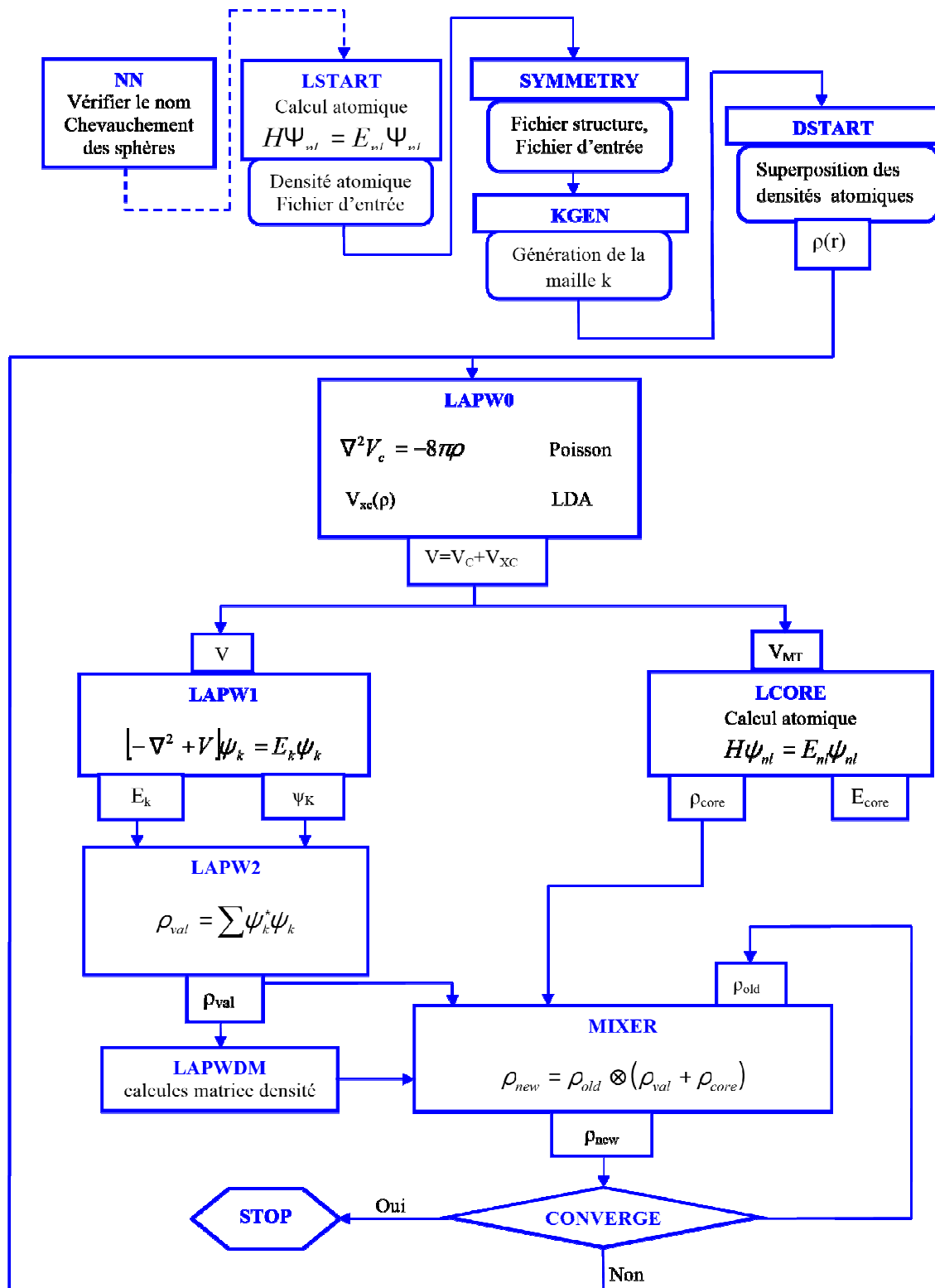


Figure II. 4. L'organigramme du code Wien2k.

# Chapitre III



***Résultats & discussions.***

## III. Résultats et discussion

### III. 1. Introduction :

Les bismuths chalcogénures sont des matériaux découvertes depuis longtemps, alors que peu d'études expérimentales étaient faites pour connaître et comprendre le comportement de ces matériaux. Pour cette raison il est intéressant de faire un calcul théorique (propriétés structurales et électroniques) de ces matériaux.

Dans ce travail, les calculs ont été effectués en utilisant la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées (FP-LAPW) implémentée dans le code Wien2K [50]. Pour le traitement du potentiel d'échange et corrélation, l'approximation du gradient généralisé (GGA-PBEsol) était utilisée. Cependant pour les propriétés électroniques, en plus de l'approximation citée, celles de mBJ GGA-PBEsol a été également appliquée ( La mBJ GGA-PBEsol est une combinaison de la partie du potentiel d'échange de TB-mBJ et la partie du potentiel de corrélation de GGA-PBEsol [38, 51]).

Dans ce chapitre il y a deux parties, la première consiste à étudier les propriétés structurales des composés  $\text{BiX}$  ( $X = \text{S} ; \text{Se}$  et  $\text{Te}$ ) et  $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Y}$  ( $Y = \text{S}$  et  $\text{Se}$ ), sachant que, l'étude des propriétés structurales pour les binaires étaient effectuées dans trois forme CsCl, NaCl et hexagonal et dans une seule forme qui est Rhomboédrique pour les ternaires.

La deuxième partie de ce chapitre consiste à calculer les propriétés électroniques des binaires et des ternaires. Les propriétés électroniques des BiX était effectuée que dans deux structures: NaCl et hexagonal puisque les BiX se cristallisent dans ces deux formes.

### III.1 .1. Généralité sur les Chalcogénures de Bismuth:

**Le tellure de bismuth (BiTe)** (nommé aussi tsumoite) est un matériau de composition intermédiaire appartenant à la famille des matériaux de bismuth chalcogène. Il présente des propriétés matérielles plutôt inhabituelles, telles que la réponse topologique, la supraconductivité à basse température, la semimatellicité, ainsi que le CDW (onde à densité de charge). Le tellure de bismuth est l'un de nos derniers ajouts à la famille des métaux 2D. BiTe a également été théoriquement prédit et récemment démontré expérimentalement comme un matériau thermoélectrique 2D [52, 53].



Après plusieurs études faites il a été montré que les paramètres du réseau cristalline de  $\text{Bi}_x\text{Te}_y$  varient dans l'intervalle de  $a = 4,35 - 4,47 \text{ \AA}$  et  $c = 24 - 119,0 \text{ \AA}$  (tableau III.1) et donc le composés  $\text{Bi}_x\text{Te}_y$  sont une phase de composition variable.

**Concernant les BiSe (sélénure de bismuth)**: est un composé chimique qui se présente sous la forme d'une poudre couleur anthracite dont les cristaux présentent des surfaces à l'éclat métallique. Il appartient au système réticulaire trigonal (hexagonal).

Après plusieurs études expérimentales, il a été montré que les paramètres du réseau cristalline de  $\text{Bi}_x\text{Se}_y$  dans la structure hexagonale, varient dans l'intervalle de  $a = 4,135 - 4,27 \text{ \AA}$  et  $c = 22,2 - 97,0 \text{ \AA}$  (tableau III.1) et on peut donc en conclure aussi que le composé  $\text{Bi}_x\text{Se}_y$  est une phase de composition variable.





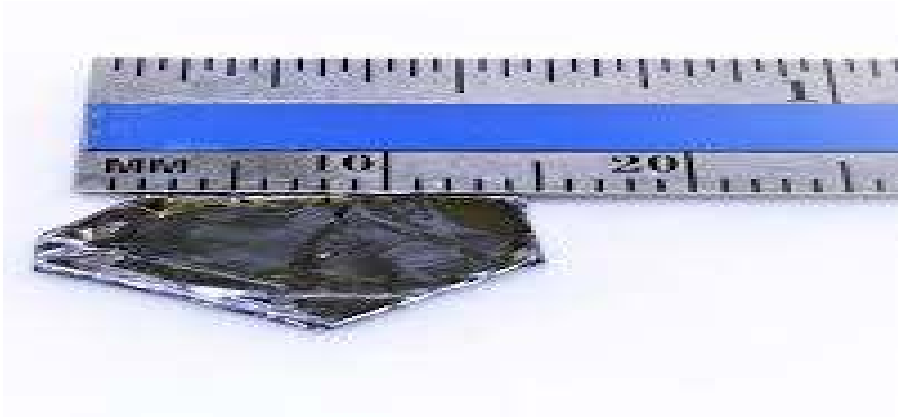


Tableau III. 1 Les paramètres de réseau cristallin de phases intermédiaires dans les systèmes  $\text{Bi}_x\text{Te}_y$ ;  $\text{Bi}_x\text{Se}_y$ .

Composé	Composition en		a, Å	c, Å	Nombre de couches	ref
	Bi	Te				
$\text{Bi}_2\text{Te}_3$	40	60	4.38	30.4	15	[7]
$\text{BiTe}$	50	50	4.40	24.0	12	[54, 55]
$\text{Bi}_{14}\text{Te}_6$	70	30	4.47	119.04	00	[56]
	Bi	Se				
$\text{Bi}_2\text{Se}_3$	40	60	4.13	28.7	15	[55]
$\text{Bi}_6\text{Se}_9$	47.1	52.9	4.16	97.1	51	[9, 54]
$\text{BiSe}$	50	50	4.18	22.9	12	[55]
			4.15	22.84	12	[57]
$\text{Bi}_6\text{Se}_5$	54	45.5	4.22	62.6	33	[58]
$\text{Bi}_4\text{Se}_3$	57.2	42.8	4.27	39.9	21	[55],[56]
$\text{Bi}_2\text{Se}$	65.7	33.3	4.23	40.4	9	[57]

**les sulfure de bismuth BiS:** Au meilleur de nos connaissances, les propriétés chimiques, physiques et toxicologiques du sulfure de bismuth n'ont pas été étudiées ni enregistrées à fond. La seule étude faite était l'étude du diagramme de phase Bi-S calculé à l'aide des données thermodynamiques des différentes phases [59].



En raison de l'affinité du bismuth pour le soufre ; peut être utilisé dans les applications photo-optiques. C'est une des raisons pour la quelle dans ce travail on essaye de connaître les propriétés de BiS.

**Le tétradymite  $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{S}$**  (le nom reçu du grec tetradimos) est un minéral constitué de bismuth, de tellure et de soufre,  $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{S}$ , également appelé bismuth tellurique. Le tétradymite a une couleur métallique brillante avec des traits gris acier pâle. En microscopie, il est observé avec une couleur blanc avec une légère teinte jaunâtre.



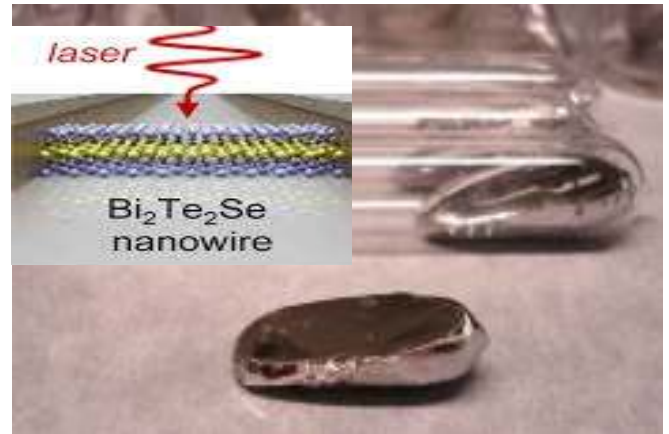
Le tétradymite minéral est décrit par Dana comme une substance apparaissant dans de petits cristaux extrêmement rhomboédriques ressemblant à des prismes hexagonaux. Les cristaux clivent parfaitement sur le plan de base en lamelles flexibles avec un éclat métallique[60]. La variété trouvée en Hongrie a les compositions suivantes:

Bismuth 59.0% , tellure 36.4%, soufre 4.6%.

La nature en couches des tétradymites donne lieu à une anisotropie extrêmement forte dans de nombreuses propriétés des matériaux, y compris la permittivité électrique. Comme nous le montrerons, en raison de leur énorme biréfringence, les matériaux du groupe des tétradymites appartiennent à la rare classe des matériaux hyperboliques naturels et homogènes[61, 62]

Dans la formation de la structure ternaire tétradymite des structure ordonnée sont formées en couches. Les couches sont disposées dans la séquence suivante: Te-Bi-S-Bi-Te.

**Le  $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$  nommé Kawazulite** aussi dites isolants topologiques (TI) sont actuellement largement discutés dans la communauté de la matière condensée en tant que nouvel état de la matière.[63, 64] En raison d'états superficiels polarisés en spin



topologiquement non triviaux qui couvrent la bande interdite des TI, donc un comportement de transport intéressant est attendu, qui pourrait être utile pour des applications en spintronique et en calcul quantique. Les composés ternaires, tels que  $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ , se sont révélés présenter une conductivité globale plus faible ([65] [66],) tout en présentant des états de surface topologiques (TSS) [14, 66] à forte spinolarisation[67].

Le composé triple  $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ , ainsi que  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  et  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ , présente une structure de type tétradymite dont la cellule élémentaire est constituée de trois blocs de cinq couches [68]. Dans chacun de ces blocs, cinq couches atomiques de la séquence Te - Bi - Se - Bi - Te alternent le long de l'axe trigonal.

### III.1 .2 . Configuration électronique des composés :

Les composés Bi-VI nommés aussi les chalcogénures de bismuth sont des matériaux constitués de l'élément chimique Bismuth (Bi) qui se trouve dans la colonne V de numéro atomique 83 et d'un chalcogénure de la colonne VI qui sont S, Se et aussi Te.

Pour les chalcogénures et le Bismuth, les configurations électroniques sont rassemblées dans le tableau (III.2). Dans les chalcogénures de bismuth, le Bi contribue dans la liaison avec trois électrons de type  $p$  et ainsi que les chalcogénures s'engage avec les quatre électrons de type  $p$ . Dans ces composés la liaison est plutôt covalente.

**Tableau III. 2 La configuration électronique des éléments Bi, S, Se et Te.**

Eléments	Configuration Electronique
Bismuth (Bi)	$[\text{Xe}]4f^{14}5d^{10}6s^26p^3$
Soufre (S)	$[\text{Ne}]3s^23p^4$
Sélénium(Se)	$[\text{Ar}]3d^{10}4s^24p^4$
Tellure (Te)	$[\text{Kr}]4d^{10}5s^25p^4$

### III.1 .3 . Détails de calcul :

Dans notre étude, on a réalisé les propriétés structurales et électroniques pour des binaires et des ternaire de chalcogénures ; en utilisant la méthode FP-LAPW. Une application réussite de cette méthode est représentée par le code Wien2K[50], basée sur l'approximation du gradient généralisé développé par Perdew *et al.* en 2008 (qu'on note généralement GGA-PBEsol) [69, 70]. Cette approximation est utilisée pour le traitement du potentiel d'échange et de corrélation.

L'intégration  $k$  sur la zone de Brillouin a été effectuée ; La convergence est achevée en utilisant les valeurs représentées dans le tableau (III.3) qui contient les rayons muffin-tin  $R_{\text{MT}}$ , les cutoffs des fonctions d'onde  $l_{\text{max}}$  pour la région sphérique, et  $R_{\text{MT}} \times k_{\text{max}}$ ,  $G_{\text{max}}$  pour la région interstitielle.

Tableau III. 3 Détails de calcul

	composés	Nombre d'atome	$l_{max}$	$R_{MT}^* k_{max}$	$G_{max}$	$R_{MT}$	K points
NaCl et CsCl	BiS	2	10	9	24	Bi=2,5 S=2,5	1500 (15 $\alpha$ 15 $\alpha$ 5)
	BiSe	2	10	9	24	Bi=2,5 Se=2,5	1500 (15 $\alpha$ 15 $\alpha$ 5)
	BiTe	2	10	9	24	Bi=2,5 Te=2,5	1500 (15 $\alpha$ 15 $\alpha$ 5)
Trigonale type Hexagonale	BiS	6	10	9	24	Bi=2,5 S=2.5	1500 (15 $\alpha$ 15 $\alpha$ 5)
	BiSe	6	10	9	24	Bi=2,5 Se=2.5	1500 (15 $\alpha$ 15 $\alpha$ 5)
	BiTe	6	10	9	24	Bi=2,5 Te=2.5	1500 (15 $\alpha$ 15 $\alpha$ 5)
Trigonale type Rhomboédrique	Bi <sub>2</sub> Te <sub>2</sub> S	8 (3 Bi, 3Te et 2 S)	10	9	24	Bi=2,5 Te=2.5 S=2.5	1500 (15 $\alpha$ 15 $\alpha$ 5)
	Bi <sub>2</sub> Te <sub>2</sub> S	8 (3 Bi, 3Te et 2 Se)	10	9	24	Bi=2,5 Te=2.5 Se=2.5	1500 (15 $\alpha$ 15 $\alpha$ 5)

### III .1 .4. Structure cristallographique :

Les composés BiSe et BiTe, se cristallisent dans la structure hexagonal sous la pression atmosphérique et la température ambiante [71, 72]. Ces deux structure existe aussi dans la structure métastable NaCl [73]. Alors que pour le composant BiS , aucune information n'est valable sur la nature de sa structure. Comme c'est déjà mentionné dans les paragraphes précédent, dans cette étude on va étudier les propriétés structurales des binaires dans trois formes (CsCl, NaCl et hexagonal). Il sera important d'avoir une idée générale sur ces trois structures.

#### III .1 .4. a. la structure CsCl

La structure CsCl nommée aussi structure B2 est représentée dans la figure III.1. Les atomes sont placés aux positions Bi (0, 0, 0) et Te ( $\frac{1}{2}$ ,  $\frac{1}{2}$ ,  $\frac{1}{2}$ ) du réseau cubique simple

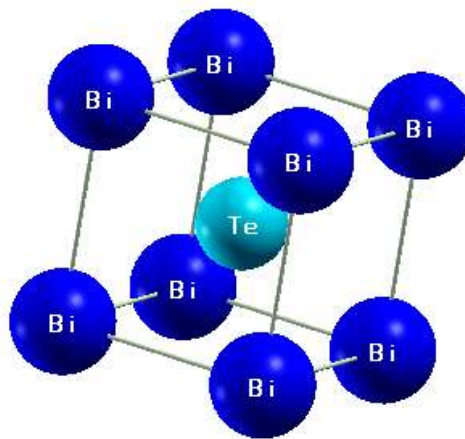


Figure III . 1. Représentation de la structure CsCl

#### III .1 .4. b. la structure NaCl

La structure NaCl dite aussi la phase B1, correspond à deux sous réseaux cubique à face centrée (CFC) d'ions, décalés de la moitié du côté de la maille selon l'une des directions des côtés de la maille (Figure III.2 ). Le réseau contient des ions de Bi aux sommets de la maille et les ions de X (X= Te, Se et S) entre chaque paire d'ions de Bismuth. Les coordonnées des atomes Bi sont (0, 0, 0) et Te sont à ( $\frac{1}{2}$ ,  $\frac{1}{2}$ , 0), ( $\frac{1}{2}$ , 0,  $\frac{1}{2}$ ), (0,  $\frac{1}{2}$ ,  $\frac{1}{2}$ ), ( $\frac{1}{2}$ ,  $\frac{1}{2}$ , 1), ( $\frac{1}{2}$ , 1,  $\frac{1}{2}$ ) et (1,  $\frac{1}{2}$ ,  $\frac{1}{2}$ ). Plus d'information sont présentées dans le tableau III.7.

