

République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

UNIVERSITÉ CHADLI BENDJEDID - EL TARF



جامعة الشاذلي بن جديد - الطارف

FACULTÉ DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE  
DÉPARTEMENT DE PHYSIQUE

# MÉMOIRE DE MASTER

DOMAINE: SCIENCE DE LA MATIÈRE

FILIÈRE: Physique

OPTION: Physique des Matériaux

## Thème

**Étude des Propriétés Physiques des Composés Binaires  
SiBi et LaBi en Utilisant le Simulateur Wien2K**

**Présenté par:**

M<sup>elle</sup>. BOUNASRI Nardjes

**Dirigé par:**

Dr. KHELIFATI Fatima Zohra

## Jury de soutenance:

Dr. FOUGHALI Toufik	Président	Pr	Université - El Tarf
Dr. KHELIFATI Fatima Zohra	Rapporteur	MCB	Université -El Tarf
M <sup>elle</sup> . CHAREF Ines	Co-rapporteur	DOC	Université -El Tarf
Dr. ROUAG Ahlem	Examinatrice	MCB	Université -El Tarf

Année Universitaire: 2024/2025

# *Remerciement*

Un très grand merci à mon dieu **ALLAH** qui est toujours présent avec moi dans les moments faciles et difficiles de la vie, et ma donnée la volonté, la santé, la force et la patience pour l'accomplissement de ce travail.

Par ces quelques lignes, je tiens à remercier toutes les personnes qui ont participé de près et de loin au bon déroulement de cette mémoire, en espérant avoir oublié personne. Je tiens avant tout à remercier du fond du cœur Madame **KHELIFATI Fatima Zohra**, Maître de Conférences à l'université de TARF, pour m'avoir proposée le thème de master et pour m'avoir dirigée ce mémoire. Je voudrais également la remercier pour ses conseils, la pleine confiance, le temps et la patience qu'elle m'a accordée. Il est impossible de résumer ici toutes les raisons de mes remerciements, mais je voudrais souligner, l'excellence des conditions de travail et mon admiration pour ses qualités humaines.

Du fond du cœur, je tiens à exprimer ma profonde gratitude à la doctorante **CHAREF Inès**, qui n'a jamais hésité à m'offrir son temps et ses efforts. Tu as été un véritable soutien tout au long de l'élaboration de ce mémoire, et ton dévouement ainsi que ta sincérité ont grandement contribué à l'aboutissement de ce travail. Merci infiniment.

Je tiens à remercier vivement monsieur **FOUGHALI Toufik**, Maître de Conférences à l'université de TARF, qui m'a fait l'honneur de présider ce jury, qu'il trouve ici l'expression de mon profond respect.

Mes remerciements s'adressent également à madame **ROUAG Ahlem**, Maître de Conférences à l'université de TARF, pour avoir accepté de faire partie du jury de ce mémoire. Enfin, je voudrais remercier ma famille et surtout **MES PARENTS** pour leur soutien moral et financier durant ces années d'étude. Que ce travail rend hommage à leur dévouement et à leur affection.



# Dédicace

*Par la grâce d'Allah, et avec le courage et la patience qu'Il m'a accordés tout au long de ces années d'études, j'ai pu, aujourd'hui, voir l'aboutissement de mes efforts à travers ce modeste mémoire.*

*Je dédie ce travail*

*À l'âme de ma chère mère,*

*ce succès est le prolongement de tes sacrifices et de l'amour que tu as enraciné dans mon cœur depuis l'enfance.*

*Malgré ton départ, la chaleur de ton souvenir continue d'éclairer mon chemin et de me donner la force d'avancer. Qu'Allah te fasse miséricorde*

*À mon cher père,*

*qui s'est sacrifié sans relâche pour me voir réussir et s'épanouir. Merci pour ton soutien, ta patience et ton amour inconditionnel.*

*À mes sœurs, Imen et Linda,*

*vous avez toujours été mon pilier, mes complices, mes repères. Merci pour votre tendresse et votre présence à chaque étape.*

*À mes frères, Ibrahim et Ismaïl,*

*merci pour vos encouragements constants et votre bienveillance.*

*Et à la petite fleur de la famille, Mesk Ilef,*

*ton sourire a illuminé mes journées les plus fatiguées.*

*Tu es une source de joie et de motivation.*

*A toutes mes amies et spécialement mes amies la plus chère.*

## *Résumé*

Dans cette étude théorique, nous avons exploré les propriétés structurales et électroniques des composés BiX (X = Si, La) en utilisant la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW), basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) telle qu'implémentée dans le code Wien2k. L'approximation du gradient généralisé (GGA) a été appliquée pour traiter le terme d'échange-corrélation (XC) dans l'analyse des propriétés structurales et optiques.

Les paramètres structuraux, notamment le paramètre de maille et le module de compressibilité, montrent une bonne concordance avec les données théoriques et expérimentales disponibles. L'étude de la structure de bande et des densités d'états (DOS) révèle que les composés LaBi et SiBi possèdent un gap d'énergie indirect de type  $\Gamma \rightarrow X$ .

Par ailleurs, l'introduction du potentiel modifié de Becke-Johnson (mBJ) en tant que correction du terme d'échange-corrélation a permis d'obtenir des valeurs de gap plus proches des résultats expérimentaux, témoignant d'une amélioration notable par rapport aux approximations WC-GGA.

Les résultats obtenus pour les fonctions diélectriques, l'indice de réfraction, le coefficient d'absorption et la réflectivité sont proches aux données expérimentales.

**Mots clés:** DFT, GGA, mBJ, FP-LAPW, Wien2K.

## *Abstract*

In This work, we have conducted a theoretical study using the full-potential linearized augmented plane wave (FP-LAPW) method, based on density functional theory (DFT) as implemented in the WIEN2k software, to investigate the structural and electronic properties of BiX (X = La, Si) compounds. The generalized gradient approximation (GGA) was employed for the exchange-correlation (XC) potential in the study of both structural and optical properties.

The structural parameters, such as the lattice constant and bulk modulus, show good agreement with available theoretical and experimental data. The calculated band structures and density of states (DOS) reveal that LaBi and SiBi are indirect band gap semiconductors, with the gap occurring between the  $\Gamma$  and X points.

Furthermore, the use of the modified Becke–Johnson (mBJ) potential as a correction to the exchange-correlation term provided band gap values that are in better agreement with experimental results, demonstrating a clear improvement over previous theoretical studies.

The calculated optical properties, including the dielectric function, refractive index, absorption coefficient, and reflectivity, also show good consistency with the experimental observations.

**Key Words:** DFT, GGA, mBJ, FP-LAPW, Wien2K.

## ملخص

في هذا العمل، أجرينا دراسة نظرية للمركبين SiBi وLaBi باستخدام طريقة FP-LAPW المعتمدة على نظرية دالة الكثافة (DFT) ضمن برنامج Wien2k. تم استخدام تقريب GGA لحساب تأثيرات التبادل والارتباط بهدف تحليل الخواص البنيوية والبصرية.

أظهرت النتائج توافقاً جيداً مع البيانات التجريبية من حيث ثابت الشبكة ومعامل الانضغاط. كما أظهرت الدراسة أن المركبين يمتلكان فجوة طاقة غير مباشرة من نوع ( $\Gamma \rightarrow X$ ). أدى استخدام جهد Becke-Johnson المعدل (mBJ) إلى تحسين ملحوظ في قيم فجوة الطاقة مقارنة بالتقريبات الأخرى (WC-GGA).

كما أظهرت الحسابات البصرية، مثل الدالة العازلة، ومعامل الانكسار، والامتصاص، والانعكاسية، تطابقاً جيداً مع النتائج التجريبية، مما يدل على دقة المنهج المستخدم.

كلمات مفتاحية: DFT, GGA, mBJ, FP-LAPW, Wien2K.

# ***SOMMAIRE***

<b>INTRODUCTION GENERALE</b>	<b>02-03</b>
------------------------------	--------------

## **CHAPITRE I: Présentation des Matériaux Etudies**

<b>I-1</b> Introduction	<b>05</b>
<b>I-2.</b> Alliage	<b>06</b>
<b>I-2-a.</b> Définition d'un Alliage	<b>06</b>
<b>I-2-b.</b> Classification des alliages	<b>06</b>
<b>I-3.</b> Caractéristiques des composés SiBi LaBi	<b>07</b>
<b>I-3-1.</b> Caractéristique de chaque élément	<b>07</b>
<b>I-4-.</b> Configuration électronique des composés	<b>09</b>
<b>I-5-</b> La structure de type NaCl	<b>10</b>
<b>I-6-</b> Première zone de Brillouin	<b>11</b>
<b>I-6-1.</b> Les points de haute symétrie	<b>11</b>
<b>I-6-2.</b> Les lignes de haute symétrie	
<b>I-7.</b> CONCLUSION	<b>12</b>
Référence bibliographique	<b>13</b>

## **CHAPITRE II: NOTIONS THEORIQUES ET METHODES DE CALCUL**

<b>II-1.</b> Introduction	<b>14</b>
<b>II-2.</b> Equation de Schrödinger	<b>15</b>
<b>II-3.</b> Approximations Fondamentales	<b>16</b>
<b>II-3-1.</b> Approximation de Born-Oppenheimer	<b>16</b>
<b>II-3-2.</b> Approximations Hartree et Hartree-Fock	<b>17</b>
<b>II-3-3.</b> Théorie de la Fonctionnelle de La Densité (DFT)	<b>18</b>
<b>II.3.3.1.</b> Positionnement du problème :	<b>18</b>
<b>II.3.3.2.</b> Théorèmes de Hohenberg et Kohn	<b>18</b>

<b>II-3-3-3.</b> Approche de Kohn et Sham	<b>19</b>
<b>II.3.2.4:</b> Fonctionnelle d'échange et de corrélation	<b>20</b>
<b>a-</b> Approximation de la densité locale(LDA)	<b>21</b>
<b>b.</b> Approximation du gradient généralisé GGA	<b>21</b>
<b>II.3.2.5.</b> Résolution des équations de Kohn et Sham	<b>22</b>
<b>II-4.</b> Méthode des ondes planes augmentées et linéarisées (FP-LAPW)	<b>23</b>
<b>II.4.1.</b> Introduction	<b>23</b>
<b>II.4.2.</b> Méthode des ondes planes augmentées et linéarisées (FP-LAPW)	<b>24</b>
<b>II.4.2.1.</b> Méthode des ondes augmentées(APW)	<b>24</b>
<b>II.4.2.2.</b> Principe de la méthode LAPW	<b>26</b>
<b>II.4.3.</b> Rôles des énergies de linéarisation ( $E_l$ )	<b>27</b>
<b>II.4.4.</b> Développement en orbitales locales	<b>28</b>
<b>II.4.4.1.</b> Méthode LAPW+L <sub>o</sub>	<b>28</b>
<b>II.4.4.2.</b> Méthode APW+l <sub>o</sub>	<b>28</b>
<b>II.4.5.</b> Concept de la méthode FP-LAPW	<b>29</b>
<b>II.5.</b> Code Wien2k	<b>30</b>
<b>II.6.</b> Conclusion	<b>34</b>
Référence bibliographique	<b>35-36</b>

## **CHAPITRE III: RESULTATS ET DISCUSSIONS**

<b>III-1.</b> Introduction	<b>37</b>
<b>III-2.</b> Détails de calcul	<b>38</b>
<b>III-3.</b> Résultats et discussions	<b>38</b>
<b>III-3-1.</b> Propriétés structurales	<b>38</b>
<b>III-3-2.</b> Propriétés électroniques	<b>40</b>
<b>III-3-2-a.</b> Structure de bande et gap énergétique	<b>40</b>

<b>III-3-2-b.</b> Densité d'états	<b>42</b>
<b>III-3-3.</b> Propriétés optiques	<b>46</b>
<b>III-4.</b> Conclusion	
Références bibliographiques	<b>55-56</b>
Conclusion générale	<b>57</b>

**LISTE DES TABLEAUX**

<i>Tableau</i>	<i>Titre</i>	<i>Page</i>
<i>Chapitre I</i>		
<b>Tableau I.1</b>	Caractéristique de chaque élément.	<b>7</b>
<b>Tableau I.2</b>	Portions choisies du tableau périodique.	<b>9</b>
<b>Tableau I.3</b>	Le nombre atomique et la configuration électronique des éléments étudiés.	<b>9</b>
<b>Tableau I.4</b>	Paramètre de maille cubique.	<b>10</b>
<i>Chapitre III</i>		
<b>Tableau III.1</b>	Le paramètre du réseau en (Å) et le module de compressibilité ( $B_0$ ) en (GPa) calculés dans les structures NaCl, pour les composés binaires LaBi et SiBi comparés à d'autres données expérimentales et théoriques.	<b>40</b>
<b>Tableau III.2</b>	Valeurs des différentes bandes d'énergies interdites indirectes des composés LaBi, SiBi (en eV) avec les différentes approximations (WC-GGA), (EV-GGA) et mBJ, comparés à d'autres valeurs théoriques.	<b>42</b>
<b>Tableau III.3</b>	La fonction diélectrique statique $\epsilon_1(0)$ et l'indice de réfraction statique $n(0)$ calculés pour les composés binaires LaBi et SiBi.	<b>51</b>

## LISTE DES FIGURES

<i>Figure</i>	<i>Titre</i>	<i>Page</i>
<b><i>Chapitre I</i></b>		
<b>Figure I.1</b>	Bloc de Bismuth	<b>8</b>
<b>Figure I.2</b>	Bloc Lanthanum	<b>8</b>
<b>Figure I.3</b>	Bloc Silisum	<b>9</b>
<b>Figure I.4</b>	Réseau cristallin NaCl et ses différentes projections	<b>9</b>
<b><i>Chapitre II</i></b>		
<b>Figure II.1</b>	Diagramme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)	<b>23</b>
<b>Figure II.2</b>	Représentation de potentiel Muffin-Tin «MT ».	<b>25</b>
<b>Figure II.3</b>	Le code Wien2k.	<b>32</b>
<b><i>Chapitre III</i></b>		
<b>Figure III.1</b>	Variation de l'énergie totale en fonction du volume des composés binaires SiBi et LaBi en utilisant l'approximation WC-GGA	<b>39</b>
<b>Figure III.2</b>	Structure de la bande des composés binaires SiBi , LaBi en utilisant l'approximation mBJ	<b>41</b>
<b>Figure III.3</b>	Densité d'état (Dos) partielle des composés SiBi et LaBi en utilisant l'approximation WC-GGA.	<b>45</b>
<b>Figure III.4</b>	Variation de la partie imaginaire $\varepsilon_2(\omega)$ de la fonction diélectrique en fonction d'énergie des composés binaires SiBiet.LaBi	<b>49</b>
<b>Figure III.5</b>	Variation de la partie réelle de la fonction diélectrique en fonction de l'énergie pour les composés binaires SiBi et LaBi	<b>49</b>
<b>Figure III.6</b>	Variation de l'indice de réfraction en fonction de l'énergie pour les composés binaires SiBi, LaBi.	<b>50</b>
<b>Figure III.7</b>	Variation de la réflectivité en fonction de l'énergie pour les composés binaires LaBi et SiBi.	<b>52</b>

## Listes des Figures

---

<b>Figure III.8</b>	Variation du coefficient d'absorption en fonction de l'énergie pour les composés binaires LaBi et SiBi	<b>53</b>
<b>Figure III.9</b>	Variation du coefficient d'énergie perdue en fonction de l'énergie pour les composés binaires LaBi et SiBi	<b>54</b>

## *Abréviations*

<b>°C</b>	Degré Celsius
<b>G</b>	Gramme
<b>cm<sup>3</sup></b>	Centimètre cube
<b>Pa</b>	Pascale
<b>Ev</b>	Électron volt
<b>Å</b>	Angstrom
<b>GHZ</b>	Giga- Hertz
<b>Gpa</b>	Giga-Pascale
<b>La</b>	Lanthanum
<b>Bi</b>	Bismuth
<b>Si</b>	Silicum
<b>LaBi</b>	Lanthanum bismuthure
<b>SiBi</b>	Silicum bismuthur
<b>NaCl</b>	Chlorure de sodium
<b>Cfc</b>	Cubique à face centré
<b><math>E_f</math></b>	Energie de fermi
<b><math>E_v</math></b>	Energie de valence
<b><math>E_c</math></b>	Energie de conduction
<b>BV</b>	Bande de valence
<b>BC</b>	Bande de conduction
<b>PDOS</b>	Densité d'états partielle
<b>TDOS</b>	Densité d'états totale
<b>DFT</b>	Théorie de la fonctionnelle de la densité
<b>LDA</b>	Approximation de la densité locale
<b>GGA</b>	Approximation du Gradient Généralisé
<b>WC-GGA</b>	Approximation du Gradient Généralisé paramétrée par Wu et Cohen
<b>EV-GGA</b>	Approximation du Gradient Généralisé développée par Engel et Vosko
<b>MBJ</b>	Approximation proposée par Becke et Johnson
<b>FP LAPW</b>	Méthode des ondes planes augmentées et linéarisées

# *Introduction*

### *Introduction générale*

La recherche de matériaux possédant des propriétés chimiques ou physiques bien définies est aujourd'hui un enjeu essentiel pour l'industrie, quels que soient les domaines concernés (énergie, microélectronique, etc.) [1]. Le développement de matériaux innovants, comme les composites légers et résistants, les alliages spéciaux, les semi-conducteurs ou les cristaux liquides, est au cœur de la recherche scientifique et des technologies modernes

La compréhension des propriétés structurales et électroniques des métaux, alliages et semi-conducteurs repose sur des interprétations cohérentes d'expériences variées, la cohérence de ces interprétations se fonde en dernier ressort sur une représentation correcte de la structure électronique de ces matériaux, dont le cadre général est fourni par la théorie des bandes.

La simulation numérique constitue aujourd'hui le cadre idéal pour l'étude des matériaux, représentant un outil stratégique majeur pour la recherche scientifique. Elle permet d'explorer les propriétés des systèmes sans recourir nécessairement à des expériences préalables. Grâce aux avancées des méthodes issues des lois fondamentales de la mécanique quantique — notamment les approches *ab initio* — il est désormais possible de caractériser avec une grande précision les propriétés structurales et électroniques de systèmes complexes. Parmi ces méthodes, la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), formulée par Hohenberg et Kohn [2], puis développée par Kohn et Sham [3], occupe une place centrale.

Notre travail s'inscrit dans le cadre de l'étude des composés métallique III-V de type AX (A: Si, La; X: Bi

Ces méthodes sont adaptées aux différents types de problèmes rencontrés et permettent d'explorer et de modéliser avec précisions plusieurs propriétés physico-chimiques de la matière.

#### **Notre mémoire s'articule en trois chapitres :**

La première partie est consacrée à la présentation des matériaux étudiés, en l'occurrence les composés SiBi et LaBi, en mettant en évidence leur structure et leur importance scientifique.

Ensuite, nous abordons les principes de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), utilisés dans notre étude pour résoudre l'équation de Schrödinger. Ce chapitre décrit également les méthodes d'approximation adoptées et le code de simulation Wien2k utilisé pour les calculs.

## *Introduction générale*

---

Enfin, nous présentons les résultats obtenus pour les composés SiBi et LaBi, en analysant leurs propriétés électroniques et structurales à partir des calculs effectués.

## *Références bibliographique*

- [1]S. Abe, M. Kuwabara, H. Kan, K. Masumoto, Physics Procedia 3, 1367 (2010).
- [2]P. Blaha, K. Schwarz, G. Madsen, D. Kvasnicka, and J. Luitz, an Augmented Plane Wave plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties: Vienna University of Technology, Austria, (2012).
- [3]J.L. Corkill, M.L. Cohen, Structural, bonding, and electronic properties of IIA-IV anti fluorite compounds, Phys. Rev. B 48, 17138, (1993).



*Chapitre I*  
*Présentation des Matériaux Etudies*

**I-1. Introduction**

Les alliages métalliques jouent un rôle essentiel dans l'ingénierie moderne grâce à leur capacité à combiner les propriétés de différents éléments pour améliorer la résistance mécanique, la dureté, la résistance à la corrosion et la légèreté. Par exemple, les alliages à base de titane sont largement utilisés dans les secteurs aéronautique, biomédical et automobile en raison de leur excellent rapport résistance/poids et de leur biocompatibilité [1].

Dans ce chapitre, nous allons présenter les composés binaires étudiés dans ce travail, à savoir SiBi et LaBi.

## **I-2. Alliage**

### **I-2-a. Définition d'un alliage**

Le terme *alliage* désigne la combinaison d'un élément chimique avec un ou plusieurs autres éléments. Grâce aux avancées rapides des techniques de croissance cristalline, il est désormais possible de synthétiser une grande variété d'alliages binaires, ternaires, voire quaternaires. Ces matériaux sont largement exploités dans des domaines tels que l'optoélectronique et la microélectronique, en raison de leur capacité à moduler la largeur du gap énergétique ainsi que d'autres propriétés physiques, ce qui permet d'optimiser leurs performances et d'élargir leurs champs d'application [2].

### **I-2-b. Classification des alliages**

Une classification importante des alliages repose sur leur comportement physique et leur structure cristalline :

✓ *Les alliages à solution solide*

Dans lesquels les éléments se dissolvent mutuellement, formant une phase homogène unique. Ces alliages présentent une structure cristalline uniforme, sans séparation de phases distinctes [3].

✓ *Les alliages intermétalliques*

Caractérisés par une structure ordonnée spécifique, souvent différente de celle des éléments purs, ce qui leur confère des propriétés physiques particulières, souvent plus complexes [4].

✓ *Les alliages à mémoire de forme :*

Capables de retrouver leur forme initiale après déformation [5].

✓ *Les alliages magnétiques :*

Qui possèdent des propriétés magnétiques exploitées en technologie [6].

✓ *Les alliages supraconducteurs :*

Présentant une conductivité électrique sans résistance à basse température [7].

### I-3. Caractéristiques des composées LaBi et Si Bi

#### I-3-1. Caractéristiques de chaque élément :

<u>Caractéristiques</u>	<u>Silicium</u>	<u>Lanthane</u>	<u>Bismuth</u>
<u>Symbole</u>	<u>Si</u>	<u>La</u>	<u>Bi</u>
<i>Classification</i>	Métalloïde	Métal	Métal
<i>Numéro atomique</i>	14	57	83
<i>Période</i>	3	6	6
<i>Configuration électronique</i>	[Ne] 3s <sup>2</sup> 3p <sup>2</sup>	[Xe] 5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe] 4f <sup>1</sup> 5d <sup>10</sup> 6s <sup>2</sup> 6p <sup>3</sup>
<i>Conductivité électrique</i>	1*10 <sup>3</sup> (S/m)	1,63×10 <sup>6</sup> (S/m)	7.7* 10 <sup>6</sup> (S/m)
<i>Masse atomique relative</i>	28,09 u	138,91 u	208.9804
<i>Température de fusion</i>	1414 °C	920°C	271.3°C
<i>Température d'ébullition</i>	3265 °C	3464°C	156 °C
<i>Etat de la matière (20°C; 1013.25 hpa)</i>	Solide	Solide	Solide
<i>Densité (20°C)</i>	2,33 g/cm <sup>3</sup>	6,15 g/cm <sup>3</sup> .	9.8 g /cm <sup>3</sup>
<i>Structure cristalline</i>	Cubique à faces centrées (CFC)	cubique centrée.	Rhomboédrique
<i>Rayon atomique</i>	111 pm	187 (pm)	154.5 pm
<i>Energie d'ionisation</i>	8,15 eV	5,58 eV	7.2855eV
<i>Fraction de masse dans la géosphère</i>	27,7 %	3,4 × 10 <sup>-3</sup> %	2*10 <sup>-5</sup> %
<i>Niveaux d'oxydation</i>	4 ,2,-4	3, 2 ,1	3, 5
<i>Résistivité</i>	2,3 × 10 <sup>3</sup> Ω·m	6,15 × 10 <sup>-7</sup> Ω·m	3, 5
<i>Conductivité électrique</i>	1*10 <sup>3</sup> (S/m)	1,63×10 <sup>6</sup> S/m	7.7*10 <sup>6</sup> (S/m)

**Tableau I.1: Caractéristiques de chaque élément.**



*Figure I. 1. Bloc de Bi*



*Figure I.2. Bloc La*



*FigureI .3. Bloc Si*

#### I.4. Configuration électronique des composés binaires

Dans ce travail, notre étude est basée sur les composés métallique du type III-V dans la structure la plus stable, qui est la structure du chlorure de sodium (NaCl) pour les binaires SiBi,LaBi. Ils sont formés des éléments des colonnes, III B(La) et V A(Bi) (Si),du tableau périodique de *Mendeleïev*, comme il est montré dans le tableau suivant (tableau I.2):