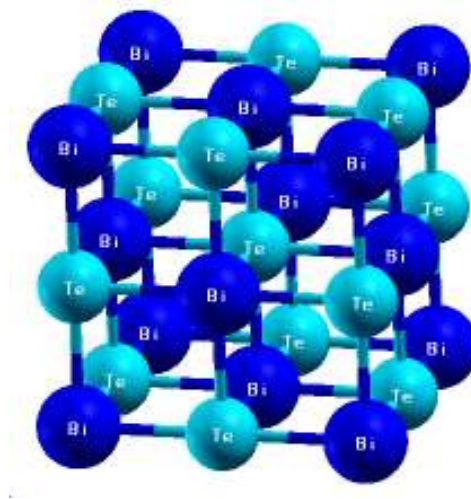


Figure III . 2. Représentation de la structure NaCl

### III .1 .4. c. Structure Trigonal type Ditrigonale-scalénoédrique :

En cristallographie, la forme trigonal est un des sept systèmes cristallins qui à un axe de rotation ternaire  $\bar{3}$  ou bien 3. En plus c'est le seule système cristallin qui comporte deux types de réseau de Bravais : hexagonal et rhomboédrique (avec précision il y'a 7 maille élémentaire rhomboédrique (R) et 18 maille élémentaire hexagonale (P)).

Les groupes d'espaces associées à la structure trigonal hexagonale sont présentées dans le tableau III.4. Et les groupes d'espaces associées à la structure trigonal rhomboédrique sont présentées dans le tableau III.5.

Tableau III. 4 Les groupes d'espace associés à la structure trigonal hexagonale.

143. $P3$	144. $P3_1$	145. $P3_2$
147. $P\bar{3}$	149. $P312$	150. $P321$
151. $P3_112$	152. $P3_121$	153. $P3_112$
154. $P3_221$	156. $P3m1$	157. $P31m$
158. $P3c1$	159. $P31c$	162. $P\bar{3}1m$
163. $P\bar{3}1c$	164. $P\bar{3}m1$	165. $P\bar{3}c1$

Tableau III. 5. Les groupes d'espace associés à la structure trigonal Rhomboédrique

143. $R\bar{3}$	148. $R\bar{3}$	155. $R\bar{3}2$	160. $R\bar{3}m$
161. $R\bar{3}c$	166. $R\bar{3}m$	167. $R\bar{3}c$	

III.1.4. c. 1. la structure Hexagonal (Parahémiédrie hexagonale à axe ternaire (hP)) :

De manière quelque peu déroutante, ce que l'on pourrait appeler le simple réseau trigonal de Bravais est appelé réseau hexagonal (figure III. 3). Il partage les mêmes vecteurs primitifs, mais pas les opérations ponctuelles, que le système cristallin hexagonal. Les vecteurs primitifs sont identiques à ceux de la cellule classique.

Dans ce travail on est intéressé à la structure hexagonale qui a le groupe d'espace  $P\bar{3}m1$  ( figure III.3 a. présente la structure hexagonale pour les binaires et figure III.3 b. présente la structure hexagonale pour les ternaires). Les atomes dans cette structure ont les positions suivantes [71] tableau III.6 :

Tableau III. 6. Les positions des atomes dans la structure  $P\bar{3}m1$

	x	y	z
Te(1)	1/3	2/3	0.0552
Bi(1)	0.0000000	0.0000000	0.1242
Te(2)	2/3	1/3	0.2149
Bi(2)	1/3	2/3	0.2908
Te(3)	0	0	0.3687
Bi(3)	2/3	1/3	0.4575



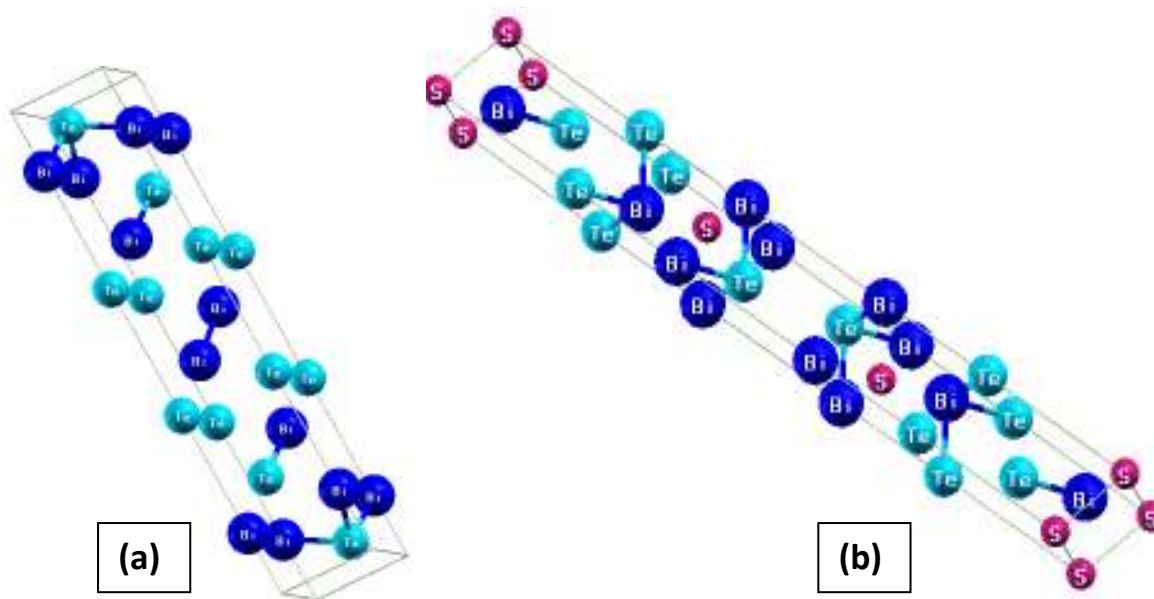


Figure III . 3. Représentation de la structure Hexagonal

**III.1.4.c. 2. la structure Rhomboédrique (Holoédrie rhomboédrique (hR)) :**

Comme déjà mentionné dans les définitions précédentes, la structure rhomboédrique est un autre cas du système trigonal. Il y'a une relation directe pour convertir le deuxième cas du trigonal au premier cas de trigonal, c'est-à-dire il y'a une relation directe entre la structure hexagonale (figure III. 5) et la structure rhomboédrique et cela juste pour faciliter les calculs.

La maille rhomboédrique est la maille primitive avec 2 atomes par maille (Figure III. 4 en trait vert). Au regard de la maille conventionnelle, celle-ci a une forme hexagonale ( $a = 4,5332 \text{ \AA}$  et  $c = 11,7967 \text{ \AA}$ ) et comporte 6 atomes par maille (Figure III. 4, trait rose en pointillé). Concernant la notation usuelle cristallographique, on préfère se référencer à un repère cartésien défini par l'axe binaire (C2), l'axe bissecteur (C1) et l'axe trigonal (C3). Pour la transformation entre la maille conventionnelle et la maille primitive, on utilise les notations hexagonales équivalentes à celles rhomboédriques.

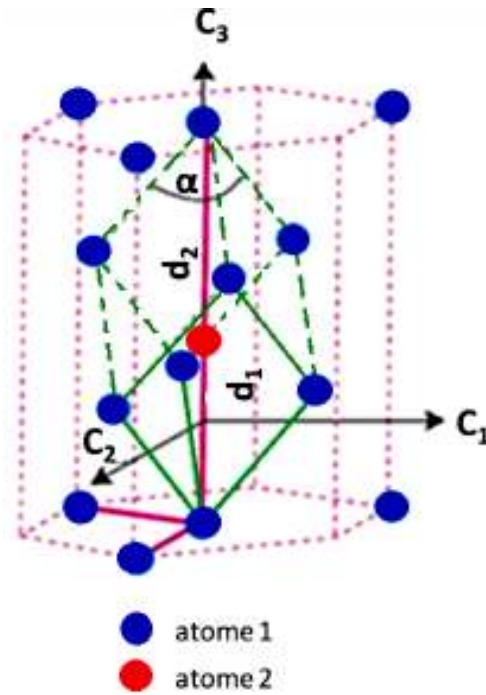


Figure III . 4. Structure du bismuth : maille primitive rhomboédrique (pointillé vert) ensemble et maille conventionnelle hexagonale (pointillé rose) ; les atomes ne sont pas représentés. Les traits pleins représentent les vecteurs fondamentaux du réseau rhomboédrique (en vert) et hexagonal (en rose).

Soit  $a_{hex}$ , et  $c_{hex}$  les paramètres de réseau d'une maille hexagonale sachant que dans une structure hexagonale on a ( $a_{hex} = b_{hex} \neq c_{hex}$ ) et ( $\alpha = \beta = 90^\circ$  et  $\gamma = 120^\circ$ ), et soit  $a_{Rh}$  le paramètre de réseau de la maille rhomboédrique  $a_{Rh} = b_{Rh} = c_{Rh}$  et  $\alpha' = \beta' = \gamma'$ . Les relations pour convertir la structure rhomboédrique à la structure hexagonales sont :

$$\begin{cases} a_{Rh} = \sqrt{\frac{a_{hex}^2}{3} + \frac{c_{hex}^2}{9}} \\ \alpha' = \beta' = \gamma' = \cos^{-1} \left( \frac{2c_{hex}^2 - 3a_{hex}^2}{2(c_{hex}^2 - 3a_{hex}^2)} \right) \end{cases} \quad (III.1)$$

Ce qui conduit à :

$$\begin{cases} a_{hex} = a_{Rh} \sqrt{2 - 2 \cos \alpha'} \\ c_{hex} = a_{Rh} \sqrt{3 - 6 \cos \alpha'} \end{cases} \quad (III.2)$$

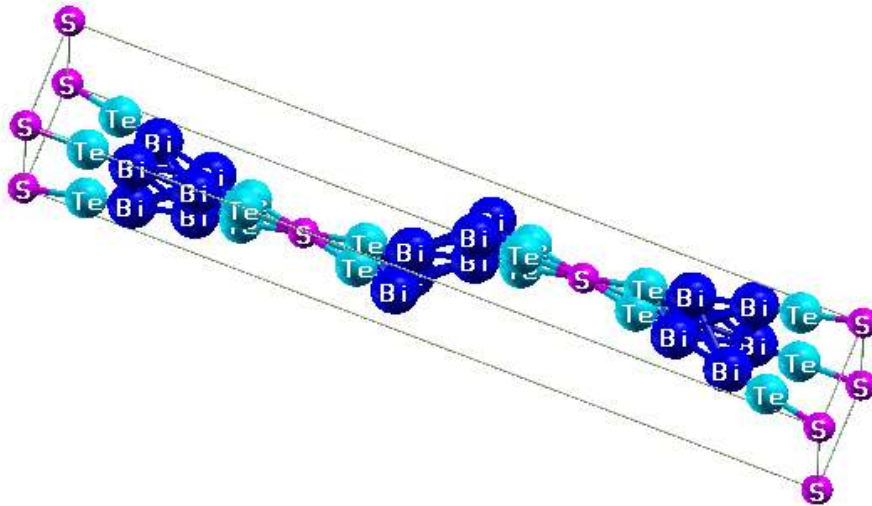


Figure III . 5. Représentation de la structure Rhomboédrique

### III .1 .4. d. informations supplémentaires

Pour chaque calcul, il est important de préciser et de connaître aussi les informations suivantes (Tableau III.7) :

Tableau III. 7 Certain détails concernant les différentes structures cristallines utilisées dans notre calcul : CsCl, NaCl, trigonal de forme hexagonal et rhomboédrique.

	Prototype	Numéro de structure	Le symbole de pearson	Groupe spacial	Volume de la maille élémentaire
<b>CsCl (B2)</b>	CsCl	221	cP2	$Pm\bar{3}m$	$a^3$
<b>NaCl (B1)</b>	NaCl	225	cF8	$Fm\bar{3}m$	$a^3/4$
<b>Hexagonal (trigonal)</b>	BiSe	164	hP12	$P\bar{3}m1$	$\frac{\sqrt{3}}{2} a^2 c$
<b>Rhomboédrique (trigonal) (C33)</b>	Bi <sub>2</sub> Te <sub>2</sub>	166	hR5	$R\bar{3}m$	$\frac{2}{\sqrt{3}} a^2 c$

## III .2.Les propriétés structurales :

Dans ce travail, nous avons donc présenté une optimisation structurale détaillée sur la géométrie de la cellule unitaire en minimisant l'énergie totale. L'optimisation structurale pour la forme CsCl et NaCl se fait juste en calculant le volume correspondant à l'énergie minimal. Mais pour la structure hexagonale l'optimisation s'effectue, en calculant l'énergie totale en fonction de deux variables,  $c/a$  et  $V$ . On a procédé de la manière suivante : En premier lieu, on a déterminé le rapport  $c/a$  pour un volume bien spécifique.

Dans la deuxième étape en utilisant le  $(c/a)_{eq}$  d'équilibre, on a optimisé le volume d'équilibre  $V_{eq}$ .

Pour les ternaires  $Bi_2Te_2Y$  (la structure rhomboédrique), au démarrage on a pris le fichier struct sous la forme Rhomboédrique, mais après on a converti cette structure on utilisant le code Wien2K à la structure hexagonale pour faciliter les calculs. L'optimisation sera donc de la structure hexagonale.

La description la plus significative des propriétés de l'état fondamental de ce type de méthodes est consacrée à la détermination du pas du réseau, du module de rigidité et de sa dérivée. Le calcul des états d'énergie fondamentale est rapporté pour différentes valeurs de la constante du réseau. A partir de ces résultats, nous traçons les différentes courbes de l'énergie totale en fonction du volume, les paramètres d'équilibre sont obtenus en ajustant celle ci à l'aide de l'équation d'état de Murnaghan [74] donnée par l'expression :

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

$B$  c'est le module de compressibilité :

$$B = V \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \quad (III.4)$$

$B'$  c'est la dérivée du module de compressibilité :

$$E(V) = E_0 + \frac{B_0}{B(B'-1)} \left[ V \left( \frac{V_0}{V} \right)^{B'} - V_0 \right] + \frac{B_0}{B} (V - V_0) \quad (III .5)$$

$V_0$  c'est le volume de la maille unitaire de l'état fondamental où :

$$V = V_0 \left[ 1 + \frac{B' P}{B_0} \right]^{-1/B'} \quad (\text{III .6})$$

### III .2.1. Les propriétés structurales des BiX

Nous avons calculé la variation de l'énergie totale du système en fonction du volume et donc des paramètres structuraux, pour différents types de structures cristallines, pour chaque composé MX (M= Bi, X= S, Se et Te) et étudié la stabilité structurale. Les résultats trouvés sont comparés avec les études expérimentales et les valeurs théoriques existantes.

Les différentes structures cristallines candidates, CsCl, NaCl et Hexagonal utilisées dans notre calcul dans l'étude de la stabilité structurale des trois matériaux, BiS ; BiSe et BiTe sont reporté dans les schémas (figure III. 6, III. 7, et III.8 respectivement).

Les figures III. 6, III. 7, et III.8 donc illustrent la variation de l'énergie totale en fonction du volume pour les trois composés BiS, BiSe et BiTe respectivement, dans la structure CsCl, NaCl et Hexagonal. Les paramètres du réseau à l'équilibre sont obtenus à l'aide de l'approximation GGA-PBEsol.

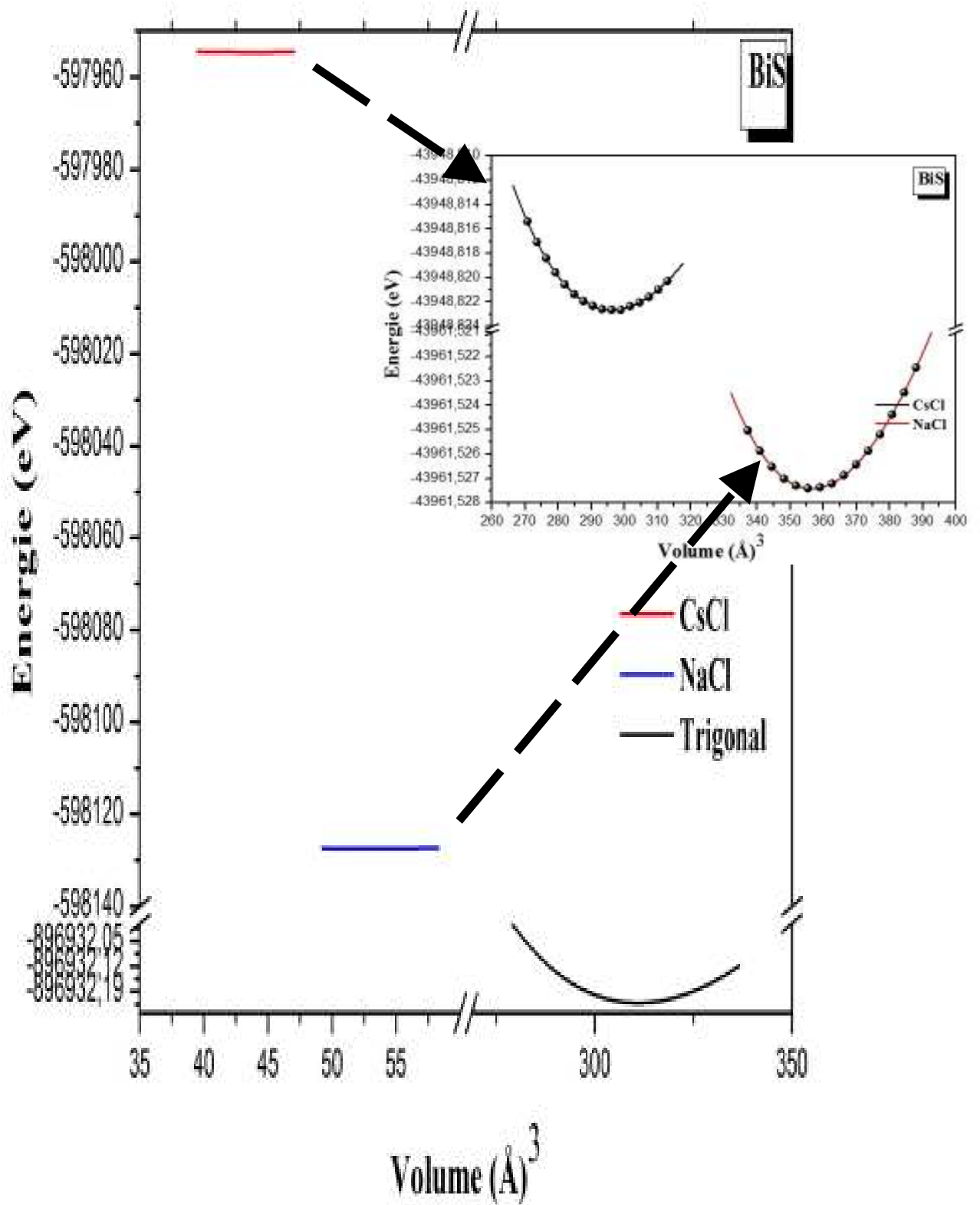


Figure III . 6. Calcul de l'énergie totale en fonction du volume du BiS dans les trois structures CsCl, NaCl et Hexagonale en utilisant GGA-PBEsol.

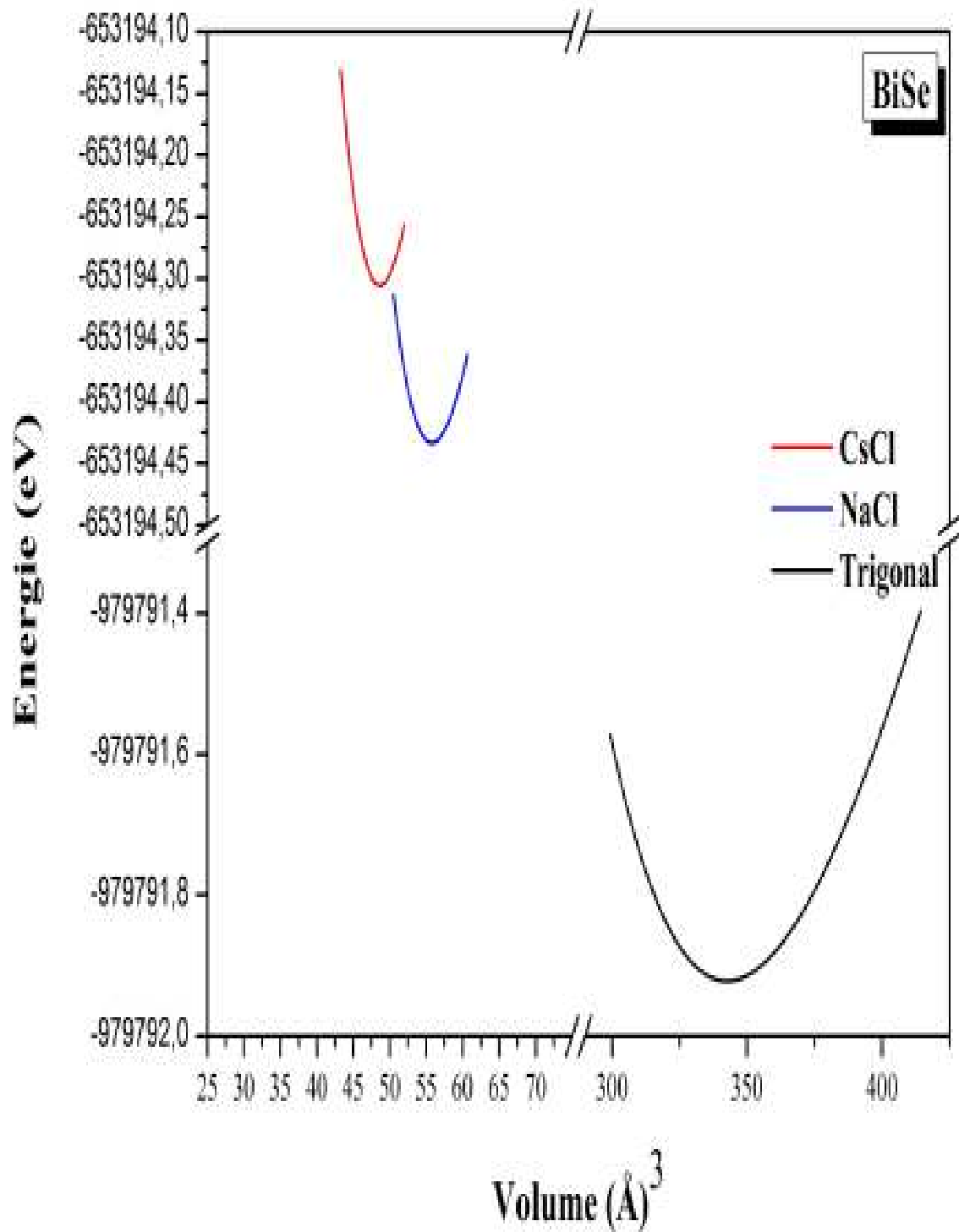
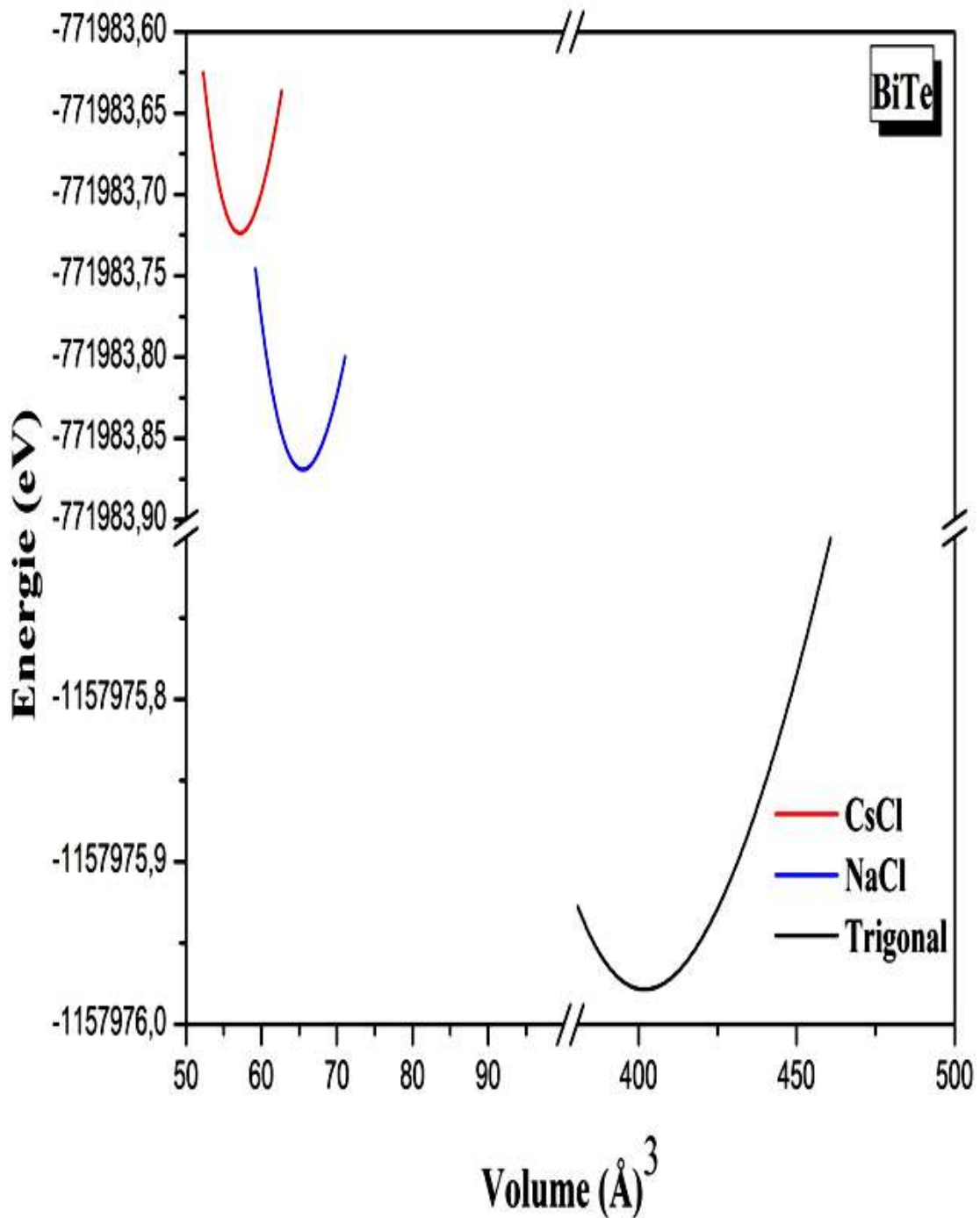


Figure III . 7. Calcul de l'énergie totale en fonction du volume du BiSe dans les trois structures CsCl, NaCl et Hexagonale en utilisant GGA-PBEsol.



**Figure III . 8. Calcul de l'énergie totale en fonction du volume du BiTe dans les trois structures CsCl, NaCl et Hexagonale en utilisant GGA-PBEsol.**

Nous remarquons d'après les figures que la structure Hexagonale-BiS, Hexagonale-BiSe et Hexagonale-BiTe est la plus stable comparant avec les autres structures (NaCl et CsCl), puisque l'énergie la plus basse correspond à cette phase.



Nous pouvons voir que la structure Hexagonale se présente comme une phase intéressante pour les trois matériaux. Ainsi, dans ce qui suit de nos calculs, nous choisissons de traiter les propriétés électroniques des trois composés dans les deux phases (NaCl et Hexagonale) pour voir leurs propriétés. ( Sachant que la phase NaCl représente une phase métastable).

Dans les tableaux (III.8, III.9 et III.10) nous reportons les valeurs des calculs en utilisant l'approximation GGA-PBEsol des paramètres de réseau d'équilibre ( $V$  (Å)<sup>3</sup>,  $a$ (Å), et  $c$ (Å)), le module de compressibilité  $B$  (GPa) et sa dérivée ( $B'$ ) pour des matériaux BiS, BiSe et BiTe respectivement dans les trois structures CsCl, NaCl et Hexagonal. Pour la comparaison nous avons aussi reporté dans ces tableaux des données expérimentales et théoriques.

**Tableau III. 8 Les paramètres du réseau  $a$  et  $c$ , le module de compressibilité  $B$ , et sa dérivé  $B'$  ; du BiS dans les structures CsCl, NaCl et Hexagonale.**

BiS		Méthode	$V$ (Å) <sup>3</sup>	$a$ (Å)	$c$ (Å)	$B$ (GPa)	$B'$
CsCl	Nos calculs	GGA-PBEsol	43,89	3.527	3.527	82.126	4.42
NaCl	Nos calculs	GGA-PBEsol	52,82	5,956	5,956	61.001	4.57
Hexagonal	Nos calculs	GGA-PBEsol	310,940	4.516	23.581	71.619	4.11

**Tableau III. 9 Les paramètres du réseau  $a$  et  $c$ , le module de compressibilité  $B$ , et sa dérivé  $B'$  ; du BiSe dans les structures CsCl, NaCl et Hexagonale.**

BiSe		Méthode	Réf	$V$ (Å) <sup>3</sup>	$a$ (Å)	$c$ (Å)	$B$ (GPa)	$B'$
CsCl	Nos calculs	GGA-PBEsol		48,647	3,650	3,650	77.398	4.052
	Exp.	XRD	[7, 8]		5.996			
NaCl	Nos calculs	GGA-PBEsol		55,783	6,0653	6,065	63.308	4.969
	Exp.	XRD	[7, 8]		5.996			
Hexagonal	Nos calculs	GGA-PBEsol		342,616	4.646	24.552	63.146	4.642
	Exp.	XRD	[9]		4.18	22.8		

**Tableau III. 10 Les paramètres du réseau  $a$  et  $c$ , le module de compressibilité  $B$ , et sa dérivé  $B'$  ; du BiTe dans les structures CsCl, NaCl et Hexagonal .**

BiTe		Méthode	Réf.	$V(\text{Å})^3$	$a(\text{Å})$	$c(\text{Å})$	$B(\text{GPa})$	$B'$
CsCl	Nos calculs	GGA-PBEsol		57,152	3.85	3.8519	63.386	5.27
	Exp.	XRD	[75]	47,634	3.625	3.625		
NaCl	Nos calculs	GGA-PBEsol		65,483	6.398	6.398	63.386	5.27
	Exp.	XRD	[73]	67,710	6.47	6.47		
Hexagonal	Nos calculs	GGA-PBEsol		401.883	4.906	25.826	53.057	4.727
	Exp.	XRD	[9]		4.40	23.97		
	Exp.	XRD	[71]		4.423	24.002		

D'après le tableau (III.8), on remarque qu'il n'existe aucune valeur théorique ni expérimentale pour faire la comparaison, mais si on compare avec nos résultats (tableau III.9 et III.10) des deux matériaux BiSe et BiTe, on remarque que les valeurs des paramètres réseau optimisés de BiS dans les trois structures (CsCl, NaCl et Hexagonale) sont en bon accord avec nos résultats obtenus pour les deux matériaux BiSe et BiTe.

D'après les tableaux III.9 et III.10), Les paramètres de réseaux obtenus pour BiSe et BiTe dans les deux formes CsCl, NaCl et Hexagonal sont en bon accord avec les études expérimentales et les calculs théoriques disponibles (illustrées dans les deux tableaux III.9 et III.10). Nous remarquons aussi la bonne concordance de nos résultats concernant le module de compressibilité  $B$  avec les autres travaux théoriques et expérimentaux.

### III.2 .1. a Influence de la pression sur les matériaux BiX

Dans ce Travail, la variation d'enthalpie en fonction de la pression a également été calculée dans le but de calculer la pression exacte de transition entre la structure NaCl et CsCl des composants BiS, BiSe et BiTe, comme indiqué sur les figures III.9, III.10 et III.11 respectivement.

L'enthalpie H est définie par la relation :

$$H = U + PV \quad (\text{III.7})$$

U est l'énergie interne du système (dans ce travail U est l'énergie fondamentale correspondante au volume d'équilibre), ici la mole de forme cristalline, P est la pression et V est le volume d'équilibre de la structure optimisée.

Dans le cas des systèmes cristallins que nous étudions, l'**énergie interne** U correspond surtout à l'énergie réticulaire, l'énergie de vibration des molécules autour de leur point d'équilibre à l'intérieur de la maille cristalline ainsi que l'énergie liées au différentes conformations que peut adopter la molécule dans sa maille cristalline et dans une moindre mesure les énergies de vibrations intramoléculaires, qui constituent la partie variable d'une forme cristalline à une autre, toutes les autres énergies contribuant à U (énergie atomique, énergie gravitationnelle) pouvant être considérées comme constantes d'une forme cristalline à une autre.

La variation de l'enthalpie  $\Delta H$  est donné par :

$$\Delta H = (E_{NaCl} + PV_{NaCl}) - (E_{CsCl} + PV_{CsCl}) \quad (\text{III.8})$$

A partir des deux figures III.10 et III.11, on observe que la transition de phase des deux matériaux BiSe et BiTe se produit à 3.99177 GPa et 3.400 GPa respectivement. Alors que de la figure III.9, on remarque que pour le matériau BiS la transition de phase entre structure NaCl et CsCl ne peut pas se produire malgré qu'on a même augmenté la pression à 1000 GPa.

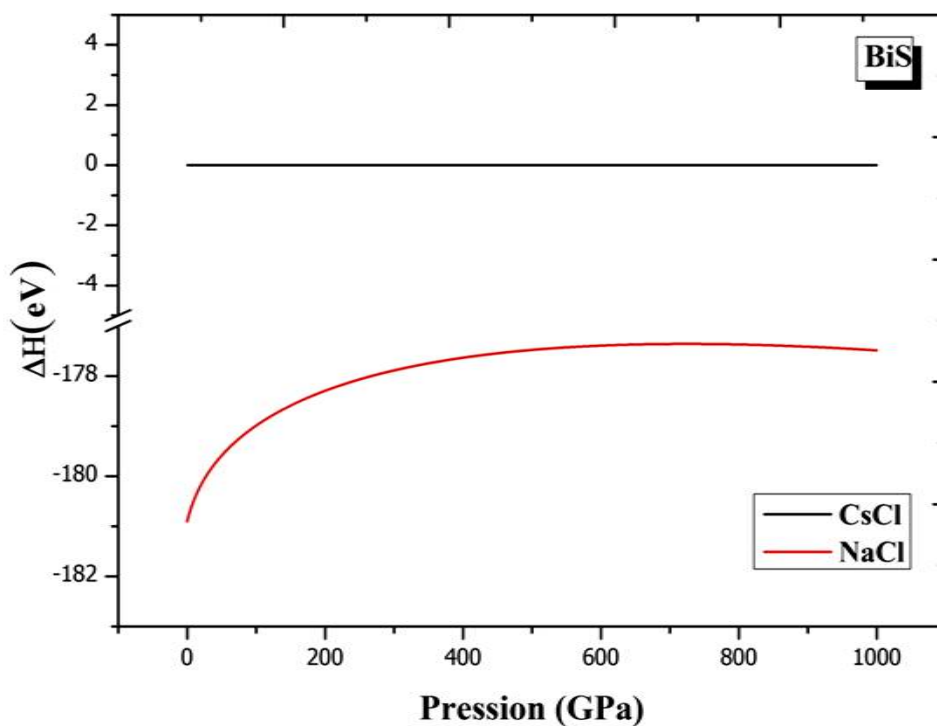


Figure III. 9. La variation d'enthalpie en fonction de la pression de BiS démontre que la pression de transition entre les deux phases NaCl et CsCl n'existe pas.

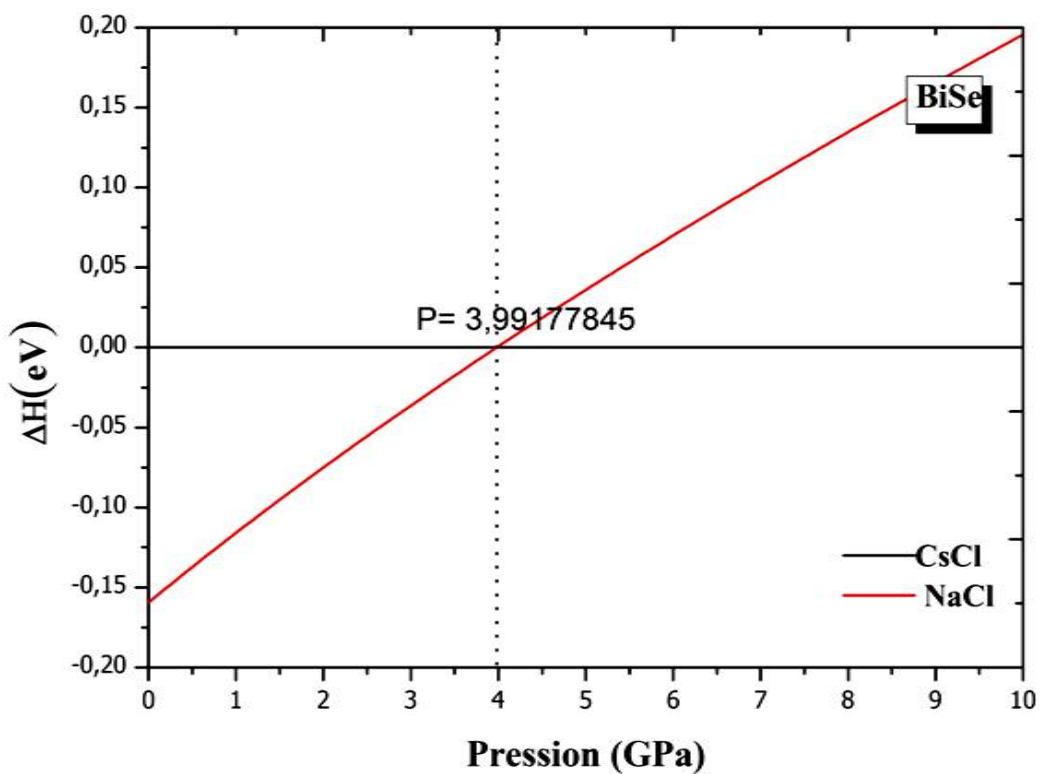


Figure III. 10. La variation d'enthalpie en fonction de la pression de BiSe démontre que la pression de transition entre les deux phases NaCl et CsCl est 3.99 GPa.