IA-B	IIA-B	<i>IIIB</i>	IVA	<i>VA</i>	VIA	VIIA
<i>Li</i> <sup>3</sup>	<i>Be</i> <sup>4</sup>	<i>B</i> <sup>5</sup>	<i>C</i> <sup>6</sup>	<i>N</i> <sup>7</sup>	<i>O</i> <sup>8</sup>	<i>F</i> <sup>9</sup>
<i>Na</i> <sup>11</sup>	<i>Mg</i> <sup>12</sup>	<i>Al</i> <sup>13</sup>	<i>Si</i> <sup>14</sup>	<i>Si</i> <sup>14</sup>	<i>S</i> <sup>16</sup>	<i>Cl</i> <sup>17</sup>
<i>Cu</i> <sup>29</sup>	<i>Ca</i> <sup>20</sup>	<i>Ga</i> <sup>31</sup>	<i>Ge</i> <sup>32</sup>	<i>As</i> <sup>33</sup>	<i>Se</i> <sup>34</sup>	<i>Br</i> <sup>35</sup>
<i>Ag</i> <sup>47</sup>	<i>Zn</i> <sup>30</sup>	<i>In</i> <sup>49</sup>	<i>Sn</i> <sup>50</sup>	<i>Sb</i> <sup>51</sup>	<i>Te</i> <sup>52</sup>	<i>I</i> <sup>53</sup>
<i>Au</i> <sup>79</sup>	<i>Cd</i> <sup>48</sup>	<i>T</i> <sup>81</sup>	<i>Pb</i> <sup>82</sup>	<i>Sb</i> <sup>51</sup>	<i>Po</i> <sup>84</sup>	<i>At</i> <sup>85</sup>
	<i>Hg</i> <sup>80</sup>	<i>La</i> <sup>57</sup>		<i>Bi</i> <sup>83</sup>		

*Tableau I.2: Portions choisies du tableau périodique.*

La configuration électronique ainsi que le numéro atomique des atomes constituants des composés étudiés sont rassemblés dans le tableau (I.3):

Elément	Nombre atomique (z)	Configuration électronique
Si	14	[Ne] 3s <sup>2</sup> 3p <sup>2</sup>
La	57	[Ar] 5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup>
Bi	83	[Xe] 4f <sup>14</sup> 5d <sup>10</sup> 6s <sup>2</sup> 6p <sup>3</sup>

*Tableau I.3: Nombre atomique et la configuration électronique des éléments étudiés*

Ces configurations électroniques montrent le remplissage des couches externes des atomes. Par exemple, le silicium (Si) a quatre électrons de valence sur les orbitales 3s et 3p, ce qui lui permet de former jusqu'à quatre liaisons covalentes. Le lanthane (La) présente un électron dans la sous-couche 5d et deux dans la 6s, ce qui influence sa réactivité et sa capacité à former des composés. Le bismuth (Bi) possède une configuration plus complexe avec des électrons dans les couches 6s et 6p, ce qui lui confère des propriétés chimiques particulières.

### I-5-La structure de type NaCl

La structure de type NaCl (chlorure de sodium) est formée de deux sous-réseaux cubiques à faces centrées, l'un occupé par les atomes de La et l'autre par ceux de Bi, décalés l'un par rapport à l'autre d'un vecteur  $\vec{a}/2$

Dans cette structure, chaque ion est entouré de six ions voisins de type opposé.

La maille contient 4 motifs et le groupe d'espace dans la notation d'Hermann-Mauguin est  $Fm\bar{3}m$  indexé par le numéro 225. [8]

Les positions de ces atomes sont:

Bi: (0, 0, 0), X: (0.5, 0.5, 0.5).

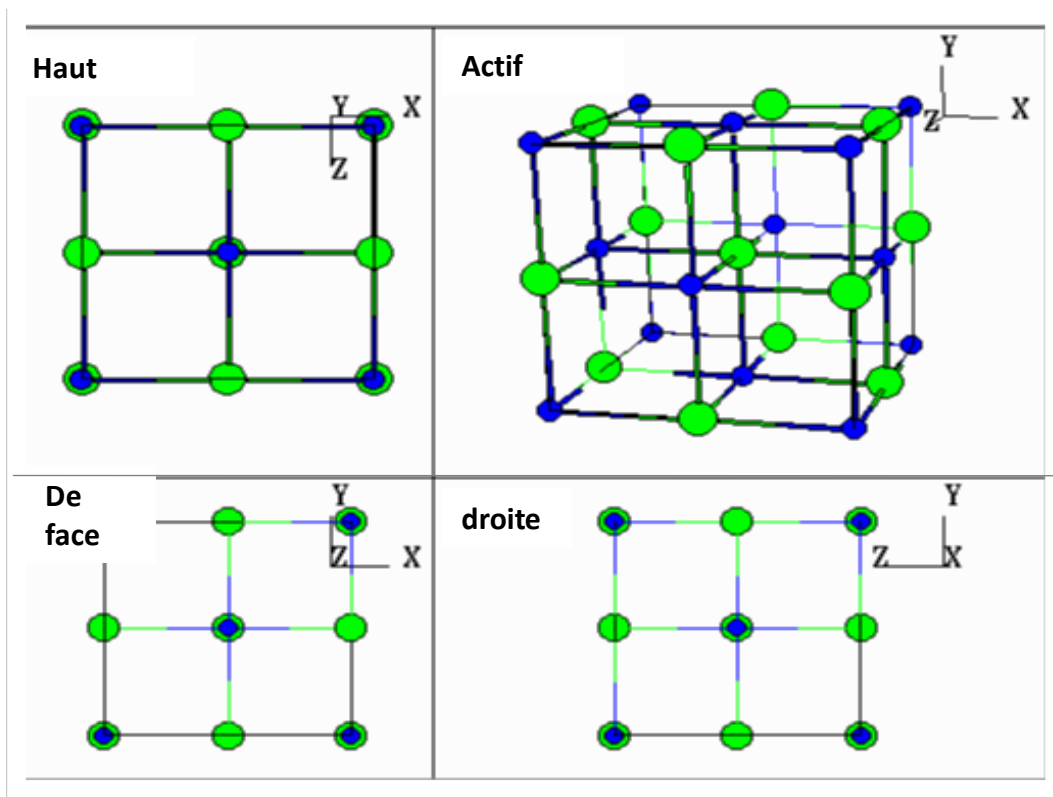


Figure I.4: Réseau cristallin NaCl et ses différentes projections [9].

Le (Tableau I.4) présente une résumées des valeurs du paramètre de maille  $a$  utilisés pour chacun des matériaux étudiés

Composé	Paramètre de maille $a(A^\circ)$
SiBi	4.160[2]
LaBi	6.534[3]

Tableau I.4: Paramètre de la maille cubique

### **I-6. Premier zone de Brillouin**

La zone de Brillouin est une cellule unitaire primitive (*la maille de Wigner Seitz*) [4]. La première zone de Brillouin joue un rôle essentiel dans l'étude des propriétés physiques des cristaux, en particulier pour les semi-conducteurs [5]. Elle correspond au plus petit volume délimité par les plans médiateurs des vecteurs du réseau réciproque, tracés à partir de l'origine. Pour les structures Zinc-Blende et NaCl, cette zone adopte la forme d'un octaèdre tronqué (figure I.5). Cet espace réduit du réseau réciproque est caractérisé par des points de haute symétrie

#### **I-6-1. Points de haute symétrie**

**Γ**: ce point est le centre de la première zone de Brillouin avec les coordonnées  $k_{\Gamma} = (0,0,0)$ ,

**X**: ce point est le centre d'une face carrée de l'octaèdre qui appartient à l'un des axes;

$k_x$ ,  $k_y$  ou  $k_z$  avec l'une des faces carrées, nous avons donc:

$$k_x = \frac{2\pi}{a}(\pm 1,0,0), \quad k_y = \frac{2\pi}{a}(0,\pm 1,0), \quad k_z = \frac{2\pi}{a}(0,0,\pm 1)$$

**L**: ce point est le centre d'une face hexagonale de l'octaèdre dont les coordonnées sont:

$$k_l = \frac{2\pi}{a}(1,1,1)$$

**W**: ce point se trouve sur l'un des sommets des faces carrées; Les coordonnées sont:

$$k_w = \frac{2\pi}{a}\left(0, \frac{1}{2}, 1\right)$$

**Z**: ce point est situé sur la ligne qui joint le centre d'une face carrée à l'un des coins de l'octaèdre avec les coordonnées:

$$k_z = \frac{2\pi}{a}\left(1, \frac{1}{2}, 1\right)$$

#### **I-6-2. Lignes de haute symétrie**

**Δ**: cette ligne représente la direction  $\langle 100 \rangle$ . Elle relie le centre  $\Gamma$  au point X.

**Λ**: cette ligne est la direction  $\langle 100 \rangle$ . Elle relie le centre de la zone ( $\Gamma$ ) au centre d'une face hexagonale qui est le point L de l'octaèdre.

**Σ**: C'est un point appartenant ou plan de symétrie  $k_x=k_y$  ou  $k_y=k_z$  ou  $k_x=k_z$

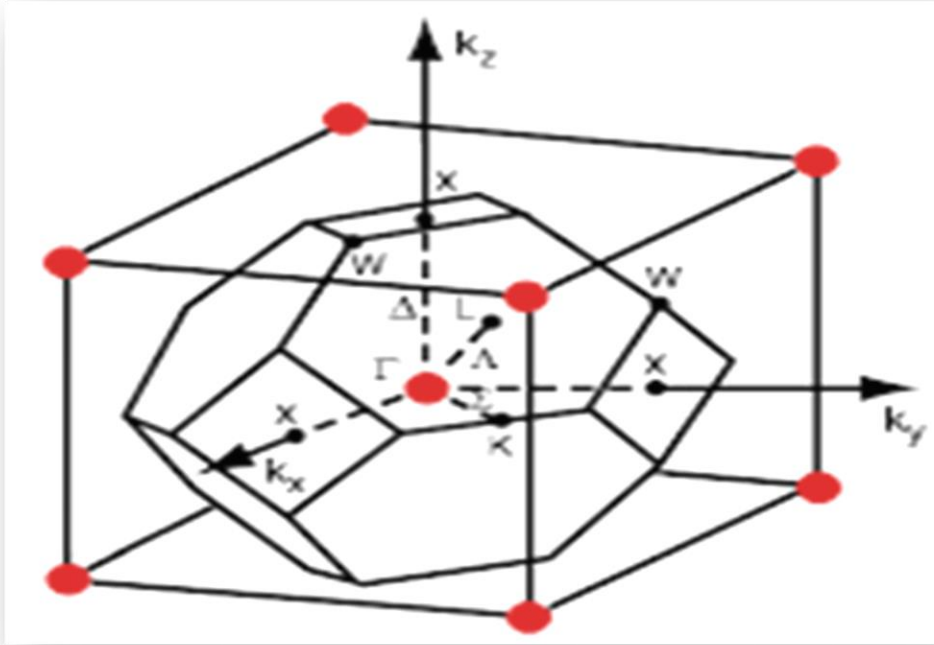


Figure I.5: Zone de Brillouin (zinc-blende NaCl) [6].

### I-7. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté les composés binaires SiBi et LaBi en mettant en évidence leurs caractéristiques fondamentales, notamment la nature des éléments qui les constituent, leur structure cristalline de type NaCl. Ces composés appartiennent à la famille des alliages métalliques et se distinguent par leur comportement spécifique au sein de la première zone de Brillouin. Leur originalité réside dans la combinaison unique de propriétés métalliques.