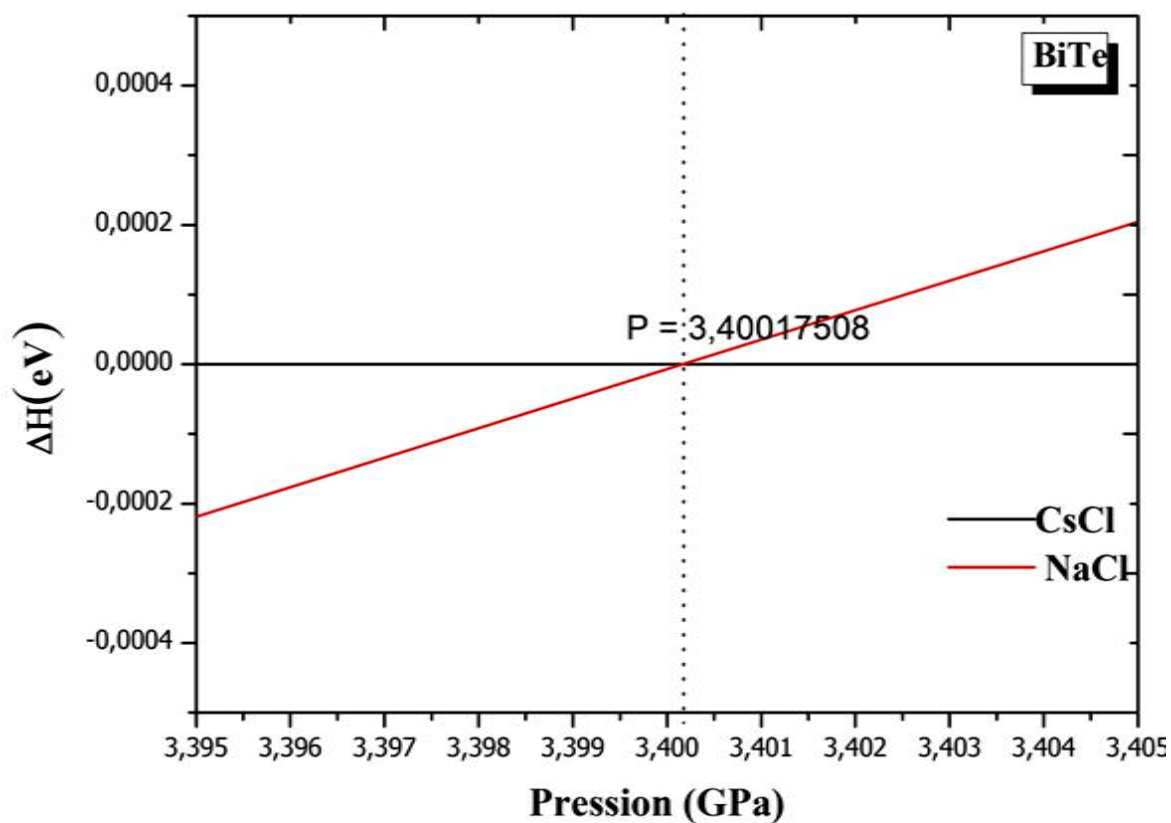


Figure III. 11. La variation d'enthalpie en fonction de la pression de BiTe démontre que la pression de transition entre les deux phases NaCl et CsCl est 3.4 GPa.

### III .2.2. Les propriétés structurales de $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Y}$

Dans ce travail, nous avons aussi calculé la variation de l'énergie totale du système en fonction du volume et donc des paramètres structuraux, pour chaque composé  $\text{M}_2\text{Te}_2\text{Y}$  ( $\text{M} = \text{Bi}$ ,

Y= S et Se). Les résultats trouvés sont comparés avec les données expérimentales et les valeurs théoriques existantes.

Les figures III .12, et III .13 représentent la variation de l'énergie totale en fonction de volume obtenue et étudiée pour  $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{S}$  et  $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$  respectivement en utilisant l'approximations GGA-PBEsol.

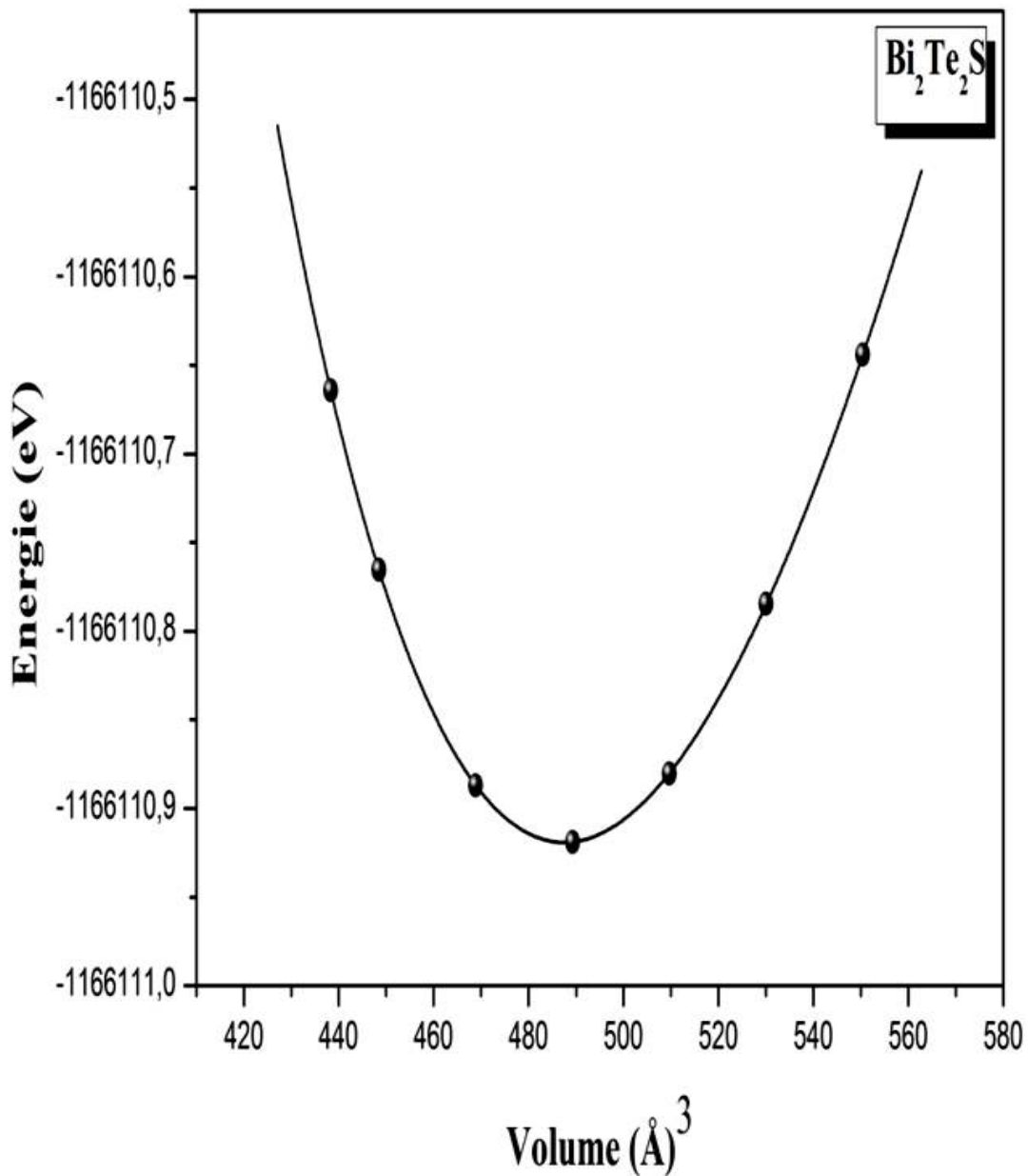


Figure III. 12. Calcul de l'énergie totale en fonction du volume du  $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{S}$  dans la structure Hexagonale en utilisant l'approximation GGA-PBEsol.

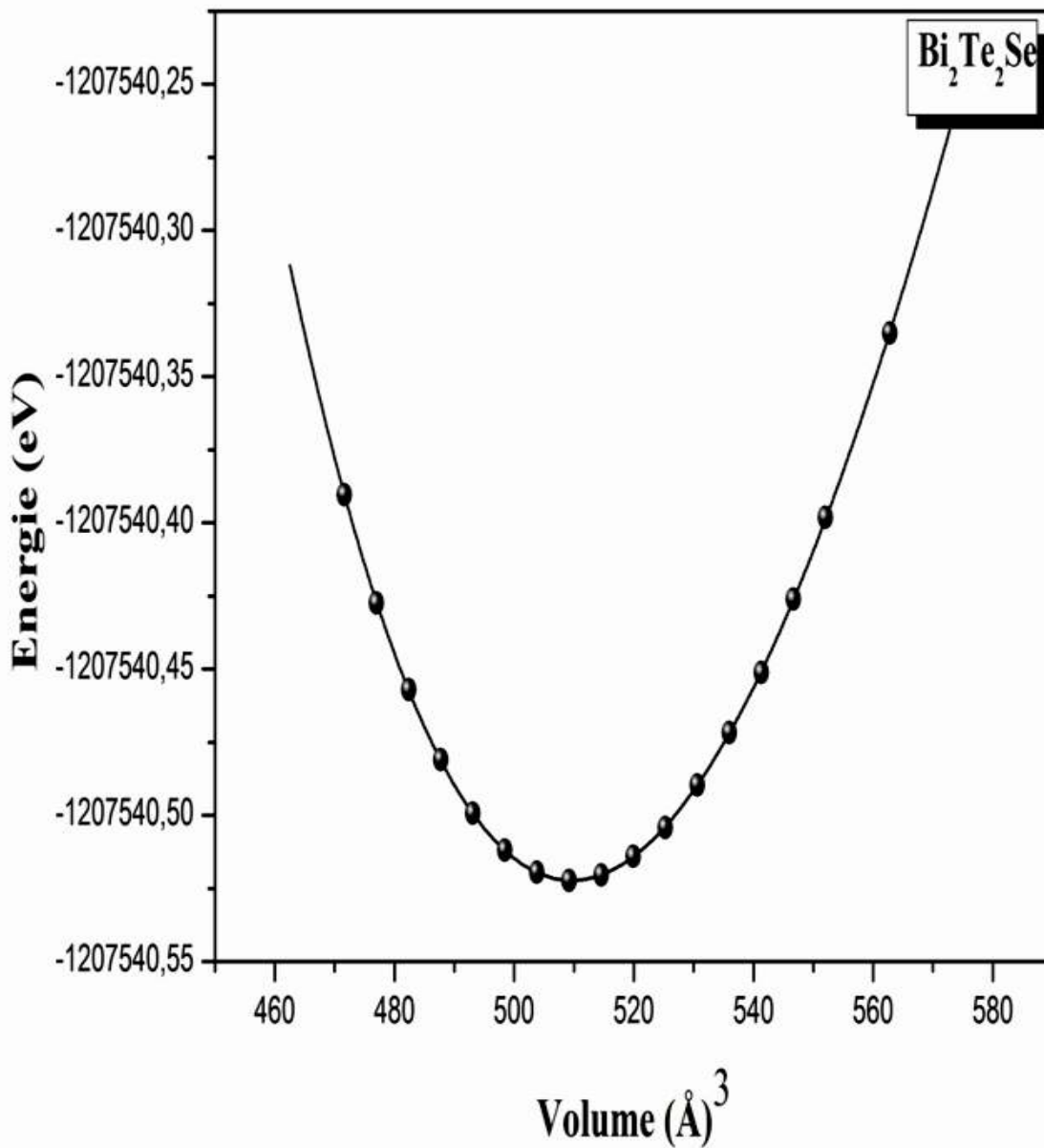


Figure III. 13. Calcul de l'énergie totale en fonction du volume du Bi<sub>2</sub>Te<sub>2</sub>Se dans la structure Hexagonale en utilisant l'approximation GGA-PBEsol.

Le tableau III.11, représente les paramètres de maille, le module de compressibilité, et sa dérivé de  $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{S}$  et de  $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$  pour les deux structures Hexagonale et Rhomboédrique en utilisant l'approximation GGA-PBEsol. Pour mieux vérifier la crédibilité de nos résultats et pour la comparaison, nous avons aussi reporté dans le tableau les valeurs expérimentales, et d'autres valeurs théoriques calculées par la même approximation.

**Tableau III. 11 Les paramètres du réseau ( $a_{hex}$ ,  $c_{hex}$ ,  $a_{Rh}$  et  $\alpha'$ ) le module de compressibilité  $B$ , et sa dérivé  $B'$  ; du  $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Y}$  (Y= S et Se) dans les structures Hexagonale et Rhomboédrique.**

		Ref	$V(\text{Å})^3$	$a_{hex}(\text{Å})$	$c_{hex}(\text{Å})$	$a_{Rh}(\text{Å})$	$\alpha'$ ( $\alpha'=\beta'=\gamma'$ )	$B$ (GPa)	$B'$	
<b><math>\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{S}</math></b>	Nos calculs		487,508	4.11083	30,645	10,487	22,616°	53.902	4.484	
	GGA-PBE	[21]		4.31	30.000	10.720	22.425°			
	LDA	[21]		4.292	31.940	10.931	22.646°			
	GGA-PBE	[22]				10.26	23.74°			
	EXP (XRD)	[19]			4.316	30.01	10.31	24.17°		
	EXP(Raman spectra)				4.23	29.60	10.16	24.04		
<b><math>\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}</math></b>	Nos calculs		509,603 7	4,22196	31,5956	10,8103	22,527°	51.706	4.499	
	GGA-PBE	[21]		4.279	29.89	11.001	22.545°			
	LDA	[21]		4.346	32.269	11.045	22.695°			
	GGA-PBE	[22]				10.38	23.70°			
	EXP(XRD)	[19]			4.28	29.86	10.26	24.09°		
	EXP(Raman spectra)	[20]			4.31	29.9	10.27	24.19		



Du tableau III.11, nous avons relevé les constatations suivantes :

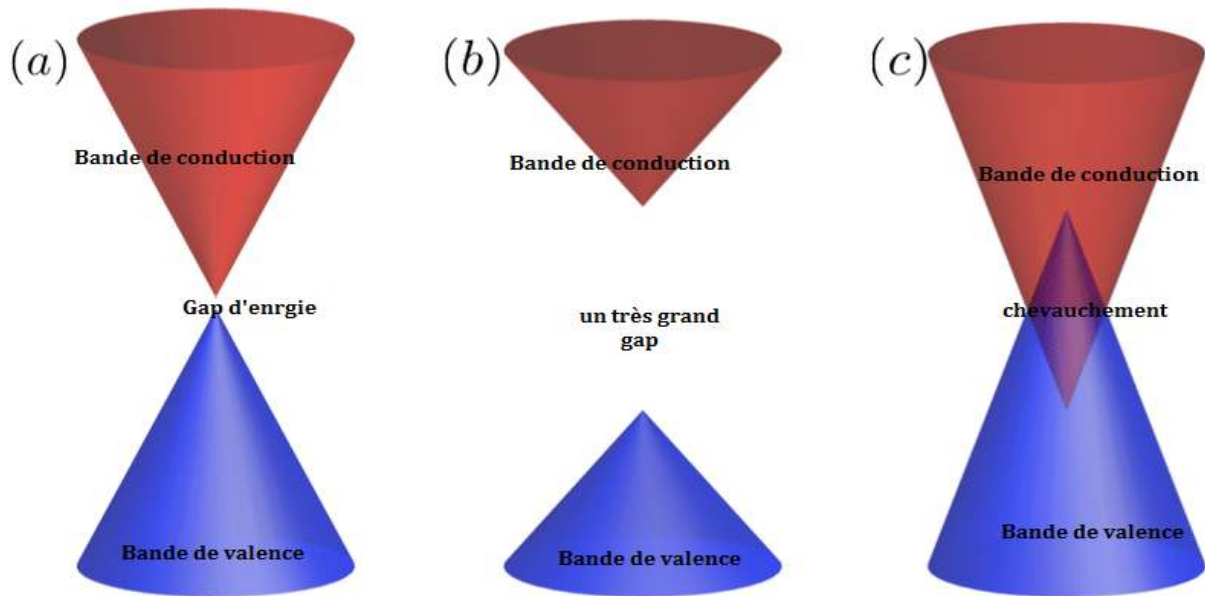
- ☛ Les paramètres de réseaux obtenus sont en bon accord avec les calculs théoriques disponibles (illustrés dans le tableau) .
- ☛ Une bonne concordance globale est observée avec les données expérimentales donc que la GGA-PBEsol donnent des valeurs des paramètres de réseaux pour les trois matériaux plus ou moins proches à l'expérimentale.

### III.3. Les propriétés électroniques et étude de l'effet de mBJ sur ces propriétés

L'étude des propriétés électroniques d'un matériau est très importante et elle réside dans le fait qu'elles nous permettent d'analyser et de comprendre la nature des liaisons qui se forment entre les différents éléments de ces matériaux. Ces propriétés comprennent les structures de bandes, les densités d'états et les densités de charge.

Le comportement des matériaux est décrit via la théorie des bandes. Ce modèle stipule qu'un électron dans un solide ne peut que prendre des valeurs d'énergie comprises dans certains intervalles que l'on nomme « bandes », plus spécifiquement bandes permises, lesquelles sont séparées par d'autres « bandes » appelées bandes d'énergie interdites ou bandes interdites. Dans la théorie des bandes, les matériaux sont définis comme deux bandes d'énergie, la dernière bande complètement remplie, appelée « bande de valence » et la bande d'énergie permise suivante appelée « bande de conduction ».

La figure III. 14 présente un schéma de bandes d'énergie pour (a) un semiconducteur , la bande de conduction est vide mais le gap est plus faible (de l'ordre de 1 à 2 eV). Le solide est donc isolant à température nulle, mais une élévation de température permet de faire passer des électrons de la bande de valence à la bande de conduction. La conductivité augmente avec la température (b) un isolant, la bande de conduction est vide et le gap est grand (de l'ordre de 10 eV par exemple). Le solide ne contient alors aucun électron capable de participer à la conduction (d) un métal, la bande de conduction et la bande de valence se chevauchent. Les électrons peuvent donc passer directement de la bande de valence à la bande de conduction et circuler dans tout le solide.



**Figure III. 14. Diagrammes de bandes d'énergie pour (a) un semi-conducteur, (b) isolant et (d) métal.**

On définit le gap d'énergie comme la différence entre le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction.

### III.3.1. Structure de Bande des chalcogénures de bismuth :

#### III.3.1. a. Structure de Bande des BiX :

La connaissance de la structure de bande des matériaux est le paramètre essentiel pour la réalisation des dispositifs. Un des points importants de la structure de bande est la valeur de l'énergie qui sépare le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction (dite gap).