## *Références bibliographiques*

- [1] L.S. Cain, J. Phys. Chem. Solids 38, 73 (1977).
- [2] Band-gap engineering (2025). In Wikipedia.de [https://fr.wikipedia.org/wiki/Band-gap\\_engineering](https://fr.wikipedia.org/wiki/Band-gap_engineering)
- [3]. Zhang, Z., Li, Y., & Liu, X. (2022). Investigation of massive interstitial solid solution (MISS) alloys: structure and properties. *Materials Science & Engineering A*, 825, 141987.
- [4]. Smith, J. A., & Jones, P. R. (2021). A critical review on the properties of intermetallic compounds and their applications. *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, 46, 293–322.
- [5]. Kneissl, A. C., Mehrabi, K., Bruncko, M., McKay, B. J., & Uhlenhaut, D. (2009). Characterization and properties of NiTi(W) and CuAlNi shape memory alloys. *International Journal of Materials Research*, 100, 1038–1045.
- [6]. Acierno, A., Toman, J., Kimes, K., Mostafaei, A., & Boin, M. (2020). Grain growth, porosity, and hardness changes in sintered and annealed binder-jet 3D printed Ni–Mn–Ga magnetic shape memory alloys. *Microscopy and Microanalysis*, 26(4), 765–774.
- [7]. Xu, X., Li, H., & Wu, J. (2017). A review and prospects for Nb<sub>3</sub>Sn superconductor development. *arXiv preprint arXiv:1706.10253*.
- [8] Benjdid, I. (2020). *Étude des propriétés physique des composées binaires à mémoire de forme* (Mémoire de master, Université de eltaref ).
- [9] .Benamrani Ammar, Thèse de doctorat « Propriétés structurales, opto-électroniques, élastique et dynamiques des Semi-conducteurs type II-VI ». Université Ferhat Abbas Setif, Algerie (2012).
- [10] Davidov D, Bucher E, Rupp L W, Longinotti D and Rettori C 1974 Phys. Rev. B 9 2879
- [11] X. Wang, G. Deng, W. Yu, B. Wang, X. Li, Y. Liu, et al., Eur. Phys. J. Plus 134, 287 (2019).
- [12] G.S. Nunes, P.B. Allen, Phys. Rev. 57; 5098(1997).
- [13] K.F. Loje, D.E. Schuele, J. Phys. Chem. Solids 31, 2051 (1970).
- [14] C. Kittel. Introduction to solid state physics, Dunode (1972).

# *Notions théoriques et méthode de calculs*

## **II.1. Introduction**

Les sciences physiques des matériaux et de la matière condensée sont étroitement liées à la Compréhension et à l'utilisation des systèmes électroniques et noyaux en interaction.

En théorie, toutes les propriétés des matériaux peuvent être reconstituées si des outils de calcul efficaces sont disponibles pour la résolution de ce problème mécanique quantitatif ; en fait, la connaissance des propriétés électroniques permet d'acquérir des informations sur les caractéristiques structurales, électroniques, mécaniques , thermiques, vibrationnelles et optiques ; cependant, les électrons et les noyaux qui composent les matériaux constituent un système à corps multiples en interactions fortes , ce qui rend impossible la résolution directe de l'équation de Schrödinger [1].

Dans ce chapitre, nous exposons les principes de la théorie de la fonctionnelle de la densité appliquée dans notre étude pour résoudre l'équation de Schrödinger, ainsi que les méthodes d'approximation et le code de simulation (Wien2K) employés pour le calcul des propriétés de l'état fondamental. Ces méthodes de calcul sont actuellement largement reconnues et utilisées par la communauté scientifique.

## II.2. Equation de Schrödinger dans l'état stationnaire

Tout cristal peut être envisagé comme un système unique constitué de particules légères (électrons) et de particules plus lourdes (noyaux) [2]. En mécanique quantique non-relativiste, l'ensemble de l'information sur le système est encapsulé dans la fonction d'onde, dont l'évolution est gouvernée par l'équation de Schrödinger dépendante du temps, qui se présente sous la forme suivante :

$$H|\Psi\rangle = E|\Psi\rangle \quad (\text{II.1})$$

H représente le Hamiltonien du système, qui inclut à la fois l'énergie cinétique et l'énergie potentielle. Il s'exprime donc de la manière suivante :

$$H_{total} = T_n + T_e + V_{nn} + V_{ne} + V_{ee} : \quad (\text{II.2})$$

$$H = \underbrace{-\frac{1}{2} \sum_A \frac{\nabla_A^2}{M_A}}_{T_n} - \underbrace{\frac{1}{2} \sum_i \nabla_i^2}_{T_e} + \underbrace{\sum_{A<B} \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}}}_{V_{nn}} - \underbrace{\sum_i \sum_A \frac{Z_A}{R_{Ai}}}_{V_{ne}} + \underbrace{\sum_{i<j} \frac{1}{r_{ij}}}_{V_{ee}} \quad (\text{II.3})$$

Les équations présentées dans ce manuscrit sont formulées en unités atomiques (**u.a.**).

$$\hbar^2 = e^2 = m = \hbar \pi \epsilon_0 = 1 \quad (\text{II.4})$$

$$T_e = -\frac{1}{2} \sum_i \nabla_i^2$$

C'est l'énergie cinétique de l'électron (II.5)

$$T_n = -\frac{1}{2} \sum_A \frac{\nabla_A^2}{M_A}$$

C'est l'énergie cinétique des noyaux (II.6)

$$V_{ne} = -\sum_i \sum_A \frac{Z_A}{R_{Ai}}$$

C'est l'énergie potentielle d'attraction noyaux-électrons. (II.7)

$$V_{ee} = \sum_{i < j} \frac{1}{r_{ij}} \tag{II.8}$$

C'est l'énergie potentielle de répulsion entre les électrons.

Les indices  $i$  et  $j$  désignent les électrons, tandis qu' $A$  et  $B$  correspondent aux noyaux.  $M_A$  et  $Z_A$  représentent respectivement la masse et la charge du noyau considéré, tandis que  $R_{Ai}$ ,  $r_{ij}$  et  $R_{AB}$  symbolisent les distances entre le noyau et l'électron, entre deux électrons et entre deux noyaux, respectivement. Cependant, en raison de la complexité de l'équation (III-1), sa résolution est impossible, même dans le cas le plus simple. Il s'agit d'un problème à  $N$  corps qui ne peut être abordé que par des approximations.

### II.3. Approximations fondamentales

#### II.3.1. Approximation de Born- Oppenheimer

Cette approximation a été formulée par Born et Oppenheimer en 1927[3]. Elle repose sur la prise en compte de la grande différence de masse entre les noyaux et les électrons [4]. Le premier constat est que la durée des mouvements des nucléons est souvent bien plus courte que celle des électrons. En effet, la masse des électrons est bien inférieure à celle des protons, d'un facteur d'environ 1 pour 1836, ce qui implique que leur vitesse est bien plus grande. Dans le cadre de la mécanique quantique naissante, il a été proposé que les électrons puissent être décrits en suivant instantanément les mouvements des nucléons, tout en restant dans le même état stationnaire de l'Hamiltonien électronique initial. Par conséquent, l'Hamiltonien total est [5] :

$$H_T = T_e + V_{n-e} + V_{e-e} \tag{II.10}$$

L'approximation de Born-Oppenheimer est qualifiée d'adiabatique, car elle permet de séparer le problème électronique de celui des vibrations du réseau. Ainsi, la fonction d'onde du système, qui est la solution de l'équation de Schrödinger dans le cadre de cette approximation adiabatique, peut être exprimée de la manière suivante :

$$\Psi(R, r) = \psi_n(R) \psi_e(r) \tag{II.11}$$

On a :  $\psi_n$  représentant la fonction d'onde nucléaire et  $\psi_e$  la fonction d'onde électronique que

### II.3.2. Approximations Hartree et Hartree-Fock

La première approche du problème à plusieurs électrons peut être rapprochée de la première proposition de Hartree [6] (1928). L'idée principale est que la fonction d'onde multi-électrons peut être exprimée comme un produit des orbitales de chaque électron, ce qui explique pourquoi cette approximation est également appelée approximation orbitale.

Même s'il n'est pas réel en général pour les systèmes électroniques, il s'agit simplement d'illustrer l'aspect de l'approche à un électron.

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n) = \Psi_1(\vec{r}_1)\Psi_2(\vec{r}_2) \dots \Psi_n(\vec{r}_n) \quad (\text{II.12})$$

Cette approche repose sur l'hypothèse des électrons libres.

En **1930**, **Fock** a développé le modèle de **Hartree** et a intégré un principe de spin dans le système électronique. Par conséquent, il existe **N!** probabilité pour disposer **N** électrons à la position :

$$\vec{r}_N, \dots, \vec{r}_1, \vec{r}_2 \text{ [7-8].}$$

Par exemple la première possibilité est:

$$\Psi_1(\mathbf{r}_1) \cdot \Psi_2(\mathbf{r}_2)\Psi_3(\mathbf{r}_3) \dots \dots \dots \Psi_n(\mathbf{r}_n) \quad (\text{II.13})$$

La deuxième possibilité est:

$$\Psi_1(\mathbf{r}_1) \cdot \Psi_2(\mathbf{r}_3)\Psi_3(\mathbf{r}_2) \dots \dots \dots \Psi_n(\mathbf{r}_n) \quad (\text{II.14})$$

En effectuant toutes les substitutions nécessaires, nous obtenons **N!** fin du même type. Cette deuxième conséquence est plus problématique que la première. Pour remédier à ce défaut, Fock [9] a introduit le principe d'exclusion de Pauli, ce qui conduit à l'écriture de la fonction d'onde électronique sous la forme d'un déterminant de Slater, constitué de spin-orbitaux mono-électroniques, et respectant l'antisymétrie de la fonction d'onde

$$\Psi^{HF}(r_1, r_2, \dots, r_n) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \Psi_1(r_1) & \Psi_2(r_2) & \dots & \dots & \dots & \Psi_n(r_n) \\ \Psi_1(r_n) & \Psi_2(r_n) & \dots & \dots & \dots & \Psi_n(r_n) \end{vmatrix} \quad (\text{II-15})$$

Où :  $\frac{1}{\sqrt{N!}}$  est le facteur de normalisation.

C'est l'approximation de **Hartree Fock** 1930

La méthode de Hartree-Fock demeure complexe malgré la bonne description du système électronique, grâce au déterminant de Slater qui respecte le principe d'exclusion de Pauli. Cependant, les calculs restent très coûteux sur le plan numérique. Pour surmonter cette difficulté, les chercheurs se tournent désormais vers la méthode de la fonctionnelle de densité, une approche plus moderne et probablement plus efficace, qui a grandement simplifié les calculs ab initio.

### II.3.3. Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT):

#### II.3.3.1. Positionnement du problème

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est une approche de calcul quantique permettant d'analyser la structure électronique de manière, en principe, exacte. Au début du XXI<sup>e</sup> siècle, elle est l'une des méthodes les plus couramment utilisées dans les calculs quantiques, tant en chimie quantique qu'en physique de la matière condensée, en raison de son applicabilité à des systèmes de tailles très diverses, allant de quelques atomes à plusieurs centaines [9]. Les méthodes traditionnelles des théories de la structure électronique, telles que la théorie Hartree-Fock et ses variantes, reposent sur une fonction d'onde multiélectronique. L'objectif principal de la DFT est de substituer la fonction d'onde multiélectronique par la densité électronique, qui devient la quantité fondamentale pour les calculs. Cette théorie trouve son origine dans les travaux de Llewellyn Thomas et Enrico Fermi à la fin des années 1920. Toutefois, il a fallu attendre le milieu des années 1960 et les travaux de Pierre Hohenberg, Walter Kohn et Sham pour que le formalisme théorique sous-jacent à la méthode moderne soit établi.

#### II.3.3.2. Théorèmes de Hohenberg et Kohn

Le principe fondamental de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) repose sur deux théorèmes, introduits initialement par Hohenberg et Kohn [10]. Ces derniers démontrent qu'il

existe une bijection entre l'ensemble des potentiels et celui des densités minimisantes, en s'appuyant sur les éléments suivants :

- a) L'énergie totale de l'état fondamental d'un système d'électrons interagissant est une fonctionnelle unique de la densité électronique.

$$E = [\rho(\mathbf{r})] \quad (\text{II.16})$$

B) En conséquence obtenir la densité minimisant l'énergie associée à l'Hamiltonien permet d'évaluer l'énergie de l'état fondamental du système.