Nous avons calculé les structures de bande électroniques des BiX dans deux formes (NaCl et Hexagonale) à leurs constantes de réseau d'équilibre à différents hauts points de

symétrie dans la zone de Brillouin en utilisant l'approximation GGA-PBEsol, et pour la correction des gaps énergétiques on a utilisé l'approximation mBJ GGA-PBEsol.

Les structures de bande des trois matériaux considérés BiS (BiS-NaCl, BiS-Hex), BiSe (BiSe-NaCl, BiSe-Hex) et BiTe (BiTe-NaCl, BiTe-Hex) sont présentées dans les figures III. 15, III. 16 et III. 17 respectivement. Le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence ont le caractère  $p$  de Bi et  $p$  de X(X=S, Se et Te).

D'après ces figures, la structure de bande calculée pour les BiX-NaCl et BiX-Hex en utilisant l'approximation GGA-PBEsol présente un gap négative. Puisque on remarque un chevauchement au niveau de Fermi ' $E_F$ ' ce qui présente un comportement métallique et donc un gap  $E_g = 0 \text{ eV}$ .

Le même résultat a été obtenu avec l'utilisation de l'approximation mBJ-GGA-PBEsol le  $E_g$  est toujours nulle. Donc on conclue que le BiX est de nature métal.

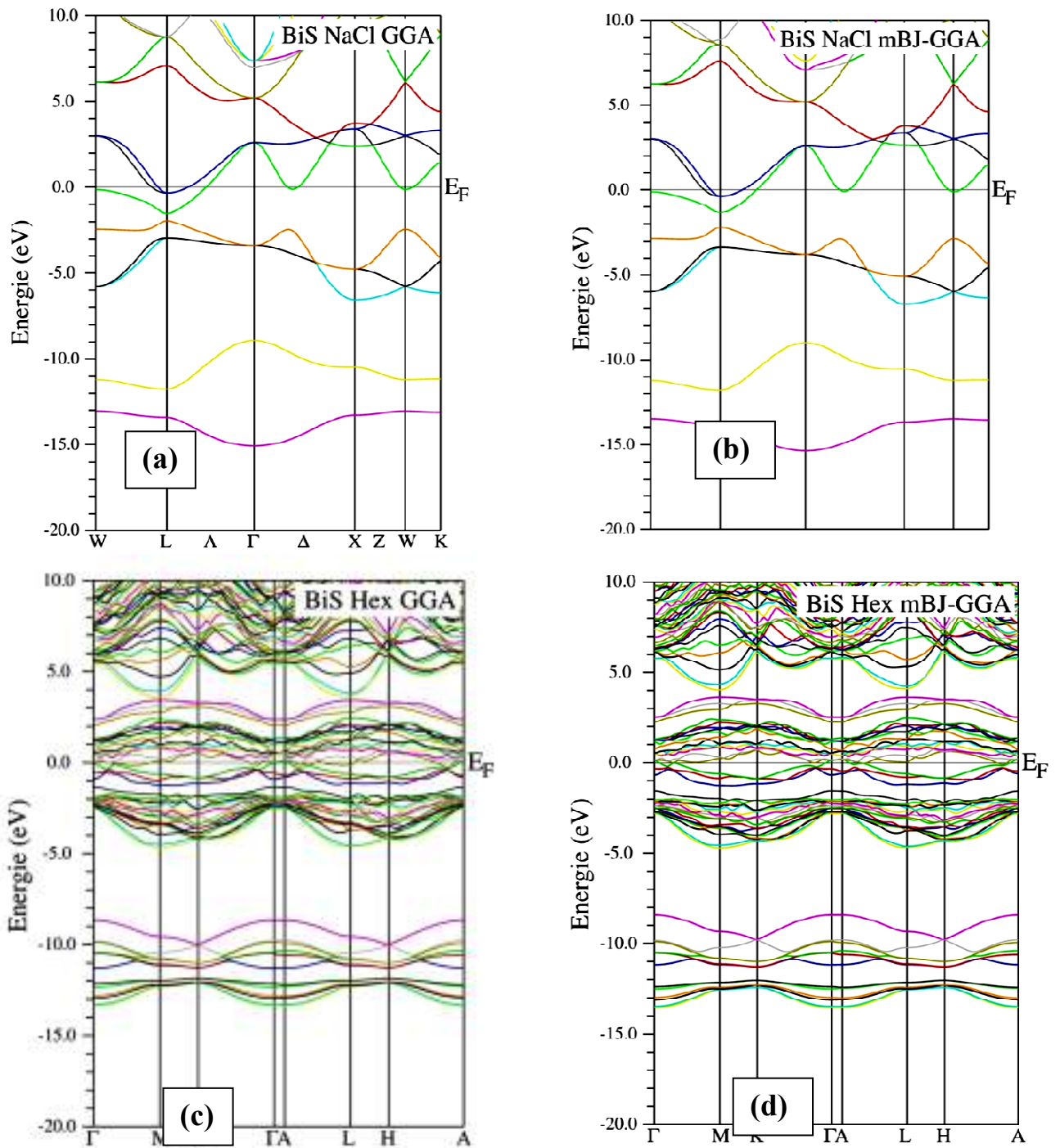


Figure III . 15. Les structures de bandes de BiS dans la structure NaCl calculées en utilisant (a) la GGA-PBEsol et (b) mBJ-GGA-PBEsol et dans la structure hexagonale calculées en utilisant (c) la GGA-PBEsol et (d) mBJ-GGA-PBEsol. La ligne horizontale montre l'énergie de Fermi.

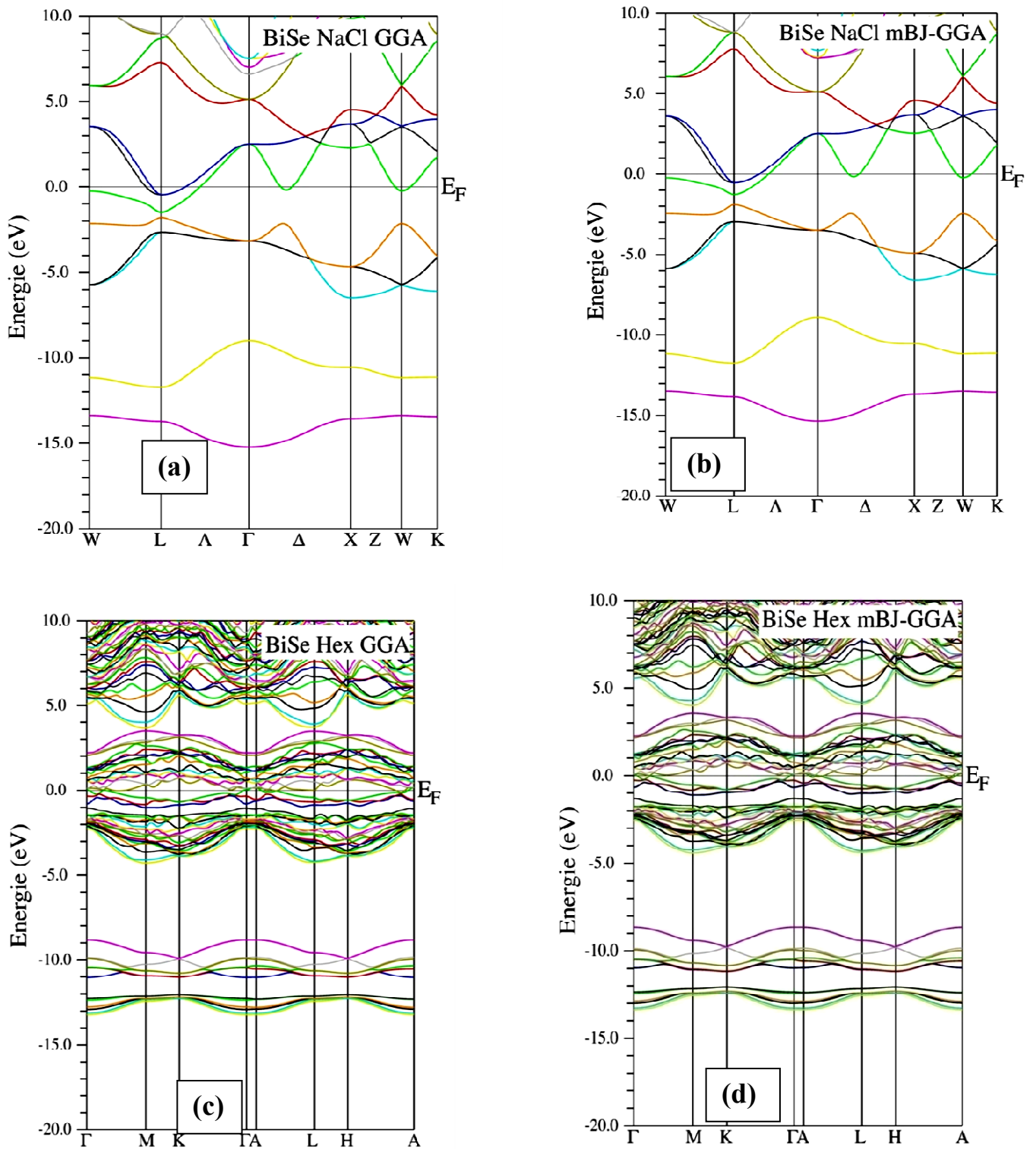


Figure III . 16. Les structures de bandes de BiSe dans la structure NaCl calculées en utilisant (a) la GGA-PBEsol et (b) mBJ-GGA-PBEsol et dans la structure hexagonale calculées en utilisant (c) la GGA-PBEsol et (d) mBJ-GGA-PBEsol. La ligne horizontale montre l'énergie de Fermi.



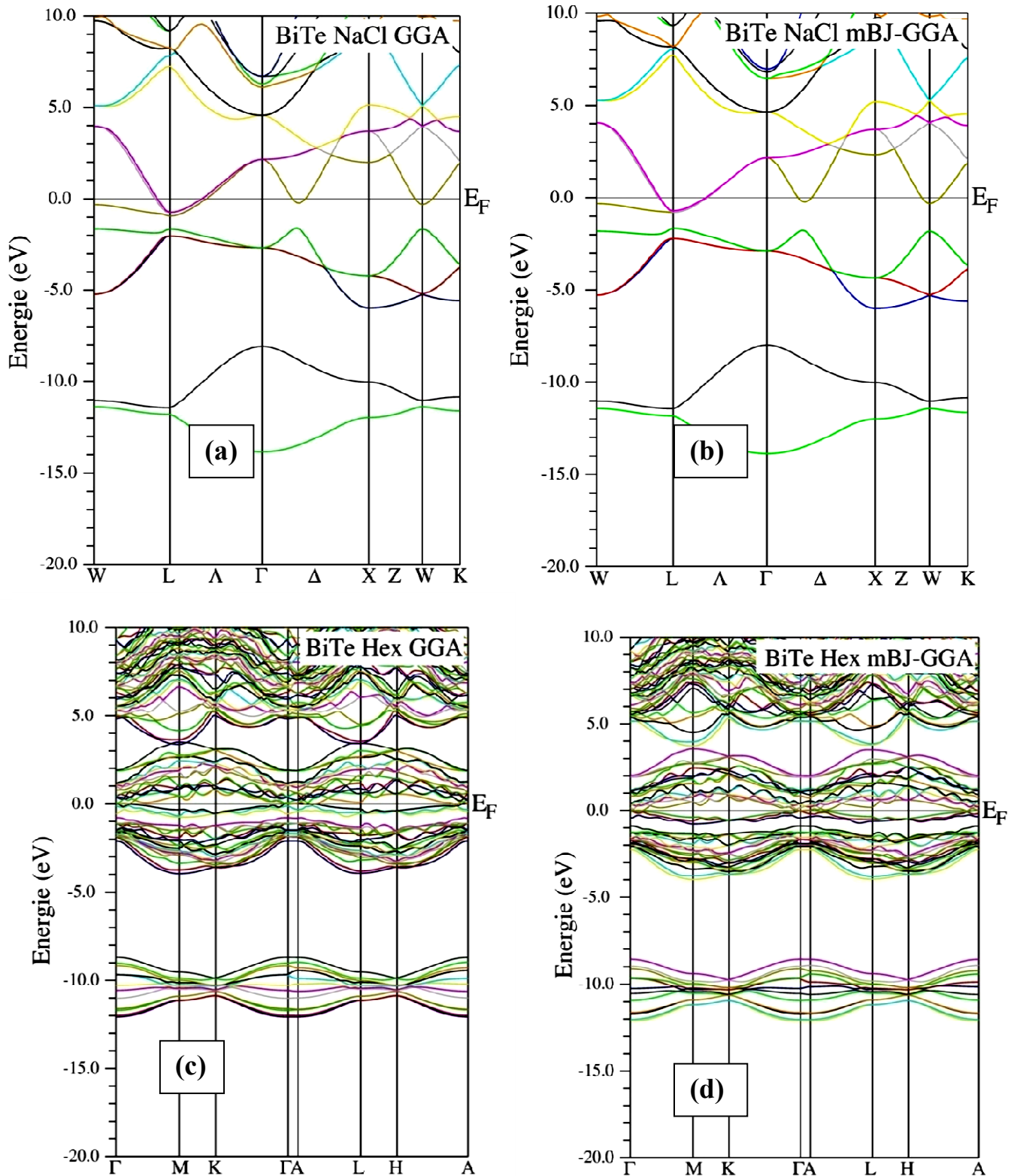


Figure III . 17 Les structures de bandes de BiTe dans la structure NaCl calculées en utilisant (a) la GGA-PBEsol et (b) mBJ-GGA-PBEsol et dans la structure hexagonale calculées en utilisant (c) la GGA-PBEsol et (d) mBJ-GGA-PBEsol. La ligne horizontale montre l'énergie de Fermi.

### III.3.1.b. Structure de Bande des $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Y}$ :

Nous allons présenter dans cette partie les propriétés électroniques (structure de bande) des deux composés ternaires  $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{S}$  et  $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$  dans la structure hexagonale, en utilisant les deux approximations GGA-PBE et mBJ GGA-PBE. Les résultats sont illustrés dans les figures III.18 et III.19, respectivement.

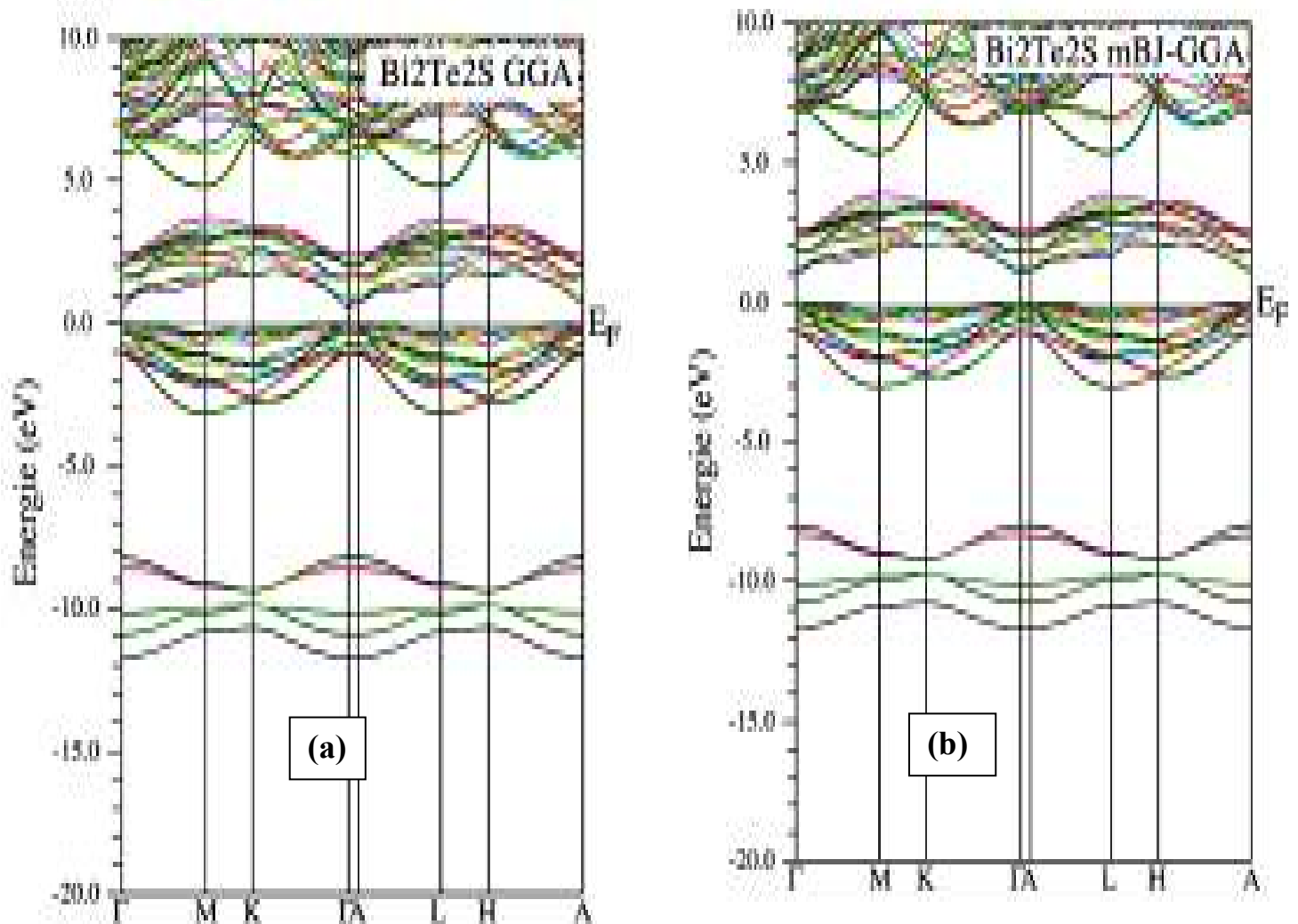
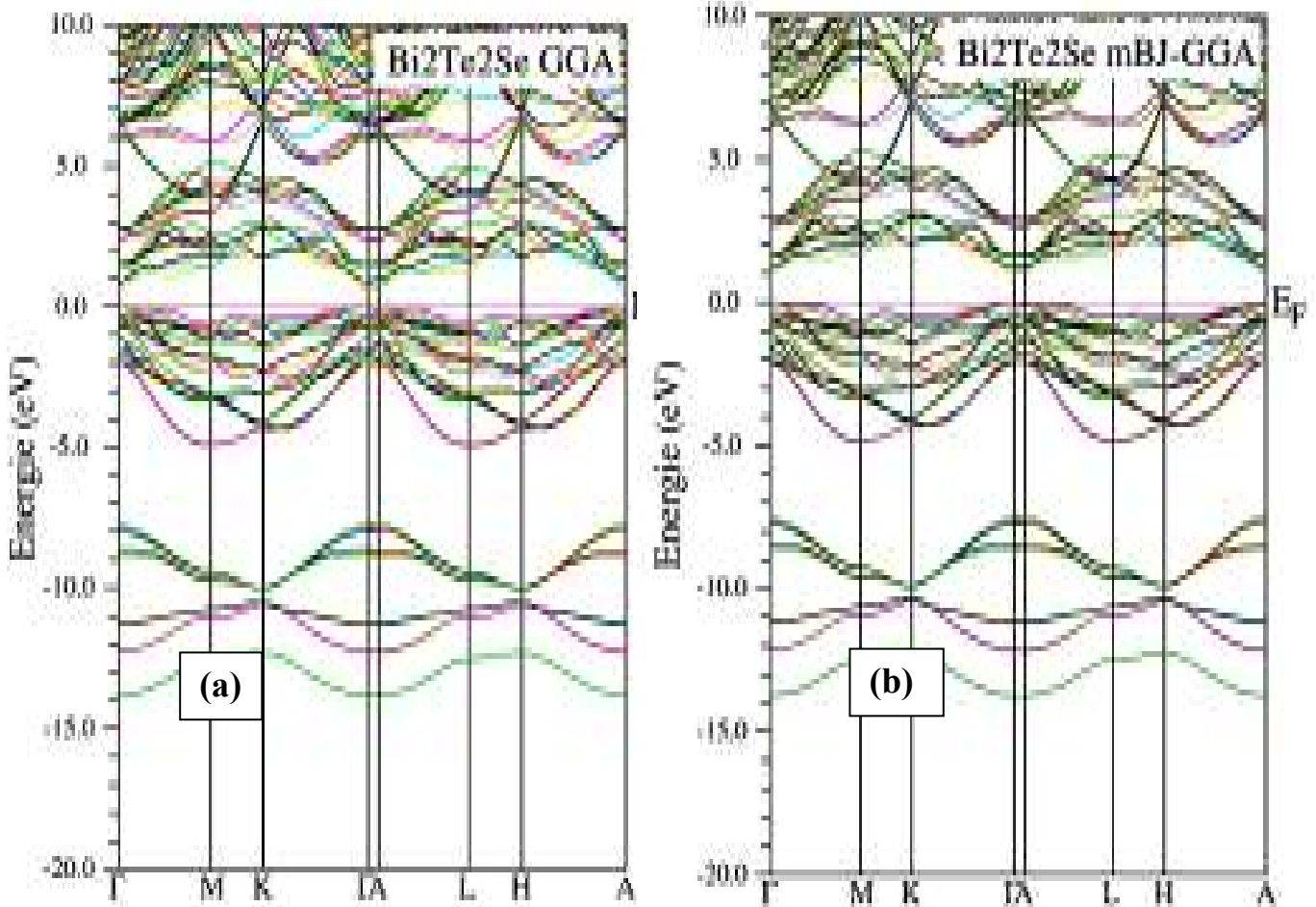


Figure III . 18. Les structures de bandes de  $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{S}$  dans la structure Rhomboédrique calculées en utilisant (a) la GGA-PBEsol et (b) mBJ-GGA-PBEsol. La ligne horizontale montre l'énergie de Fermi.



**Figure III . 19 Les structures de bandes de Bi<sub>2</sub>Te<sub>2</sub>Se dans la structure Rhomboédrique calculées en utilisant (a) la GGA-PBEsol et (b) mBJ-GGA-PBEsol. La ligne horizontale montre l'énergie de Fermi.**

A partir des figures (III.18 et III.19), on remarque que la structure de bande calculée pour les deux ternaires présente un gap direct dans la direction ( $\Gamma$ - $\Gamma$ ) (le sommet de la bande de valence (BV) est au point  $\Gamma$  et le minimum de la bande de conduction (BC) est au  $\Gamma$ ). Donc on



peut conclure que les ternaires sont de nature semiconducteur ce qui est un résultat différent par rapport au binaires BiX.

Dans le tableau III.12, on a reporté les valeurs des énergie de gap obtenues à partir de la structure de bande des trois composés  $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{S}$  et  $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ , en utilisant les deux approximations GGA-PBEsol et mBJ GGA-PBEsol.

**Tableau III. 12. Les valeurs des gaps ( $E_g$  en eV), des composé  $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{S}$  et  $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$  en utilisant les approximations GGA-PBE et mBJ- GGA-PBEsol, et comparées à d'autres calculs théoriques disponibles.**

		Method	Ref	$E_g$ (eV)
<b><math>\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{S}</math></b>	Nos calculs	GGA-PBE		0.624
		mBJ- GGA-PBE		1.0628
	Autre calculs	GW	[21]	1.05
<b><math>\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}</math></b>	Nos calculs	GGA-PBE		0.542
		mBJ- GGA-PBE		0.98
	Autres calculs	GW	[21]	0.95

On constate du tableau III.12 que nos résultats (de l'énergie de gap) obtenus par l'approximation GGA-PBEsol des chalcogénures de bismuth sont sous estimée comparant au calcul fait par Shuaibu et *al*, sachant que ces derniers ont utilisés l'approximation GW.

Par contre en comparant nos valeurs des gaps ( $E_g$ ) calculées par l'approximations mBJ-GGA-PBEsol avec celles de Shuaibu et *al.*, on remarque qu'elles sont on bon accord.

Malgré l'absence des données expérimentales, on sait bien que l'approximation GW est une approximation qui donne toujours des résultats proche de gap expérimental, et donc nous pouvons dire que la méthode mBJ a apportée une bonne amélioration du gap pour les  $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{S}$  et  $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ .

### III.3.2. Densité D'état (DOS) des $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Y}$ :

Puisque les binaires BiS, BiSe et BiTe ont présentées un caractère métallique donc il n'était pas nécessaire de calculer leurs densités d'état. Par contre, pour les deux ternaires qui ont présentées un caractère semiconducteur, nous avons calculé leurs densités d'état totale (TDOS) et leurs densités d'états partielle (PDOS) en utilisant les approximations de GGA-BBEsol et GGAPBEsol mBJ et les résultats sont tracés dans les figures (III. 22 et III. 21), pour les composés  $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{S}$  et dans les figures III. 23 et III. 24, pour les composés B  $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{S}$ .

Les figures des DOS sont tous à fait différentes pour les deux matériaux. La chose qui est semblable dans les DOS calculer pour ces ternaires c'est que elles sont caractérisée par deux régions essentielles: la bande de valence et la bande de conduction. A partir des densités des états partielles, on a pu définir le caractère de chaque région de ces composés.

En examinant les densités d'états totales et partielles dans chaque structure, on constate :

Dans la structure conventionnelle hexagonale, la densité d'état des matériaux  $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Y}$  comporte deux régions séparées par un large gap d'énergie (le niveau de fermi). On note que la première région qui vient juste au dessous du niveau Fermi (la bande de valence) provient principalement de la contribution des états  $3p$ ,  $4p$  et  $5p$  des chalcogénures S, Se et Te respectivement avec une forte contribution des états  $6p$  du bismuth.

La seconde région pour  $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{S}$  de la bande de valence (la bande inférieur qui est entre -10 eV et -3 eV) provient de la contribution des états  $6s$  et  $6p$  de l'atome Bi et les états  $p$  des chalcogénures. Alors que la seconde région du  $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$  de la bande de valence (la bande inférieur qui est entre -10 eV et -5 eV) provient d'une contribution des états  $6s$  de l'atome Bi et les états  $3s$ ,  $4s$ ,  $5s$  des chalcogénures S, Se et Te respectivement.

La bande inférieure de conduction du  $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{S}$  est une faible contribution des états  $6s$ ,  $3s$ ,  $4s$  et  $5s$  de l'atome Bi, S, Se et Te respectivement avec une contribution des états  $p$  des atomes Bi et Te. De même, les états  $3p$  ( $4p$ ) des atomes S (Se) contribuent également aux bandes de conduction, mais les valeurs de DOS sont également faibles comparées aux états Te  $5p$  et Bi  $6p$ .

Concernant La bande inférieure de conduction du  $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ , elle est différente de celle de  $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{S}$ . la DOS représente une faible contribution des états  $6s$ ,  $3s$ ,  $4s$  et  $5s$  de l'atome Bi, S, Se et Te respectivement avec une contribution importante des états  $6p$ ,  $5p$ ,  $4p$  et  $3p$  des atomes Bi, Te, Se et S respectivement.

Les figures (III.22 et III.25) représentent une comparaison entre le DOS calculée par l'approximation GGA-PBEsol et l'approximation mBJ GGA-PBEsol. On remarque que les résultats sont similaires la seule différence c'est les énergies de gap qui sont plus grandes par l'utilisation de la mBJ.

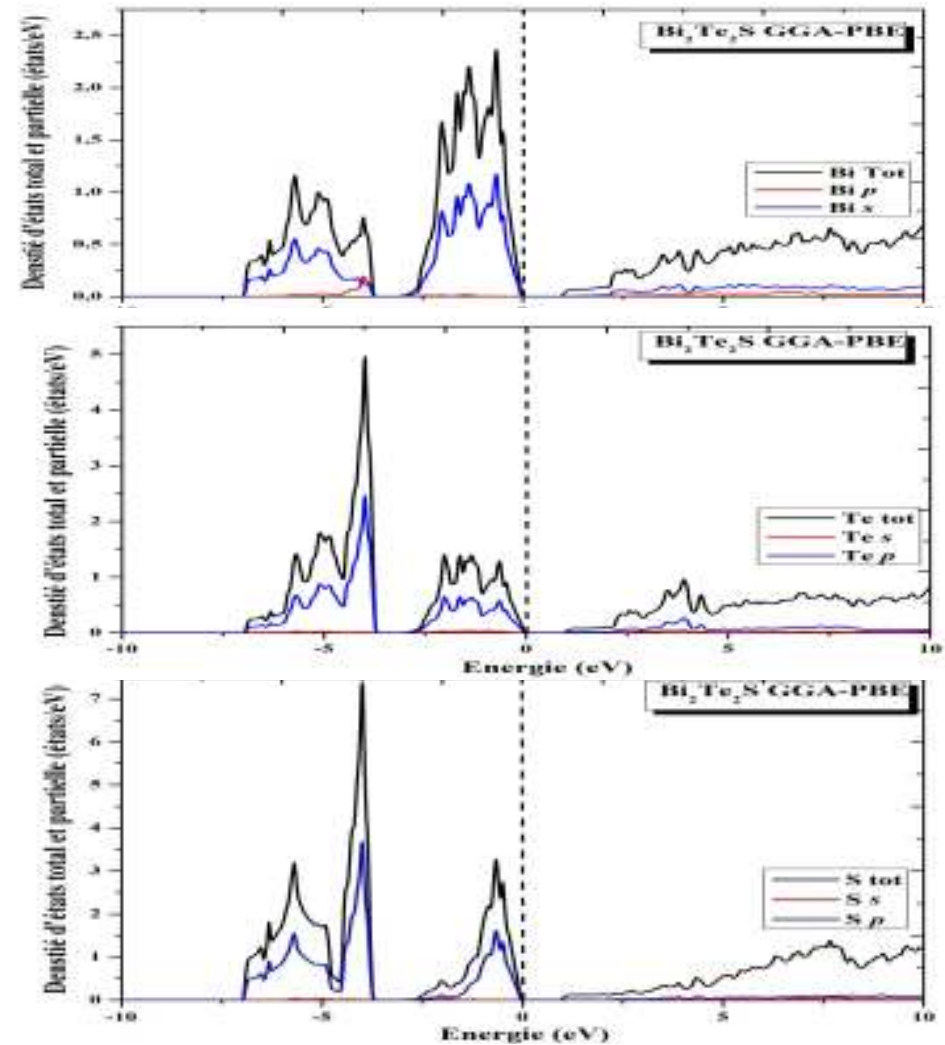
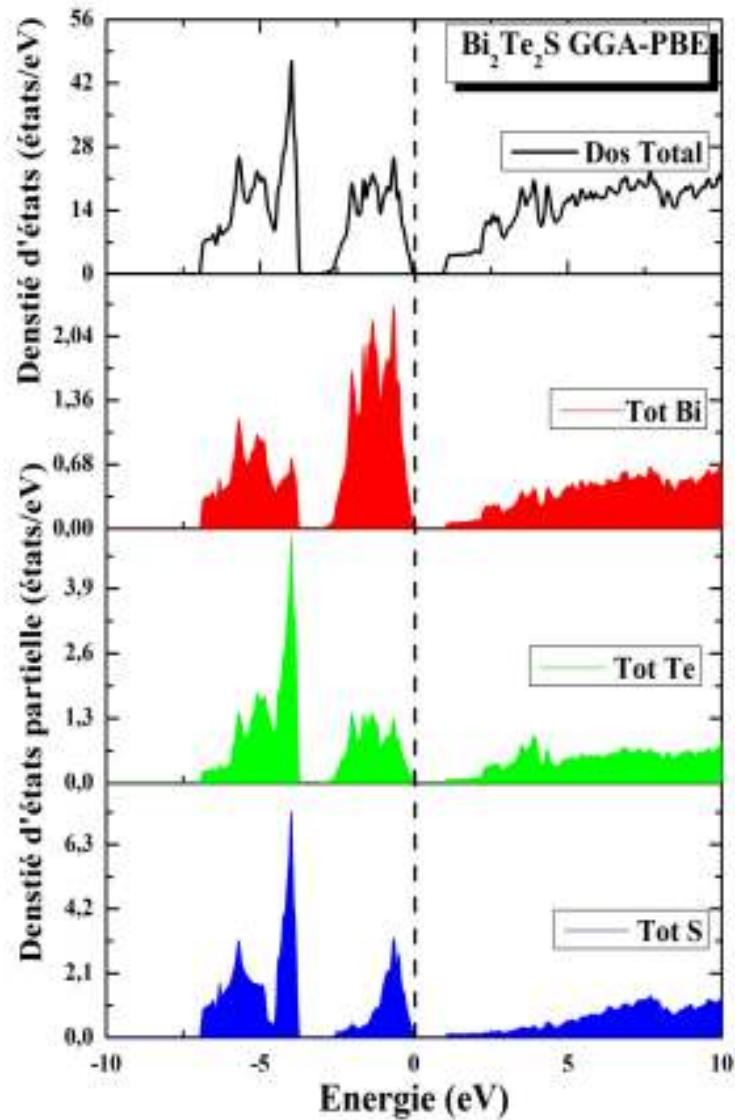


Figure III . 20. Calcul de la densité d'états totale et partielle Bi<sub>2</sub>Te<sub>2</sub>S dans la structure Rhomboédrique en utilisant GGA-PBE. La ligne verticale (trait tiré) montre le niveau de l'énergie de Fermi.

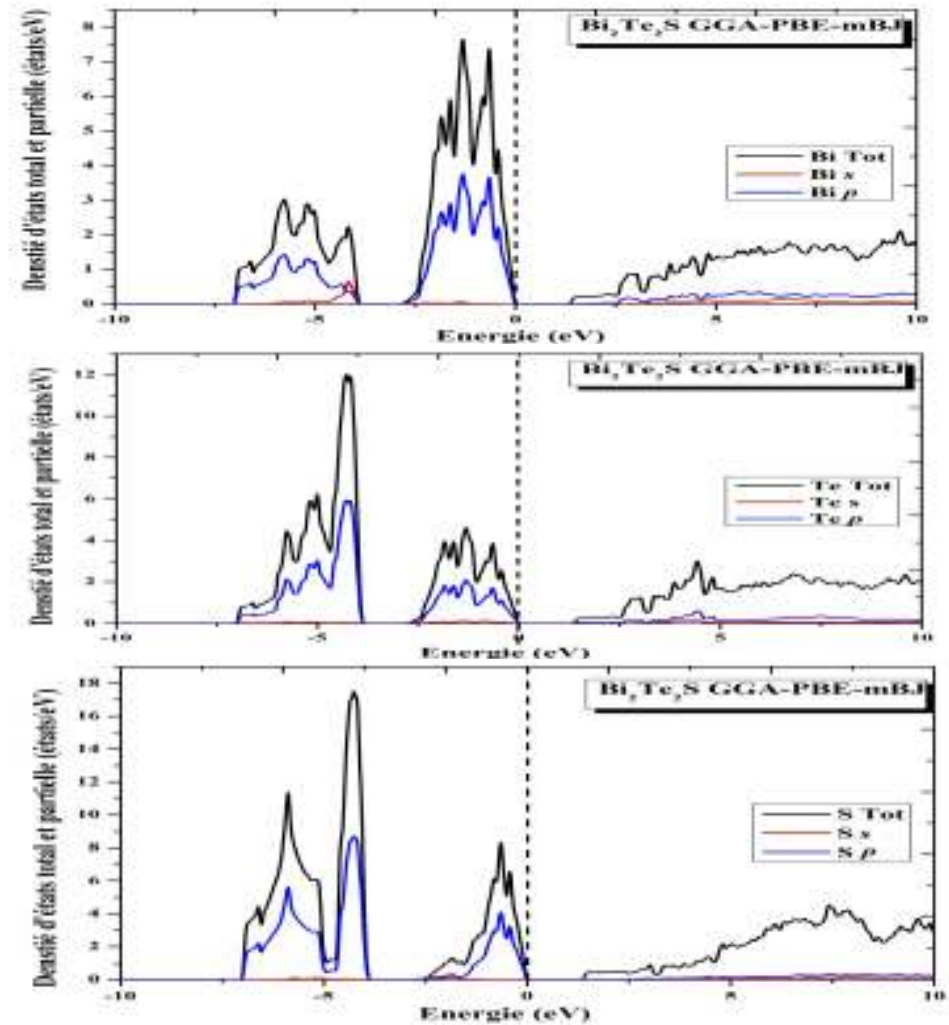
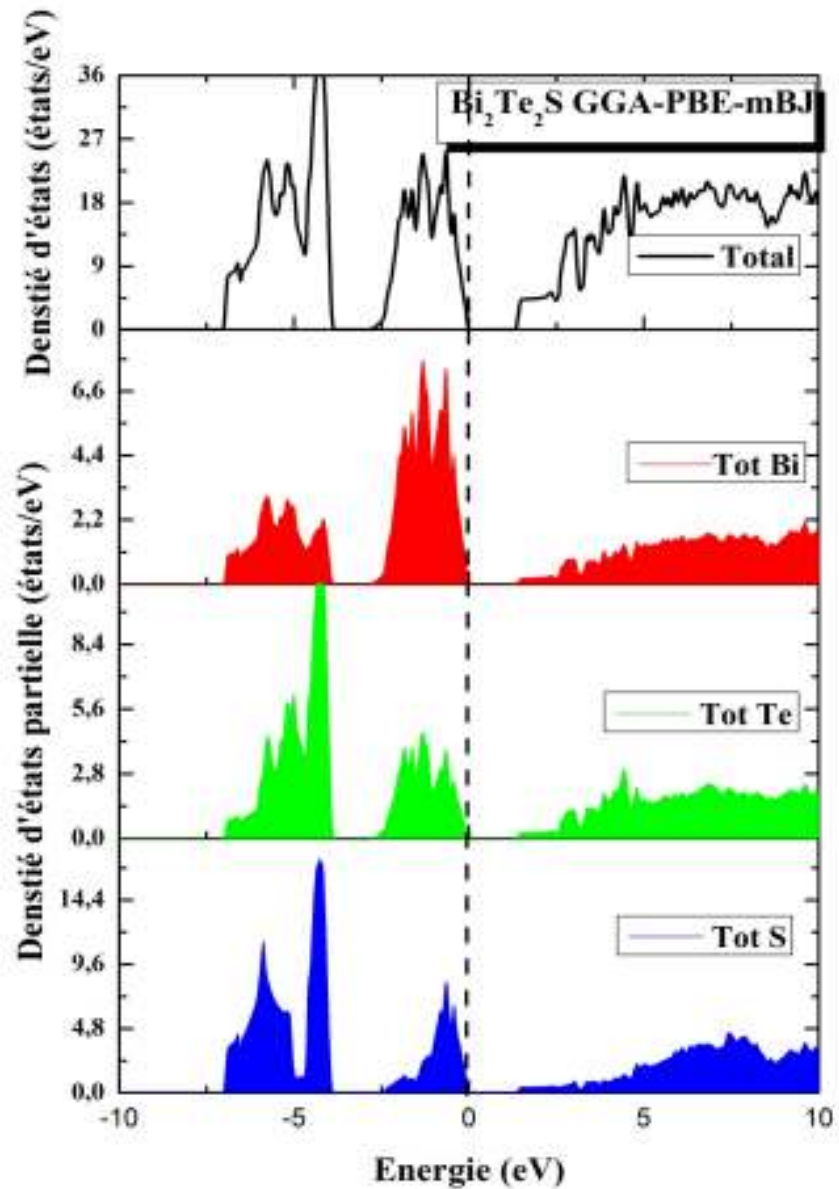


Figure III . 21. Calcul de la densité d'états totale et partielle  $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{S}$  dans la structure Rhomboédrique en utilisant GGA-PBE. La ligne verticale (trait tiré) montre le niveau de l'énergie de Fermi.