Selon le deuxième théorème de Hohenberg et Kohn, la densité qui minimise l'énergie correspond à celle de l'état fondamental.

$$\rho_0 = \min E(\rho) \quad (\text{II.17})$$

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

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

$$E[\rho(\vec{r})] = F[\rho(\vec{r})] + \int V_{ext}(\vec{r}) \rho(\vec{r}) d^3\vec{r} \quad (\text{II.18})$$

$$F[\rho(\vec{r})] = \langle \Psi | T + V | \Psi \rangle \quad (\text{II.19})$$

Il est important de noter que la fonctionnelle  $F[\rho]$  est universelle pour tout système à plusieurs électrons. Si cette fonctionnelle est connue, il devient relativement simple d'appliquer le principe variationnel pour déterminer l'énergie totale et la densité électronique de l'état fondamental pour un potentiel extérieur donné. Cependant, le théorème de Hohenberg et Kohn ne fournit aucune information sur la forme exacte de  $F[\rho]$

### II.3.3.3. Approche de Kohn et Sham

En 1965, Kohn et Sham [11] ont employé des fonctions d'onde mono électroniques pour exprimer la densité de charge et ont appliqué un principe variationnel afin de déterminer l'état fondamental du système. Ils ont démontré que la densité réelle correspond à la solution auto-

cohérente de l'ensemble des équations à une particule de type Schrödinger, connues sous le nom d'équations de Kohn et Sham, qui sont exprimées par :

$$\left\{ -\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{KS}(r) \right\} \varphi_i(r) = \varepsilon_i \varphi_i(r) \quad (\text{II.20})$$

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\varphi_i(\vec{r})|^2 \quad (\text{II.21})$$

Où : les  $\varphi_i$  sont les états à une particule.

$$V_{KS} = V_{ext}(r) + V_H(r) + V_{XC}(r) \quad (\text{II.22})$$

$V_H(r)$  : est le potentiel de Hartree des électrons.

$$V_{XC}(r) = \frac{\partial E_{xc}[\rho(r)]}{\partial \rho(r)} \quad (\text{II.23})$$

Et :

$$V_H(r) = \int \rho(r') \frac{1}{|r-r'|} dr' \quad (\text{II.24})$$

L'équation (1.22) peut être interprétée comme une équation de Schrödinger à une particule, dans laquelle le potentiel externe est substitué par le potentiel effectif défini en (1.22).

La résolution doit être auto-cohérente, car le potentiel effectif  $V_{KS}$  dépend de  $\rho$  et donc des fonctions d'onde. L'énergie totale peut ensuite être directement obtenue à partir de la solution des équations de Kohn-Sham à l'aide de l'expression algébrique suivante :

$$E(\rho) = \sum_{i \text{ occup}} \varepsilon_i - \int \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} dr dr' + E_{XC}(\rho) - \int V_{XC}(r)\rho(r) dr \quad (\text{II.25})$$

#### **II.3.2.4: Fonctionnelle d'échange et de corrélation**

L'élaboration des équations de Kohn et Sham a révélé que la seule fonctionnelle de la densité restant inconnue dans ce cadre est la fonctionnelle d'échange-corrélation  $E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$ . Pour résoudre ces équations, différentes fonctionnelles d'échange-corrélation ont été envisagées. Les effets résultant des interactions entre les électrons peuvent être classés en trois catégories : l'échange, la corrélation dynamique et la corrélation non dynamique. L'effet d'échange découle de l'antisymétrie de la fonction d'onde totale par rapport à l'échange des coordonnées électroniques. Il est associé au principe de **Pauli**, qui stipule qu'il est impossible que deux électrons de même spin occupent la même position. Cet effet, indépendant de la charge de l'électron, est pris en compte dans la théorie de **Hartree-Fock** grâce à l'antisymétrie du déterminant de Slater représentant la fonction d'onde.

L'effet de corrélation fait référence à la corrélation entre les mouvements des électrons due à la répulsion coulombienne entre eux en fonction de  $\frac{1}{r-r'}$

### **a-Approximation de la densité locale(LDA)**

L'approximation de la densité locale (LDA) [11] considère le potentiel d'échange et de corrélation comme une quantité locale, définie en un point  $\mathbf{r}$ , et supposée faiblement dépendante des variations de la densité autour de ce point  $\mathbf{r}$  [12,13]. Ainsi, en un point  $\mathbf{r}$  où la densité  $\rho(\mathbf{r})$  est connue, on associe un potentiel d'échange et de corrélation similaire à celui d'un gaz homogène d'électrons ayant la même densité  $\rho(\mathbf{r})$ . L'énergie d'échange et de corrélation  $E_{XC}(\rho)$  s'exprime alors de la manière suivante :

$$E_{XC}^{LDA}(\rho) = \int \varepsilon_{XC}^{hom}(\rho = \rho(r)) \rho(r) dr \quad \text{(II.26)}$$

OU :  $\varepsilon_{XC}^{hom}(\rho)$  Elle représente l'énergie d'échange et de corrélation pour une particule d'un gaz homogène d'électrons de densité  $\rho$ . Elle peut être vue comme la somme d'une contribution provenant de l'échange et d'une autre liée à la corrélation.

$$\varepsilon_{XC}(\rho(r)) = \varepsilon_X(\rho(r)) + \varepsilon_C(\rho(r)) \quad \text{(II.27)}$$

### **b. Approximation du gradient généralisé GGA**

C'est une amélioration de la LDA dans le traitement de l'énergie d'échange-corrélation, qui prend en compte non seulement la densité électronique, mais aussi son gradient. Ainsi, la fonctionnelle  $E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$  tient compte du caractère non uniforme du gaz d'électrons. Dans ce cadre, la contribution de à l'énergie.  $E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$  totale du système peut être additionnée de manière cumulée à partir de chaque segment du gaz non uniforme, comme s'il était localement homogène. Elle s'écrit sous la forme :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \mathcal{E}_{xc}[\rho(\vec{r}), |\nabla\rho(\vec{r})|] d^3\vec{r} \quad (\text{II.29})$$

### II.3.2.5. Résolution des équations de Kohn et Sham

La résolution des équations de Kohn et Sham (II.21) requiert le choix d'une base pour les fonctions d'onde, que l'on peut exprimer comme une combinaison linéaire d'orbitales, appelées orbitales de Kohn-Sham (KS), sous la forme suivante :

$$\psi_i(\vec{r}) = \sum C_{ij} \phi_j(\vec{r}) \quad (\text{II.30})$$

OU les  $\phi_\alpha(\mathbf{r})$  sont les fonctions de base et les  $C_{i\alpha}$  les coefficients de développement.

Le calcul débute par une densité de charge initiale utilisée pour diagonaliser l'Hamiltonien. Les équations de Kohn-Sham sont ensuite résolues pour obtenir les coefficients des orbitales occupées minimisant l'énergie totale. Cette résolution, effectuée aux points de symétrie de la première zone de Brillouin, est réalisée de façon itérative via un cycle auto-cohérent, illustré dans la Figure II.1.

r l'équation séculaire:  $(H - \varepsilon_i S) C_i = 0 \quad (\text{II.31})$

Où H désigne la matrice hamiltonienne et S la matrice de recouvrement. Ensuite, la nouvelle densité de charge **ρ<sub>out</sub>** est construite à partir des vecteurs propres de cette équation séculaire, en utilisant la densité de charge totale, qui peut être obtenue par une sommation sur toutes les orbitales occupées (II.19).

Si les calculs ne concordent pas, on mélange les deux densités  $\rho_{in}$  et  $\rho_{out}$  de la manière Suivante:

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

$i$  représente l'itération et  $\alpha$  désigne un paramètre de mixage. Par conséquent, la procédure itérative peut se poursuivre jusqu'à ce que la convergence soit atteinte.

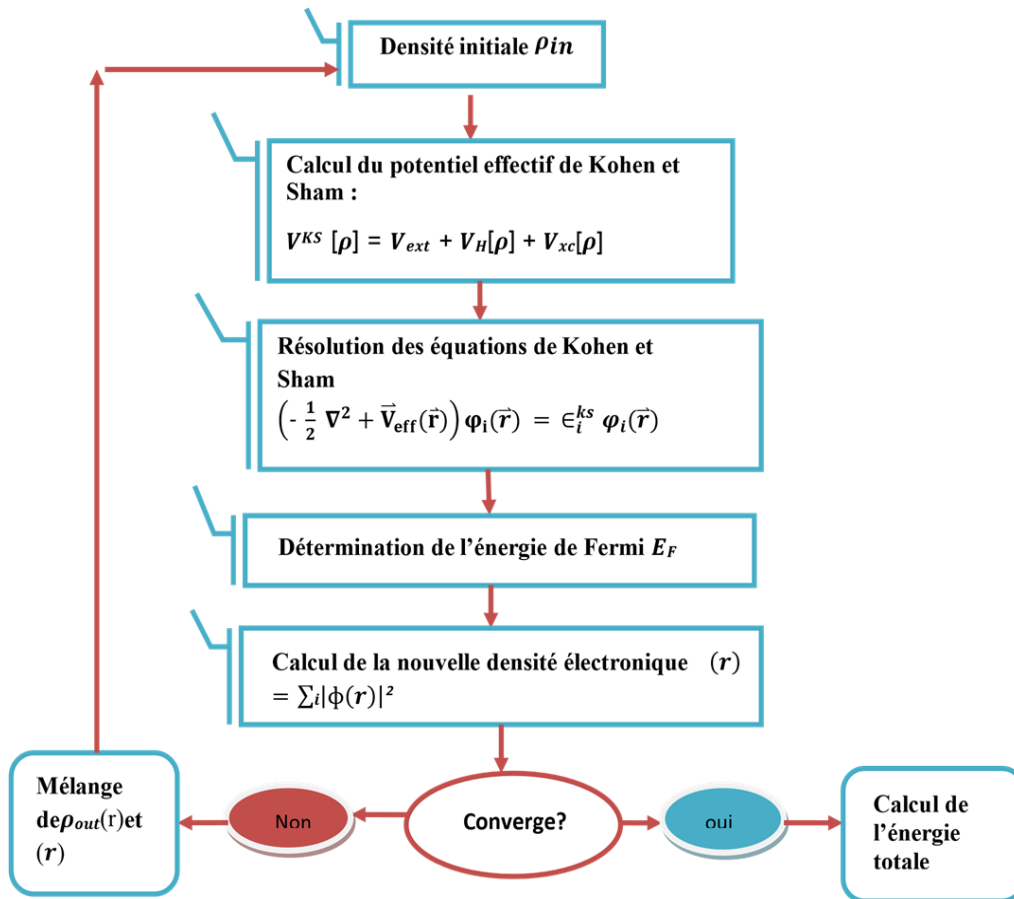


Figure II.1. Diagramme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

## II.4. Méthode des ondes planes augmentées et linéarisées:

### II.4.1. Introduction

Les méthodes ab initio sont utilisées en planétologie [14], en chimie-physique [15], dans l'étude des plasmas [16] et en physique du solide [17, 18]. Elles sont désormais un outil essentiel pour le calcul des propriétés structurales et dynamiques des systèmes les plus complexes. Les méthodes linéarisées, telles que celles développées par Andersen (ondes planes augmentées et linéarisées, LAPW) et les orbitales "Muffin-Tin" linéarisées (LMTO), permettent de réduire de manière significative le temps de calcul. Ces approches innovantes sont appliquées, en pratique, dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), avec les approximations bien

connues LDA et GGA, qui font leurs preuves par leur cohérence avec les résultats expérimentaux, notamment dans le domaine de la matière condensée. Il convient de souligner que le choix optimal des fonctions de base a un impact majeur sur l'efficacité des méthodes basées sur la DFT. Le code développé pour les solides cristallins il y a plus de vingt ans, appelé WIEN, a évolué et une nouvelle version, WIEN2k, est désormais disponible.

#### **II.4.2. Méthode des ondes planes augmentées et linéarisées (FP-LAPW)**

Il existe plusieurs méthodes de calcul des structures pour résoudre les équations de la DFT. Parmi elles, la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) se distingue comme l'une des plus précises. Elle constitue une amélioration de la méthode des ondes planes augmentées (APW) développée par Slater (1937-1964) [19,20].

##### **II.4.2.1. Méthode des ondes augmentées(APW)**

Slater divise l'espace en deux zones : près du noyau, le potentiel est variable et sphérique dans une sphère atomique  $S$ , tandis que dans la région interstitielle, le potentiel est constant et les fonctions d'onde sont des ondes planes. Ainsi, la fonction d'onde peut être exprimée sous la forme suivante :

$$\phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+k)r} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II.31})$$

$\Omega$ : Volume de la maille unitaire.

$Y_{lm}$ : Les harmoniques sphériques.

$C_g$ : Coefficients de développement.

$U_l(r)$ : La solution régulière de l'équation suivante [39]

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r U_l(r) = 0 \quad (\text{II.32})$$

Où  $E_i$  : paramètre d'énergie.

$V(r)$  : Le composant sphérique du potentiel dans la sphère.