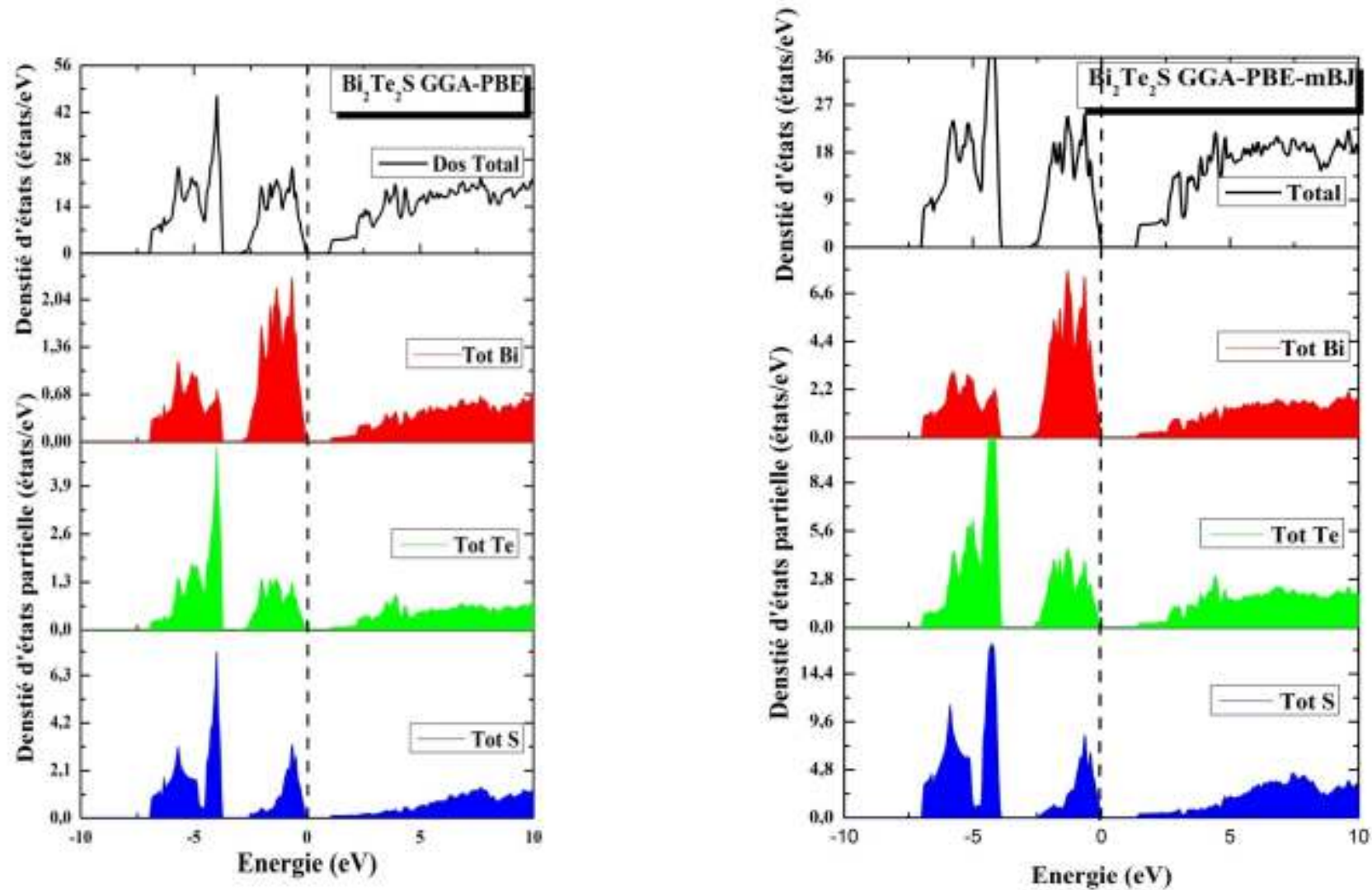


Figure III . 22. Calcul de la densité d'états totale et partielle  $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{S}$  dans la structure Rhomboédrique en utilisant GGA-PBE. La ligne verticale (trait tiré) montre le niveau de l'énergie de Fermi.



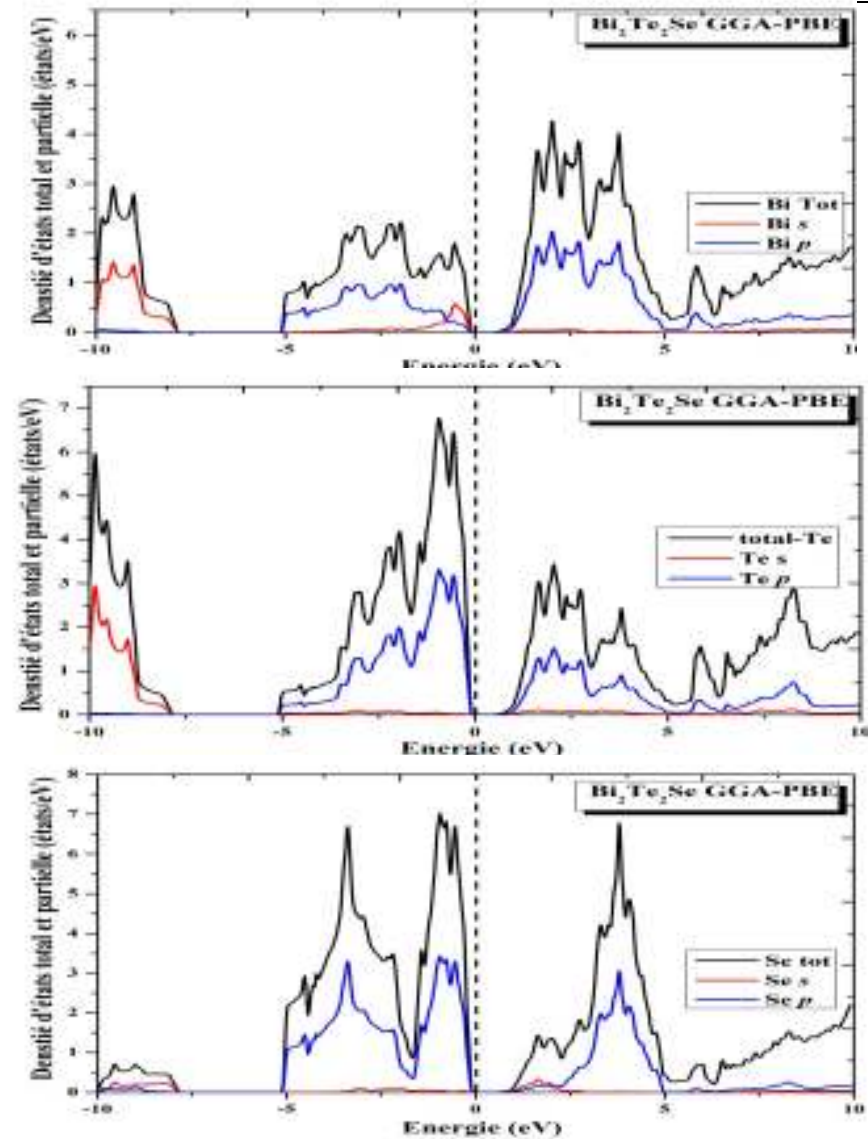
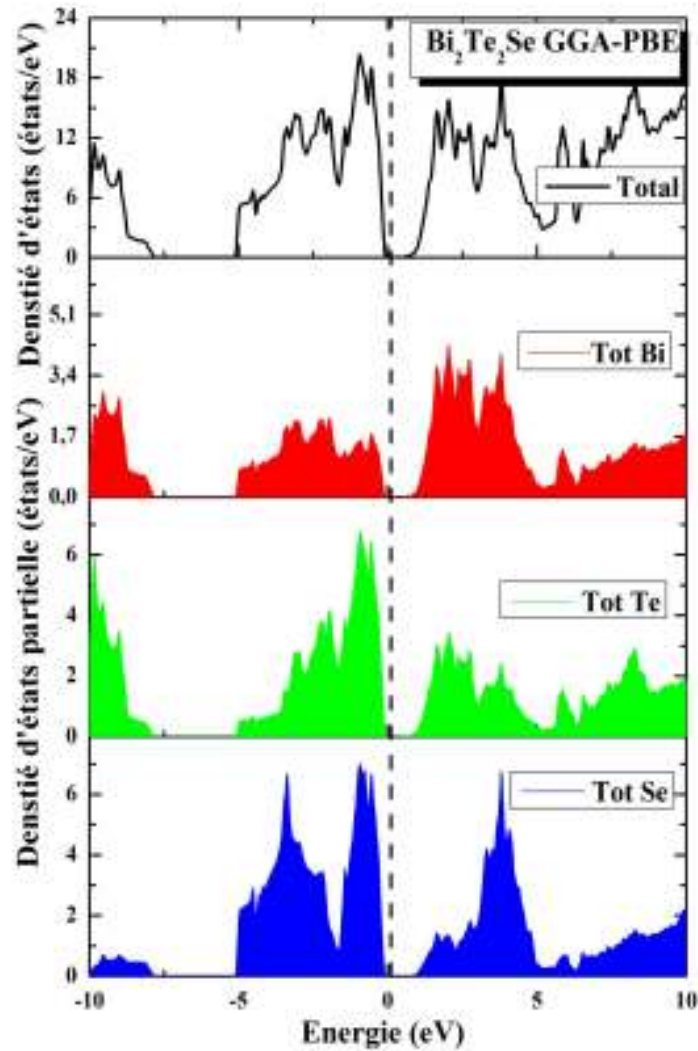


Figure III . 23. Calcul de la densité d'états totale et partielle Bi<sub>2</sub>Te<sub>2</sub>S dans la structure Rhomboédrique en utilisant GGA-PBE. La ligne verticale (trait tiré) montre le niveau de l'énergie de Fermi.

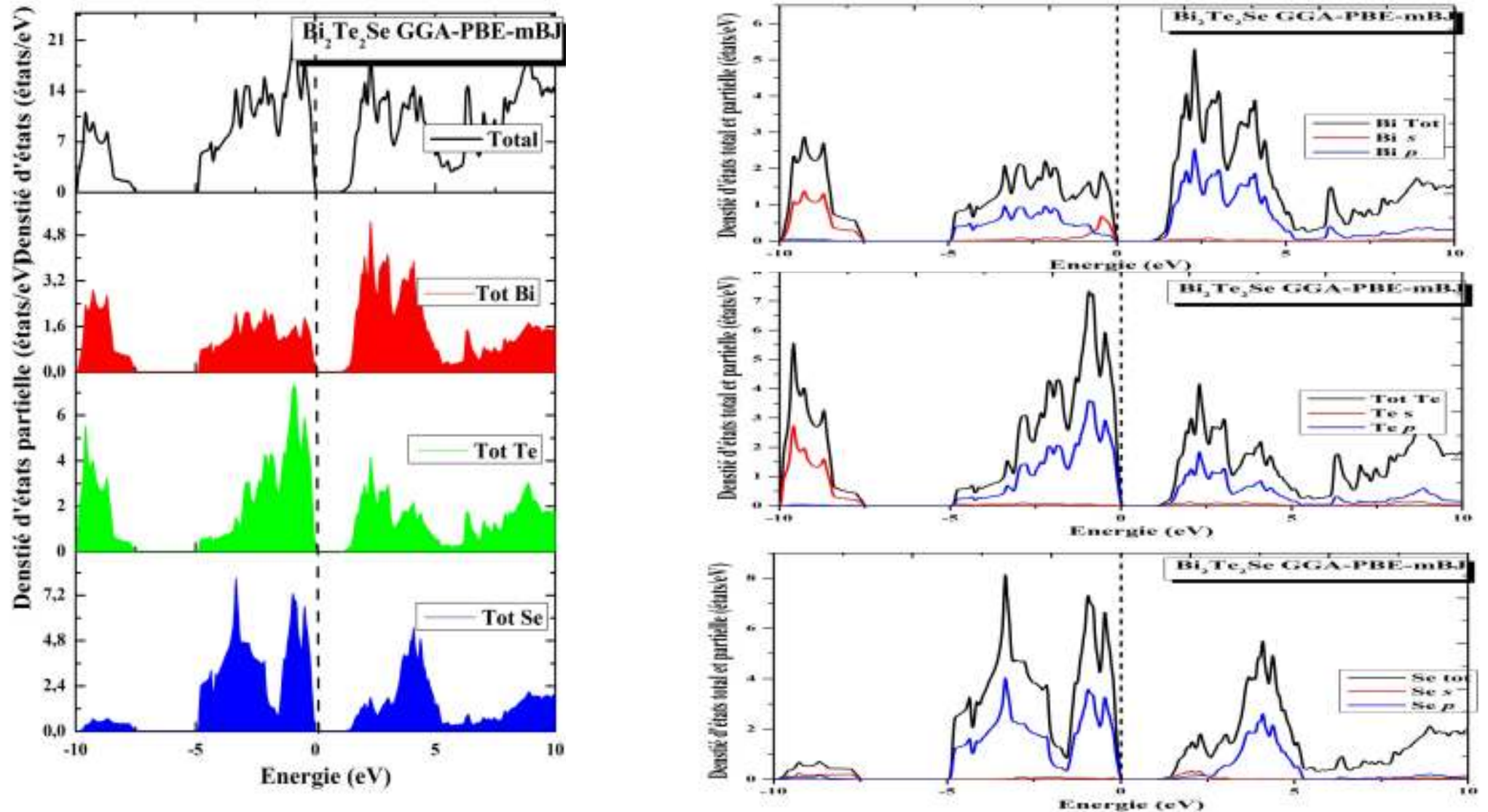


Figure III . 24. Calcul de la densité d'états totale et partielle  $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{S}$  dans la structure Rhomboédrique en utilisant GGA-PBE. La ligne verticale (trait tiré) montre le niveau de l'énergie de Fermi.



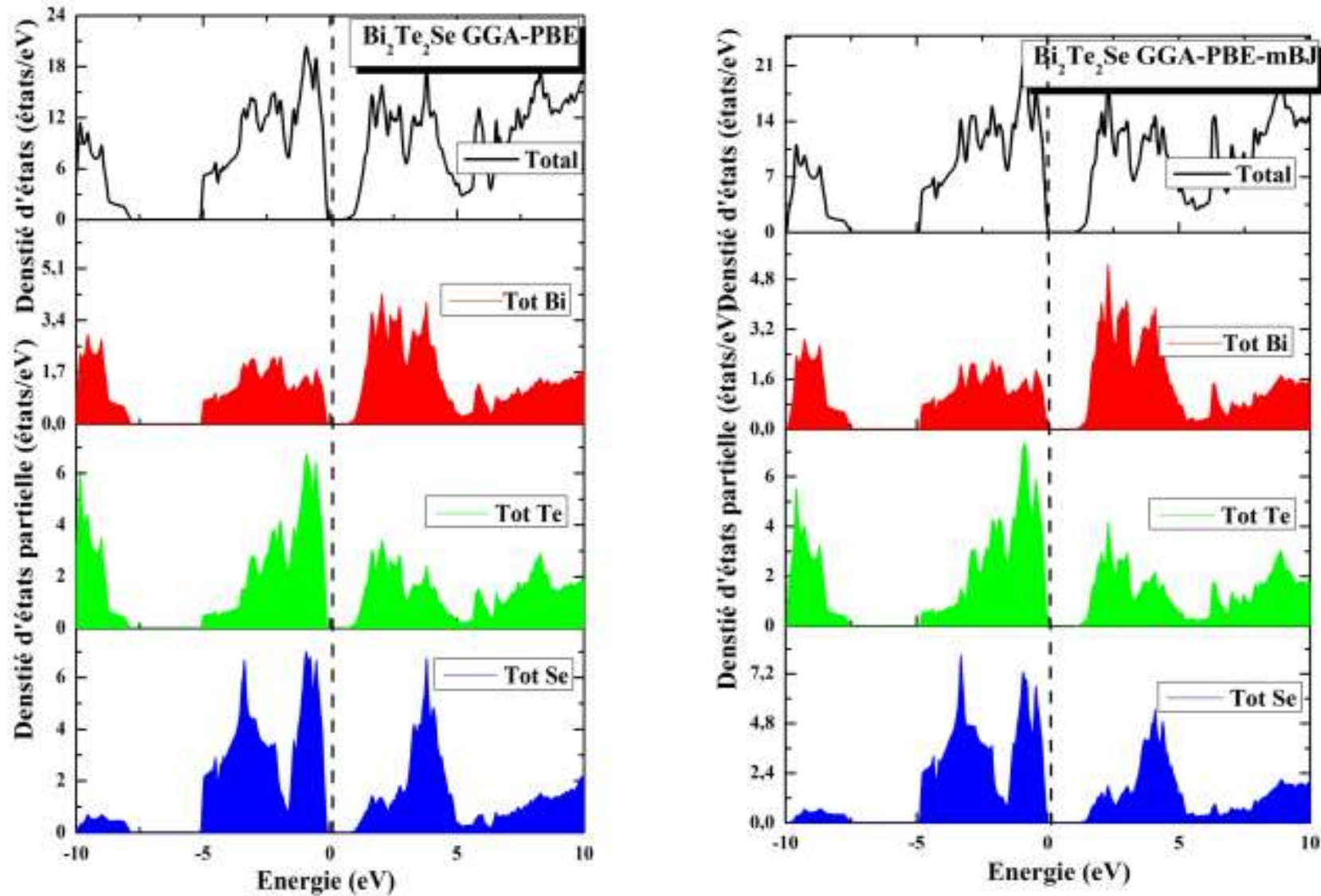


Figure III . 25. Calcul de la densité d'états totale et partielle  $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{S}$  dans la structure Rhomboédrique en utilisant GGA-PBE. La ligne verticale (trait tiré) montre le niveau de l'énergie de Fermi.

*Conclusion*

## Conclusion générale

Notre travail constitue à l'étude des propriétés de trois composés binaires de la famille V-VI (BiS, BiSe et BiTe) et de deux ternaires de la famille  $V_2-VI_2-VI$  ( $Bi_2Te_2S$  et  $Bi_2Te_2Se$ ).

Ce travail a été divisé en deux parties. La première consiste à déterminer les propriétés structurales des binaires  $BiX$  ( $X=S, Se$  et  $Te$ ) et des ternaires  $Bi_2Te_2Y$  ( $Y=S$  et  $Se$ ) en utilisant l'approximation GGA-PBEsol dans les trois structures (CsCl, NaCl et Hexagonale) pour les binaires et dans la structure Hexagonale pour les ternaires. Pour la deuxième partie, c'est la détermination des propriétés électroniques des  $BiX$  dans deux formes (NaCl et Hexagonale) et des ternaires dans la forme Hexagonale en utilisant deux approximations GGA-PBEsol et mBJ GGA-PBEsol.

Dans cette étude, on a choisi de travailler dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et on a utilisé la méthode des ondes planes linéairement augmentées et à potentiel total (APW+lo) pour étudier les propriétés structurales et électroniques des cinq composants.

Dans un premier temps, nous nous sommes intéressés aux aspects structuraux où une étude de la stabilité des composés BiS, BiSe, et BiTe dans les trois différentes structures. On a déterminé les paramètres de réseau, le module de compressibilité, et sa dérivée.

Concernant les propriétés structurales, on a trouvé que :

- Dans ce travail, de nouveaux résultats concernant les propriétés structurales étaient obtenus pour le BiS dans la structure CsCl, NaCl et Hexagonale. A cause de l'absence des données expérimentales et théorique il était intéressant de faire une comparaison avec les deux autres binaires BiSe et BiTe. Les paramètres de réseau du BiS étaient comparables avec nos paramètres de réseaux calculés pour BiSe et BiTe.
- De nouveaux résultats étaient obtenus pour BiSe dans la structure CsCl.
- Dans ce travail on a aussi étudié la stabilité des composants binaires et on a obtenu que la structure la plus stable des trois binaires est la structure hexagonale.

- ☛ L'approximation GGA-PBEsol donne des valeurs de paramètres d'équilibre plus ou moins proches à l'expérimentale pour les binaires et les ternaires.
- ☛ Le changement de structure de NaCl à CsCl était observé à une pression de 3.99 GPa et 3.4 GPa pour BiSe et BiTe respectivement. Ce qu'il n'était pas le cas pour le BiS, ce composant a montré un comportement différent, c-à dire que le bismuth de sulfure ne transite jamais de la structure NaCl vers CsCl malgré l'augmentation trop élevée de la pression.
- ☛ Les paramètres structuraux calculés avec la GGA-PBEsol des ternaires sont en bon accord avec les résultats théoriques disponibles. Il n'y a aucune connaissance des résultats rapportés du module de compressibilité des ternaires  $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Y}$  (nos résultats peuvent donc être considérés comme une prédiction).

Pour les propriétés structurales, on a eu :

- ☛ Les structures de bande des binaires  $\text{BiX}$  calculées par GGA-PBEsol et mBJ GGA-PBEsol ont démontrées que les binaires ont un caractère métallique à cause de l'absence gap ( $E_g=0$ ).
- ☛ Les structures de bande calculées par GGA-PBEsol et mBJ GGA-PBEsol des ternaires ont démontrée que les  $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Y}$  ont un caractère semiconducteur à cause de l'existence du gap (un gap direct au point  $\Gamma$ ).
- ☛ Les valeurs de gap calculés par la méthode GGA-PBEsol sont trouvées sous estimées par rapport à les valeurs théorique calculées par la méthode GW. Mais avec l'utilisation de la mBJ GGA-PBEsol les valeurs de gap était modifié et elles étaient en bon accord avec les calculs théorique. Donc la mBJ a corrigé la valeur du gap de ces matériaux.
- ☛ La région qui vient juste au dessous du niveau Fermi de la densité d'état des matériaux (bande de valence BV)  $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Y}$  provient principalement de la contribution des états  $p$  des chalcogénures avec une forte contribution des états  $p$  du bismuth.
- ☛ La deuxième région de la bande de valence des  $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{S}$  qui correspond à l'intervalle d'énergie -10 eV et -3 eV provient de la contribution des états  $s$  et  $p$  de l'atome Bi et les états  $p$  des chalcogénures.
- ☛ La deuxième région de la BV des  $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$  qui correspond à l'intervalle d'énergie -10 eV et -5 eV provient de la contribution des états  $s$  de l'atome Bi et les états  $s$  des

chalcogénures. Ce qui représente un résultat différent du ternaire  $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{S}$ . Cette différence est peut être due à l'existence des états  $d$  dans l'atome Se.

- La bande inférieure de conduction du  $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{S}$  est une faible contribution des états  $s$  de l'atome Bi et X avec une contribution des états  $p$  des atomes Bi et Te.
- Concernant la bande inférieure de conduction du  $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$  est une faible contribution des états  $s$  de l'atome Bi, S, Se et Te respectivement avec une contribution importante des états  $p$  des atomes Bi et X.

En perspective, nous envisageons poursuivre cette investigation en étudiant les propriétés thermiques et optiques de ces matériaux (binaires et ternaires) et même des autres composants ternaires à base de chalcogénures de bismuth.

# *Références*

## Bibliographies

1. Afifi, A.M., W.C. Kelly, and E.J. Essene, *Phase relations among tellurides, sulfides, and oxides; I, Thermochemical data and calculated equilibria*. *Economic Geology*, 1988. **83**(2): p. 377-394.
2. Simon, G., S.E. Kesler, and E.J. Essene, *Phase relations among selenides, tellurides, and oxides; II, Applications to selenide-bearing ore deposits*. *Economic Geology*, 1997. **92**(4): p. 468-484.
3. Hansen, M., K. Anderko, and H. Salzberg, *Constitution of binary alloys*. *Journal of the Electrochemical Society*, 1958. **105**(12): p. 260C-261C.
4. Telkes, M., *The Efficiency of Thermoelectric Generators. I*. *Journal of applied physics*, 1947. **18**(12): p. 1116-1127.
5. Gordyakova, G., G. Kokosh, and S. Sinani, *Thermoelectric Properties of Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>-Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> Solid Solutions*. *Zh. Tekh. Fiz*, 1958. **28**(1): p. 3-17.
6. Dubov, G. and V. Regel, *PHOTO-ELECTRO-OPTIC DYNAMOMETER*. *ZHURNAL TEKHNICHESKOI FIZIKI*, 1955. **25**(14): p. 2542-2544.
7. Semiletov, S., *Electron Diffraction Study of Sublimed Bi-Se and Bi-Te Layers*. *Tr. Inst. Kristallogr., Akad. Nauk SSSR*, 1954. **10**: p. 76-83.
8. Semiletov, S. and Z. Pinsker. *Electronographic investigation of the bismuth-selenium system*. in *Dokl. Akad. Nauk SSSR*. 1955.
9. Stasova, M. and O. Karpinskii, *Layer structures of bismuth tellurides and selenides and antimony tellurides*. *Journal of Structural Chemistry*, 1967. **8**(1): p. 69-72.
10. Antipov, A., E. Rudnyi, and Z.V. Dobrokhotova, *Thermodynamic Evaluation of the Bi-Se System*. *Inorganic materials*, 2001. **37**(2): p. 126-132.
11. Maekawa, T., T. Yokokawa, and K. Niwa, *Enthalpies of mixing in the liquid state IV. Bi+Se and Sb+Se*. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 1972. **4**(6): p. 873-878.
12. Chen, Y.L., et al., *Single Dirac cone topological surface state and unusual thermoelectric property of compounds from a new topological insulator family*. *Physical Review Letters*, 2010. **105**(26): p. 266401.

13. Tang, H., et al., *Two-dimensional transport-induced linear magneto-resistance in topological insulator Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> nanoribbons*. ACS nano, 2011. **5**(9): p. 7510-7516.
14. Neupane, M., et al., *Topological surface states and Dirac point tuning in ternary topological insulators*. Physical Review B, 2012. **85**(23): p. 235406.
15. Gildart, L., J. Kline, and D. Mattox, *Some semiconducting properties of bismuth trisulfide*. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 1961. **18**(4): p. 286-289.
16. Glatz, A.C. and V.F. Meikleham, *The Preparation and Electrical Properties of Bismuth Trisulfide*. Journal of the Electrochemical Society, 1963. **110**(12): p. 1231-1234.
17. Wang, L.-L. and D.D. Johnson, *Ternary tetradymite compounds as topological insulators*. Physical Review B, 2011. **83**(24): p. 241309.
18. Nakajima, S., *The crystal structure of Bi<sub>2</sub>Te<sub>3-*x*</sub>Sex*. JOURNAL OF PHYSICS AND CHEMISTRY OF SOLIDS, 1963. **24**(3): p. 479-485.
19. Wyckoff, R.W.G., *Crystal structures* 1964: Krieger.
20. Chis, V., et al., *Vibrations in binary and ternary topological insulators: First-principles calculations and Raman spectroscopy measurements*. Physical Review B, 2012. **86**(17): p. 174304.
21. Shuaibu, A., et al. *GW quasiparticle energy study of ternary tetradymite Bi<sub>2</sub>Te<sub>2</sub>Se and Bi<sub>2</sub>Te<sub>2</sub>S thin films*. in *AIP Conference Proceedings*. 2015. AIP Publishing.
22. Ma, X., et al., *Geometric structures and electronic properties of the Bi<sub>2</sub>X<sub>2</sub>Y (X, Y= O, S, Se, and Te) ternary compound family: a systematic DFT study*. Journal of Materials Chemistry C, 2018. **6**(48): p. 13241-13249.
23. Born, M. and R. Oppenheimer, *Zur Quantentheorie der Molekeln*. Annalen der Physik, 1927. **389**(20): p. 457-484.
24. Hohenberg, P. and W. Kohn, *Inhomogeneous Electron Gas*. Physical Review, 1964. **136**(3B): p. B864-B871.
25. Kohn, W. and L.J. Sham, *Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects*. Physical Review, 1965. **140**(4A): p. A1133-A1138.
26. Thomas, L.H., *The calculation of atomic fields*. Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society, 1927. **23**(05): p. 542-548.
27. Fermi, E., *Eine statistische Methode zur Bestimmung einiger Eigenschaften des Atoms und ihre Anwendung auf die Theorie des periodischen Systems der Elemente*. Zeitschrift für Physik, 1928. **48**(1-2): p. 73-79.
28. Kohn, W. and L.J. Sham, *Self-consistent equations including exchange and correlation effects*. Physical Review, 1965. **140**(4A): p. A1133.



29. Wigner, E., *On the Interaction of Electrons in Metals*. Physical Review, 1934. **46**(11): p. 1002-1011.
30. Ceperley, D.M. and B.J. Alder, *Ground State of the Electron Gas by a Stochastic Method*. Physical Review Letters, 1980. **45**(7): p. 566-569.
31. Perdew, J.P. and A. Zunger, *Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems*. Physical Review B, 1981. **23**(10): p. 5048-5079.
32. Hedin, L. and B.I. Lundqvist, *Explicit local exchange-correlation potentials*. Journal of Physics C: Solid State Physics, 1971. **4**(14): p. 2064.
33. Perdew, J.P. and Y. Wang, *Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy*. Physical Review B, 1992. **45**(23): p. 13244-13249.
34. Perdew, J.P., et al., *Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation*. Physical Review B, 1992. **46**(11): p. 6671-6687.
35. Perdew, J.P., K. Burke, and M. Ernzerhof, *Generalized Gradient Approximation Made Simple*. Physical Review Letters, 1996. **77**(18): p. 3865-3868.
36. Perdew, J.P. and W. Yue, *Accurate and simple density functional for the electronic exchange energy: Generalized gradient approximation*. Physical Review B, 1986. **33**(12): p. 8800-8802.
37. Perdew, J., *Electronic Structure of Solids' 91 ed P Ziesche and H Eschrig (Berlin: Akademie) Perdew JP, Chevary JA, Vosko SH, Jackson KA, Pederson MR, Singh DJ and Fiolhais C 1992*. Phys. Rev. B, 1991. **46**: p. 6671.
38. Tran, F. and P. Blaha, *Accurate Band Gaps of Semiconductors and Insulators with a Semilocal Exchange-Correlation Potential*. Physical Review Letters, 2009. **102**(22): p. 226401.
39. Becke, A.D. and M.R. Roussel, *Exchange holes in inhomogeneous systems: A coordinate-space model*. Physical Review A, 1989. **39**(8): p. 3761-3767.
40. Slater, J., *Wave functions in a periodic potential*. Physical Review, 1937. **51**(10): p. 846.
41. Andersen, O.K., *Linear methods in band theory*. Physical Review B, 1975. **12**(8): p. 3060-3083.
42. Koelling, D. and G. Arbman, *Use of energy derivative of the radial solution in an augmented plane wave method: application to copper*. Journal of Physics F: Metal Physics, 1975. **5**(11): p. 2041.

43. Takeda, T. and J. Kubler, *Linear augmented plane wave method for self-consistent calculations*. Journal of Physics F: Metal Physics, 1979. **9**(4): p. 661.
44. Singh, D., *Ground-state properties of lanthanum: Treatment of extended-core states*. Physical Review B, 1991. **43**(8): p. 6388-6392.
45. Sjöstedt, E., L. Nordström, and D.J. Singh, *An alternative way of linearizing the augmented plane-wave method*. Solid State Communications, 2000. **114**(1): p. 15-20.
46. Madsen, G.K.H., et al., *Efficient linearization of the augmented plane-wave method*. Physical Review B, 2001. **64**(19): p. 195134.
47. Hamann, D.R., *Semiconductor Charge Densities with Hard-Core and Soft-Core Pseudopotentials*. Physical Review Letters, 1979. **42**(10): p. 662-665.
48. Blaha, P. and K. Schwarz, *Electron densities and chemical bonding in TiC, TiN, and TiO derived from energy band calculations*. International Journal of Quantum Chemistry, 1983. **23**(4): p. 1535-1552.
49. WIEN, A., *Improving the efficiency of FP-LAPW calculations*. M. Petersen, F. Wagner, L. Hufnagel, M. Scheffler, P. Blaha, K. Schwarz.
50. Blaha, P., et al., *An Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties* 2012: Vienna University of Technology, Austria.
51. Becke, A.D. and E.R. Johnson, *A simple effective potential for exchange*, 2006, AIP.
52. Bos, J., et al., *Structures and thermoelectric properties of the infinitely adaptive series  $(Bi_2)_m (Bi_2Te_3)_n$* . Physical Review B, 2007. **75**(19): p. 195203.
53. Kim, B.G., G. Son, and S.-M. Choi, *Control of crystal growth and thermoelectric properties of sputter-deposited BiTe thin films embedded with alumina nanoparticles*. CrystEngComm, 2016. **18**(48): p. 9281-9285.
54. Stasova, M., *X-Ray Investigation of Some Bismuth and Antimony Chalcogenides*. Zh. Strukt. Khim., 1964. **5**(5): p. 793-794.
55. Stasova, M., *X-ray investigation of some bismuth and antimony chalcogenides*. Journal of Structural Chemistry, 1965. **5**(5): p. 731-732.
56. Strunz, H., *Homöotypie  $Bi_2Se_2$ – $Bi_2Se_3$ – $Bi_3Se_4$ – $Bi_4Se_5$  usw. (Platynit, Ikunolit, Laitakarit)*. Neues Jahrb. Mineral. Monatsh, 1963. **1963**: p. 154-157.
57. Gobrecht, H., K.-E. Boeters, and G. Pantzer, *Über Kristallstruktur und elektrische Eigenschaften der Wismutselenide  $Bi_2Se_2$  und  $Bi_2Se_3$* . Zeitschrift für Physik, 1964. **177**(1): p. 68-83.
58. Vogel, R. and W. Massenhausen, *The  $Bi_2S_3$ - $Sb_2S_3$  System*. Z. Metallkd, 1950. **41**: p. 75-80.

59. Lin, J.-C., R. Sharma, and Y. Chang, *The Bi-S (bismuth-sulfur) system*. Journal of Phase Equilibria, 1996. **17**(2): p. 132-139.
60. Harker, D., *The crystal structure of the mineral tetradymite, Bi<sub>2</sub>Te<sub>2</sub>S*. Zeitschrift für Kristallographie-Crystalline Materials, 1934. **89**(1-6): p. 175-181.
61. Sun, J., et al., *Indefinite permittivity and negative refraction in natural material: graphite*. Applied Physics Letters, 2011. **98**(10): p. 101901.
62. Warmbier, R., G.S. Manyali, and A. Quandt, *Surface plasmon polaritons in lossy uniaxial anisotropic materials*. Physical Review B, 2012. **85**(8): p. 085442.
63. Fu, L., C.L. Kane, and E.J. Mele, *Topological insulators in three dimensions*. Physical review letters, 2007. **98**(10): p. 106803.
64. Qi, X.-L. and S.-C. Zhang, *Topological insulators and superconductors*. Reviews of Modern Physics, 2011. **83**(4): p. 1057.
65. Jia, S., et al., *Low-carrier-concentration crystals of the topological insulator Bi<sub>2</sub>Te<sub>2</sub>Se*. Physical Review B, 2011. **84**(23): p. 235206.
66. Barreto, L., et al., *Surface-dominated transport on a bulk topological insulator*. Nano letters, 2014. **14**(7): p. 3755-3760.
67. Miyamoto, K., et al., *Topological surface states with persistent high spin polarization across the Dirac point in Bi<sub>2</sub>Te<sub>2</sub>Se and Bi<sub>2</sub>Se<sub>2</sub>Te*. Physical Review Letters, 2012. **109**(16): p. 166802.
68. Sokolov, O., et al., *Chemical reactions on the Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>-Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> section in the process of crystal growth*. Journal of crystal growth, 2004. **262**(1-4): p. 442-448.
69. Perdew, J.P., et al., *Restoring the Density-Gradient Expansion for Exchange in Solids and Surfaces*. Physical Review Letters, 2008. **100**(13): p. 136406.
70. Perdew, J.P., et al., *Erratum: Restoring the Density-Gradient Expansion for Exchange in Solids and Surfaces [Phys. Rev. Lett. **100**, 136406 (2008)]*. Physical Review Letters, 2009. **102**(3): p. 039902.
71. Yamana, K., K. Kihara, and T. Matsumoto, *Bismuth tellurides: BiTe and Bi<sub>4</sub>Te<sub>3</sub>*. Acta Crystallographica Section B: Structural Crystallography and Crystal Chemistry, 1979. **35**(1): p. 147-149.
72. Shimazaki, H. and T. Ozawa, *Tsumoite, BiTe, new mineral from the Tsumo Mine, Japan*. American Mineralogist, 1978. **63**(11-12): p. 1162-1165.
73. Bolz, R.E., *CRC handbook of tables for applied engineering science* 1973: CRC press.
74. Murnaghan, F.D., *The Compressibility of Media under Extreme Pressures*. Proceedings of the National Academy of Sciences, 1944. **30**(9): p. 244-247.

75. Loa, I., et al., *Atomic ordering in cubic bismuth telluride alloy phases at high pressure*. Physical Review B, 2016. **93**(22): p. 224109.