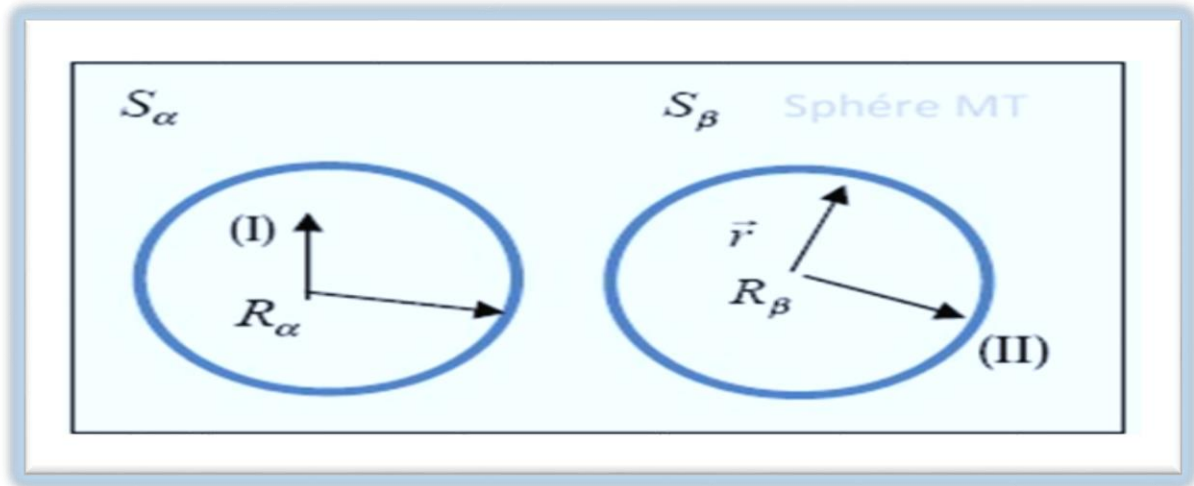


Figure II-2. Représentation de potentiel Muffin-Tin «MT ».

Les fonctions radiales, définies par l'équation précédente, sont orthogonales à tous les états propres du cœur. Cependant, cette orthogonalité disparaît à la frontière de la sphère [19], comme l'indique l'équation suivante :

$$(E_2 - E_1)rU_1U_2 = U_2 \frac{d^2rU_1}{dr^2} - U_1 \frac{d^2rU_2}{dr^2} \quad \text{(II.33)}$$

Les solutions radiales  $U_1$  et  $U_2$  correspondent aux énergies  $E_1$  et  $E_2$ , respectivement. Le recouvrement est construit à partir de l'équation (II-33) et est obtenu par une intégration par parties. Slater a fait un choix spécifique pour les fonctions d'onde, en montrant que les ondes planes sont des solutions de l'équation de Schrödinger dans un potentiel constant, tandis que les fonctions radiales représentent la solution dans le cas d'un potentiel sphérique. Il en déduit que  $E_1$  est égal à la valeur propre  $E$ . Cette approximation est particulièrement précise pour les matériaux à structure cubique à faces centrées, mais devient moins fiable à mesure que la symétrie du matériau diminue [20]. Afin d'assurer la continuité de la fonction  $\varphi(r)$  à la surface

de la sphère MT, les coefficients  $A_{lm}$  doivent être exprimés en termes des coefficients des ondes planes dans les régions interstitielles. Après quelques calculs algébriques [21], on obtient alors :

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^l}{\Omega^{1/2} U_l(R_\alpha)} \sum C_G j_l(|K+g|R_\alpha) Y_{lm}^*(K+G) \quad (\text{II.34})$$

#### II.4.2.2. Principe de la méthode LAPW:

Dans la méthode LAPW, les fonctions de base au sein des sphères MT sont exprimées comme 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  $U_l$  sont définies de la même manière que dans la méthode APW (II.23), et la fonction  $\dot{U}_l(r)Y_{lm}(r)$  doit satisfaire à la condition suivante :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r \dot{U}_l(r) = r U_l(r) \quad (\text{II.35})$$

Dans le cadre non relativiste, les fonctions radiales  $U_l$  et  $\dot{U}_l$  garantissent, à la surface de la sphère MT, la continuité avec les ondes planes venant de l'extérieur. Ainsi, les fonctions d'onde ainsi modifiées deviennent les fonctions de base (LAPWs) de la méthode (FP-LAPW).

$$\phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} \left[ A_{lm} U_l(r) + B_{lm} \dot{U}_l(r) \right] Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II.36})$$

Où les coefficients  $B_{lm}$  correspondant à la fonction  $\dot{U}_l$  sont de même nature que les coefficients  $A_{lm}$ .

Dans la méthode LAPW, des ondes planes sont utilisées dans la région interstitielle, de la même manière que dans la méthode APW. Cependant, à l'intérieur des sphères, on emploie des ondes

planes linéairement augmentées (LAPW), qui offrent davantage de liberté variationnelle que les ondes planes augmentées (APW) utilisées dans la méthode APW. Les fonctions radiales peuvent être développées autour de  $E_l$  de la manière suivante :

$$U_l(E, r) = U_l(E_l, r) + (E - E_l)U_l'(E, r) + o((E - E_l)^2) \quad (\text{II-37})$$

Où  $o((E - E_l)^2)$  indique l'erreur quadratique énergétique.

Dans cette méthode, l'erreur introduite dans le calcul de la fonction et de l'énergie est de l'ordre de  $(E - E_l)^2$  et  $(E - E_l)^4$  respectivement. Les ondes planes augmentées linéairement (LAPW) forment une base adéquate sur un large intervalle d'énergie. De plus, toutes les bandes de valence peuvent être traitées avec une seule valeur de  $E_l$ . Lorsque cela n'est pas possible, il est généralement possible de diviser la fenêtre énergétique en deux parties, ce qui constitue une simplification importante par rapport à la méthode (APW). En règle générale, si  $U_l$  est nul à la surface de la sphère, sa dérivée  $\dot{U}(r)$  sera différente de zéro. Par conséquent, le problème de la continuité à la surface de la sphère MT n'apparaît pas dans la méthode (LAPW). Takeda et Kubler [24] ont proposé une généralisation de la méthode LAPW où N fonctions radiales et leurs (N-1) dérivées sont utilisées. Chaque fonction radiale possède son propre paramètre  $E_l$ , ce qui permet d'éviter l'erreur liée à la linéarisation. On retrouve la méthode LAPW standard pour N=2 et des valeurs de  $E_{l1}$  proches de  $E_{l2}$ , tandis que pour N>2, les erreurs peuvent être réduites. Toutefois, l'utilisation de dérivées d'ordre élevé pour assurer la convergence entraîne un temps de calcul bien plus long que dans la méthode FP-LAPW standard. Singh [25] a modifié cette approche en ajoutant des orbitales locales à la base sans augmenter l'énergie de coupure des ondes planes.

### II.4.3. Les rôles des énergies de linéarisation ( $E_l$ )

Les fonctions  $U_l$  et  $\dot{U}_l$  celles associées sont orthogonales à tout état de cœur strictement limité à la sphère MT. Cependant, cette condition n'est remplie que lorsque aucun état de cœur ne partage le même  $l$ , Cela implique un risque de confusion entre les états de semi-cœur et les états de valence. Ce problème n'est pas pris en compte par la méthode APW, tandis que la non-orthogonalité de certains états de cœur dans la méthode FP-LAPW requiert un choix précis de  $E_l$ . Dans ce cas, il est impossible de réaliser le calcul sans ajuster  $E_l$ . La solution idéale dans ces

situations est d'utiliser un développement en orbitales locales. Toutefois, cette option n'est pas disponible dans tous les programmes, et dans ce cas, il convient de choisir le rayon de la sphère le plus grand possible.

#### **II.4.4. Développement en orbitales locales**

L'objectif de la méthode LAPW est de calculer des énergies de bande précises autour des énergies de linéarisation  $E_l$  [26]. Dans la plupart des matériaux, il suffit de sélectionner ces énergies près du centre des bandes. Cependant, cela n'est pas toujours possible, et pour certains matériaux, un seul choix  $dE_l$  ne permet pas de calculer toutes les bandes d'énergie. C'est le cas des matériaux contenant des orbitales  $4f$  [27,28] et des métaux de transition [29,30]. Ce problème est lié à l'état semi-cœur, qui se situe entre l'état de valence et l'état de cœur. Pour surmonter cette difficulté, on utilise soit des fenêtres d'énergies multiples, soit un développement en orbitales locales.

##### **II.4.4.1. La méthode LAPW+Lo**

Le développement de la méthode LAPW en orbitales locales consiste à ajuster les orbitales de la base afin d'éviter l'utilisation de plusieurs fenêtres, en introduisant une troisième catégorie de fonctions de base. L'idée est de traiter l'ensemble des bandes à partir d'une seule fenêtre d'énergie. Singh [28] a proposé ces orbitales, appelées « LO », sous la forme d'une combinaison linéaire de deux fonctions radiales associées à deux énergies distinctes, ainsi que de la dérivée par rapport à l'énergie de l'une de ces fonctions.

$$\phi(r) = \begin{cases} 0 & r > R_{MT} \\ \left[ A_{lm} U_l(r, E_{l,1}) + B_{lm} \frac{d}{dr} U_l(r, E_{l,1}) + C_{lm} U_l(r, E_{l,2}) \right] Y_{lm}(r) & r < R_{MT} \end{cases} \quad (\text{II. 38})$$

Les coefficients  $C_{lm}$  ont la même nature que les coefficients  $A_{lm}$  et  $B_{lm}$  définis précédemment.

##### **II.4.4.2. méthode APW+Lo**

La méthode APW présente une dépendance de la base aux énergies, ce qui complique les calculs. Cette dépendance est supprimée dans la méthode LAPW+Lo, mais avec une base plus grande. La méthode APW+Lo combine les avantages des deux : elle utilise une base indépendante de l'énergie, comme LAPW+Lo, tout en conservant une taille de base similaire à

APW. Cette approche, développée par Sjösted [27], Nordström et Singh, repose sur une base APW standard à énergie fixée, complétée par des orbitales locales pour améliorer la flexibilité des fonctions radiales. Ainsi, la base APW+Lo assure une meilleure précision sans augmenter significativement la taille de la base, en combinant des ondes planes APW à énergies fixes avec des orbitales locales.

➤ Des ondes planes APW avec un ensemble d'énergies  $E_l$  fixées:

$$\phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} \left[ A_{lm} U_l(r) + B_{lm} \dot{U}_l(r) \right] Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II.39})$$

Des orbitales locales différentes de celles de la méthode  $LAPW+L_o$  définies par:

$$\phi(r) = \begin{cases} 0 & r > R_{MT} \\ \left[ A_{lm} U_l(r, E_{l,1}) + B_{lm} \dot{U}_l(r, E_{l,1}) + C_{lm} U_l(r, E_{l,2}) \right] Y_{lm}(r) & r < R_{MT} \end{cases} \quad (\text{II.39})$$

#### II.4.5. Concept de la méthode FP-LAPW

Dans la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (Full Potential Linearized Augmented Plane Waves : FP-LAPW) [29], aucune approximation n'est imposée sur la forme du potentiel ou de la densité de charge. Ceux-ci sont plutôt exprimés en harmoniques sphériques à l'intérieur de chaque sphère atomique et en séries de Fourier dans les régions interstitielles, d'où l'appellation « Full-Potentiel ». Cette approche garantit ainsi la continuité du potentiel à la surface de la sphère MT, où il est développé selon la

$$V(r) = \begin{cases} \sum_{lm} V_{lm}(r) Y_{lm}(r) & \text{à l'intérieure de la sphère} \\ \sum_k V_k e^{ikr} & \text{à l'extérieure de la sphère} \end{cases} \quad (\text{II.40})$$

De façon analogique, la densité de charge est exprimée sous la forme suivante :

$$\rho(r) = \begin{cases} \sum \rho_K e^{iKr} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} \rho_{lm}(r) Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II.41})$$

## II.5. Code Wien2k

La méthode utilisé dans ce travail est la FP-LAPW (Linearized Augmented Plane Wave) implémenté du code de calcul « **Wien2k** » qui est développé par Blaha, Schwartz et leur collaborateur [30]. De l'institut de Chimie des matériaux de l'Université Technique de Vienne (Autriche).

Ce code a été distribué pour la première fois en 1990, il a été continuellement révisé depuis et a subi plusieurs mises à jour pour ajoute des propriétés a calculé ou réglé quelques problèmes concernant les calculs. Il a été appliqué succès pour le gradient du champ électrique [31,32], les systèmes supraconducteurs à haute température, les minéraux, les surfaces des métaux de transition [33], les oxydes non ferromagnétiques [34] et même les molécules [35]. Nous avons utilisé la version *Wien2K* (2014).

Ce code de calcul numérique est basé sur le langage de programmation « fortran » et fonctionne sous le système d'exploitation UNIX, basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et la méthode (FP-LAPW). Il consiste en différents programmes indépendants qui sont liés par le C-SHEL SCRIPT [36].

Les principaux programmes nécessaires pour faire le calcul auto-cohérent se fait en trois étapes La figure II.3 résume l'organigramme de ce code. La procédure de calcul, d'une manière général passe par trois étapes.

Ce code de calcul numérique, écrit en langage Fortran, fonctionne sous le système d'exploitation UNIX. Il repose sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et la méthode FP-LAPW. Il est constitué de plusieurs programmes indépendants, interconnectés via des scripts C-SHELL [37].

### 1-Initialisation

Cette étape est essentielle, car elle permet de définir la configuration spatiale (géométrie), d'établir les opérations de symétrie, de fixer les densités initiales et de déterminer le nombre de

points spécifiques nécessaires à l'intégration dans la zone irréductible de Brillouin, entre autres. Toutes ces tâches sont réalisées à l'aide d'une série de programmes auxiliaires, qui assurent les fonctions

**NN:** Ce programme calcule les distances entre les plus proches voisins et facilite la détermination du rayon atomique de la sphère.

**SYMMETRY:** Il contrôle les opérations spatiales de symétrie du groupe, détermine le groupe ponctuel du site atomique, contrôle l'expansion LM pour les harmoniques du réseau et détermine les matrices de rotation locales.

**LSTART:** programme qui génère des densités atomiques et détermine comment certaines orbitales sont traitées dans le calcul de la structure en bande, comme les états localisés avec ou sans localisation orbitale. Il est utilisé pour générer le potentiel atomique tronqué dans la zone muffin-tin.

**KGEN:** Dans la zone de Brillouin, il génère une maille  $k$ .

**DSTART :** Il crée une densité de départ pour le cycle SCF en superposant les densités atomiques produites dans LSTART

## **2-Calcul SCF**

Ainsi, un cycle auto-cohérent est démarré et se poursuit jusqu'à ce que le critère de convergence soit confirmé. Commencé et continué jusqu'à ce que le critère de convergence soit confirmé. Ce cycle peut être déclenché par la commande « run\_lapw » et pour les systèmes polarisés en spin, la commande est « runsp\_lapw ». Les sous-programmes utilisés sont :

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

**TETRA:** 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 d'émission des rayons X.

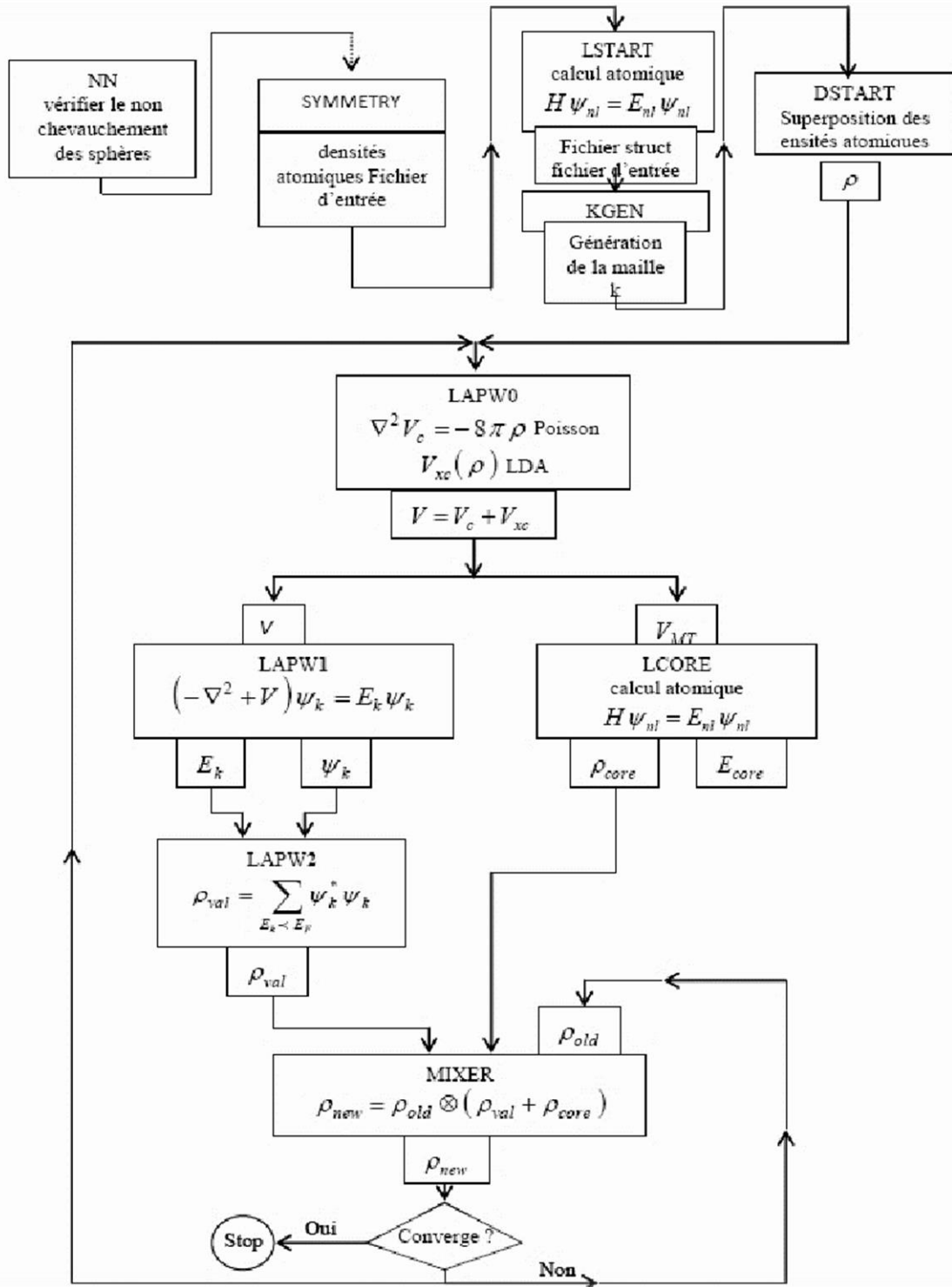


Figure II.3. Le code Wien2k [38].

## **II.6. Conclusion**

Ce chapitre a permis de présenter les fondements de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), qui constitue l'approche de base utilisée dans notre travail pour étudier les propriétés des matériaux. Nous avons également décrit les méthodes d'approximation adoptées, ainsi que le code Wien2k, outil performant pour la résolution numérique de l'équation de Schrödinger. Grâce à ces outils théoriques et computationnels, il devient possible d'obtenir des résultats fiables et prédictifs sur les propriétés structurales et électroniques des systèmes étudiés, ouvrant ainsi la voie à une compréhension approfondie de leur comportement à l'échelle atomique.

## *Références bibliographiques*

- [1].P.A.M. Dirac, proc. Roy. Soc. (Londres), 123, 714 (1929).
- [2].I.2. L'équation de Schrödinger d'un solide cristallin <http://dspace.univ-msila.dz/bitstream/handle>
- [3].M.Born,J.R.Oppenheimer,Ann. Phys.87;457(1927).
- [4].Mr BELDJOUDI Karim mémoire de magister « Etude ab-initio des propriétés structurales, élastiques et électroniques des composés XF<sub>2</sub> (X=Ca, Ba) sous pression hydrostatique» université FERHAT ABBAS -SETIF (2010)
- [5].D.R.Hartree,proc.Cambidgephilos.Soc.24,89(1928)
- [6].K. Schwarz, P. Blaha, and S. Trickey, "Electronic structure of solids with WIEN2k,"Molecular Physics, vol. 108, 3147, (2010).
- [7].V. Fock, Z. Phys. 61, 126; 62, 795. (1930) (1930)
- [8].N. W. Ashcroft, et N.d .Mermin. Solide state phys. Ed. Holt, Rene hartand Winston Philadelphia, (1976)
- [9].Robert G. Parr et Weitao Yang, *Density Functional Theory of Atoms and Molecules*, Oxford University Press, , 350 p. ([ISBN 0195092767](https://doi.org/10.1017/CBO9780511539748)) (1989)
- [10]. P. Hohenberg, and W. Kohn ,”Inhomogeneous electron gas,” Phys. Rev. B136:864(1964)
- [11].P.Hohenberg,W.Kohn:Phys.Rev.B864,136(1964).
- [12].W.Kohn,L.J.Sham, «Self-consistent equations including exchange and correlation effects,” Rev. A140 1133, (1965).
- [13].R.M.Dreizler and J.daprovincial, *Density functional Methodisin Physics*,(Plenum,NewYork);(1985).
- [14].A.D.Becke, Phys.Rev.A38; 3098,(1988).
- [15]J.P.Perdew,J.A.Chevary,S.H.Vosko,K.A.Jackson,M.R.Peederson,D.J.Singh and C.Fiollais,Phys.Rev.B46,6671,(1992).
- [16].An Augmented PlaneWave Plus Local Orbitals Program for Calculating Crystals

- Properties. Peter Blaha, Karlheinz Schwarz, Georg Madsen, Dieter Kvasnicka, Joachim Luitz.(2008).
- [17] Thèse doctorat : Étude des propriétés structurales et thermodynamique des composés à base de carbone et de cuivre et de leurs alliages.
- [18] J.P. Perdew and Wang, Phys.Rev. B45. 13244(1992).
- [19] J.P. Perdew, S. Burke, M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 77. 3865(1996).
- [20] F. D. Murnaghan, Proc. Natl. Acad. Sci. USA 30 .5390(1944).
- [21] A. Zaoui, F. El Haj Hassan, Philos. Mag. B 7 ,791 (2002).
- [24] M. B. Kanoun, thèse de doctorat. First-Principles study of Structural, Elastic and Electronic Properties of AlN and GaN Semiconductors under Pressure Effect and Magnetism in AlN: Mn and GaN: Mn systems, université de Tlemcen (2004).
- [25] S. Goedecker, Phys. Rev. B 47, 9881 (1993).
- [26] O. K. Andersen, Phys. Rev. B 12, 3060 (1975).
- [27] T. Takeda and J. Kubler, J. Phys. F 5,661 (1979).
- [29] O.K. Andersen, Phys. Rev. B 12, 3060(1975).
- [30] D. J. Singh, Phys. Rev. B 44,7451 (1991).
- [31] S. Goedecker and K. Maschke, Phys. Rev. B 42,8858 (1990).
- [32] D. J. Singh and H. Krakauer, Phys. Rev. B 43,1441 (1991).
- [33] D. J. Singh, K Schwarz and P. Blaha, Phys. Rev. B 46,5849 (1992).
- [34] J.G. Gross, S. Lewonczuk, M.A. Khan, J. Rengeissen, Solid State Commun. 36,907 (1980).
- [35] E. Sjösted, L. Nordström and D. J. Singh, Solid State Commun. 114,15 (2000).
- [36] G.H.K. Madsen, P. Blaha, K. Schwarz, E. Sjösted and L. Nordström, Phys. Rev. B. 64,195134(2001).
- [37] D. R Hamann, Phys. Rev. Lett. 212,662 (1979).
- [38] P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka and J. Luitz, WIEN2k, An Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program for calculating Crystal Properties, Vienna University of Technology, Vienna, Austria (2008).



## ***Résultats et discussions***

### **III.1. Introduction**

Les métaux sont des matériaux fondamentaux en science et en technologie en raison de leurs propriétés physiques distinctives. Ils présentent une conductivité électrique et thermique élevée, une grande ductilité, ainsi qu'une structure cristalline régulière. Ces caractéristiques résultent de la présence d'électrons libres dans leur structure, facilitant le transport efficace de la chaleur et de l'électricité. Ce comportement est bien expliqué par le modèle des électrons libres dans les solides [1]

Parmi ces composés, siliciure de bismuth (SiBi) et le bismuth de lanthane (LaBi) occupent une place particulière et feront l'objet d'étude dans ce chapitre.

Dans le but de mieux comprendre les propriétés physiques de ces matériaux et d'établir une base solide pour l'analyse de futurs concepts de dispositifs et leurs applications, nous avons recours à la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) couplée à la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW). Cette approche nous permet d'examiner certaines propriétés fondamentales de ces composés binaires.

Notre étude vise ainsi, à l'aide du code WIEN2k, à calculer et analyser les propriétés structurales, électroniques et optiques des alliages binaires SiBi et LaBi, tout en proposant une interprétation approfondie des résultats obtenus dans le cadre de notre travail de recherche.

### III.2. Détails de calcul

Le présent travail a été réalisé en utilisant la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées (FP-LAPW) [2], telle qu'implémentée dans le code Wien2k [3]. Il s'agit d'une méthode *ab initio* basée sur le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [4, 5]. Notre objectif est de calculer les propriétés structurales, électroniques et optiques des alliages binaires SiBi et Labi

Le potentiel d'échange-corrélation a été traité selon plusieurs approximations :

- L'approximation du Gradient Généralisé (WC-GGA) paramétrée par Wu et Cohen [6].
- L'approximation mBJ proposée par Becke et Johnson [7].
- L'approximation de la densité locale (LDA) paramétrée par Perdew et Wang [8].

Dans la méthode FP-LAPW, l'espace est divisé en deux régions distinctes : des sphères non chevauchantes centrées sur les sites atomiques, appelées sphères Muffin-Tin (MT) et une région interstitielle. Dans la première région, les fonctions de base, les densités électroniques et les potentiels sont développés en harmoniques sphériques jusqu'à un ordre maximal  $l_{\max}=10$ . Dans la région interstitielle, ils sont développés en séries de Fourier avec un rayon de coupure défini par  $R_{\text{MT}} \times K_{\max} = 8$  où  $R_{\text{MT}}$  est la norme du plus grand vecteur d'onde utilisé pour le développement en ondes planes des fonctions propres.

Les atomes de **Si**, **La**, et **Bi**. L'énergie de séparation entre les états de cœur et les états de valence est fixée à  $-6$  Ry. Les calculs auto-cohérents sont considérés convergents lorsque l'énergie totale reste stable à  $0,1$  mRy.

Les configurations électroniques des éléments sont :

- **Silicium (Si)** : [Ne]  $3s^2 3p^2$   $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$
- **Bismuth (Bi)** : [Xe]  $4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^3$   $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^6 5d^{10} 6s^2 6p^3$
- **Lanthane (La)** : [Xe]  $5d^1 6s^2$   $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^6 5d^1 6s^2$

### III.3. Résultats et discussion

#### III.3.1. Propriétés structurales

Au début de notre étude, nous avons examiné la stabilité de phase des composés binaires SiBi et LaBi, qui cristallisent dans une structure de type NaCl dans des conditions normales de pression et de température.

Afin d'approfondir cette analyse, nous avons calculé l'énergie totale en fonction du volume pour la structure NaCl. Les résultats obtenus sont illustrés dans la figure III-1.

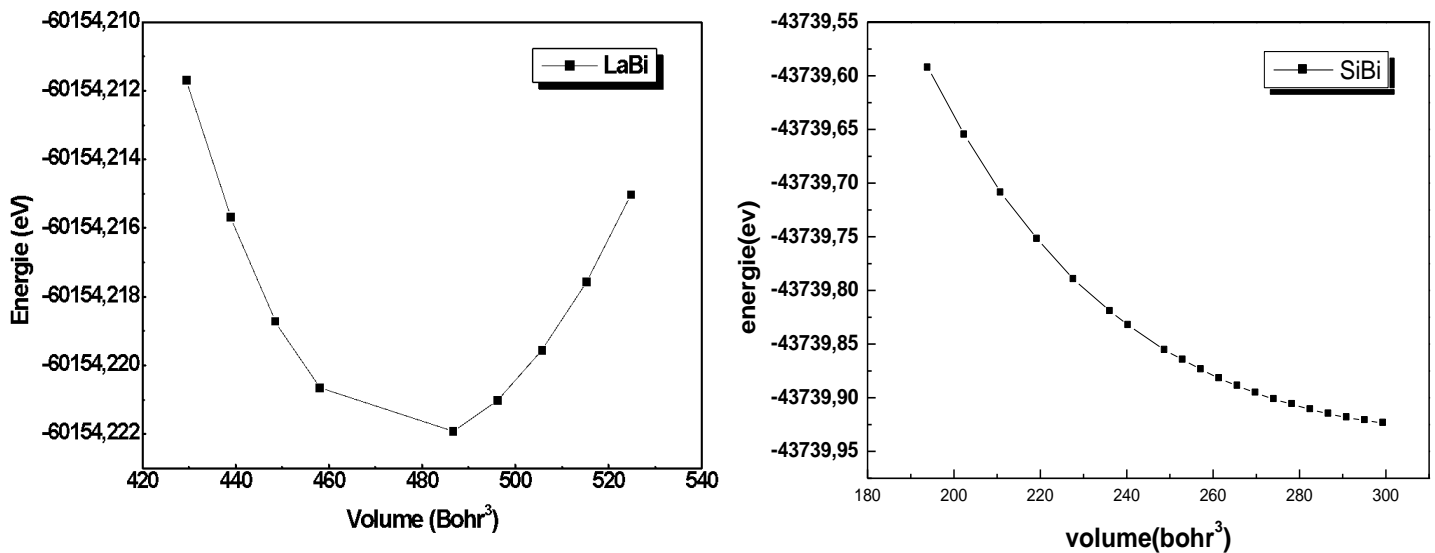
L'analyse de ces données a été réalisée en ajustant les courbes d'énergie totale en fonction du volume à l'aide de l'équation de Murnaghan [9].

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

Dans cette formule,  $E_0$ ,  $V_0$  représentent respectivement : l'énergie totale minimale, le volume à l'équilibre, le module de compressibilité, et la dérivée du module de compressibilité par rapport à la pression.

Le module de compressibilité est défini par la relation suivante

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



Figure

III.1. Variation de l'énergie totale en fonction du volume des composés binaires SiBi et LaBi en utilisant l'approximation (WC-GGA).

Nous avons déterminé les paramètres structuraux des composés SiBi et LaBi en utilisant la méthode FP-LAPW (Full Potential Linearized Augmented Plane Wave), en adoptant l'approximation WC-GGA, Les valeurs calculées du paramètre de maille ainsi que du module de compressibilité sont présentées dans le tableau (III.1). Ce tableau inclut également des données expérimentales et théoriques issues de la littérature, afin de permettre une comparaison claire et directe avec nos résultats. Il convient de noter que, dans les conditions ambiantes, les composés binaires SiBi et LaBi cristallisent respectivement dans la structure NaCl.

Composés	Paramètre de maille $a(\text{Å})$			Module de compressibilité $B(\text{Gpa})$		
	Nos calculs (WC-GGA)	Exp	Autres calculs (WC-GGA)	Nos calculs (WC-GGA)	Exp	Autres calculs (WC-GGA)
<b>SiBi</b>	5.567	4.170 <sup>a</sup>	4.160 <sup>b</sup>	77.371	-	-
<b>LaBi</b>	6.782	6.564 <sup>c</sup>	6.534 <sup>d</sup>	53.315	55.00 <sup>e</sup>	65.180 <sup>f</sup>

<sup>a</sup>Ref [10] <sup>b</sup>Ref [11] <sup>c</sup>Ref [12] <sup>d</sup> Ref [13] <sup>e</sup> Ref [14] <sup>f</sup>Ref [15]

**Tableau III.1.** Paramètre du réseau  $a$  en (Å), le module de compressibilité  $B$  en (GPa)

Pour les composés binaires *SiBi* et *LaBi* à différentes approximations et comparés à d'autres résultats expérimentaux et théoriques.

### III.3.2. Propriétés électroniques

Dans cette partie de l'étude, nous avons examiné les propriétés électroniques des composés binaires. En physique de l'état solide, les diagrammes de bandes d'énergie permettent de représenter les niveaux d'énergie accessibles à un électron en fonction de son vecteur d'onde  $k$ . À partir de la relation de dispersion equation  $E(k)$ , essentielle pour la compréhension des matériaux semi-conducteurs, nous avons pu analyser différents aspects tels que la structure de bandes, les bandes interdites énergie de gap ( $E_g$ ), ainsi que les densités d'états électroniques.

#### III.3.2.a. Structure de bandes et bande interdite

Les figures III.2 présente la structures de bandes électroniques des composés binaires **SiBi** et **LaBi** dans leur phase la plus stable (structure de type NaCl), obtenues respectivement à l'aide de l'approximation du gradient généralisé (WC-GGA) et de l'approximation mBJ.

Les calculs ont été effectués le long de plusieurs directions de haute symétrie de la zone de Brillouin, afin de bien caractériser la dispersion des bandes électroniques. On observe que, pour chaque composé,

les structures de bandes présentent un profil globalement similaire d'un point de vue visuel. L'approximation utilisée n'affecte pas la nature des bandes électroniques (directe ou indirecte), mais influe de manière significative sur les valeurs numériques de l'écart énergétique (gap). Les paramètres de réseau utilisés dans ces calculs correspondent à ceux obtenus précédemment par optimisation via le calcul auto-cohérent (SCF).

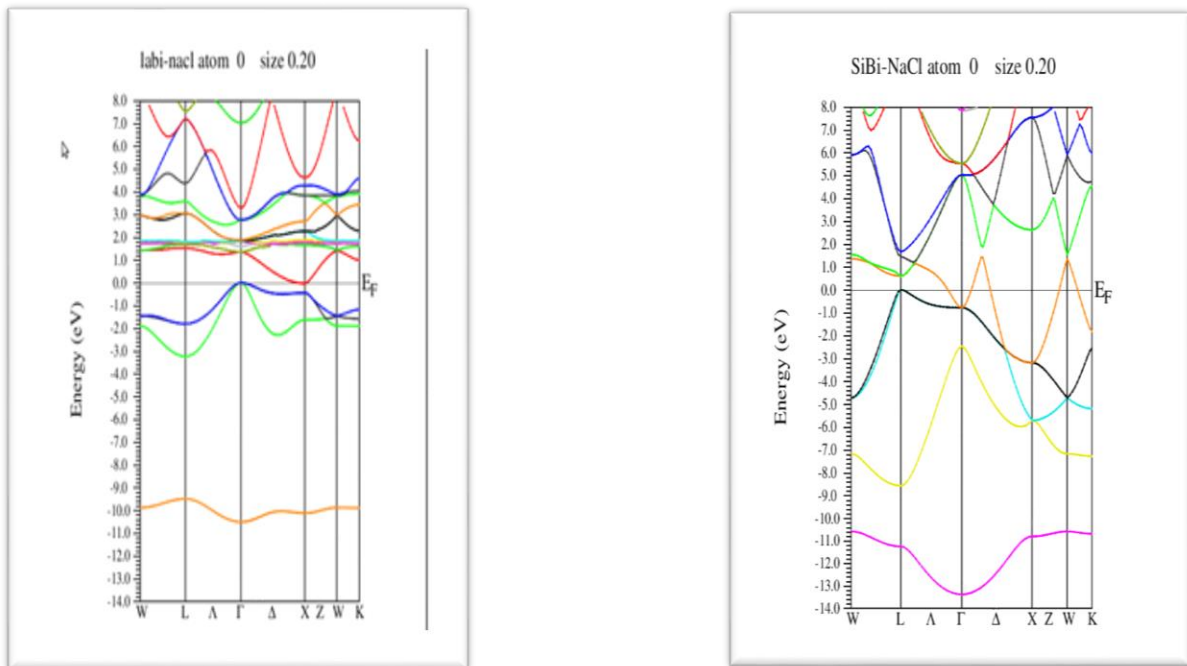


Figure III.2. Structure de bande des composés binaires SiBi; LaBi en utilisant l'mBJ.

#### Analyse de la structure de bandes du composé LaBi-NaCl :

D'après la structure de bandes calculée pour le composé binaire LaBi, on observe clairement que plusieurs bandes traversent le niveau de Fermi, ce qui confirme sans ambiguïté un comportement métallique. Ce résultat est cohérent avec les caractéristiques électroniques des composés à base de lanthane, et reste valable selon le niveau de précision des calculs et l'approximation fonctionnelle utilisée (par exemple GGA ou WC-GGA).

De même, pour le composé binaire SiBi, bien que certaines études suggèrent la présence d'un gap d'énergie, notre simulation montre également que des bandes traversent le niveau de Fermi, ce qui suggère un comportement métallique dans les conditions considérées (géométrie, approximation fonctionnelle, type de structure cristalline). Cela pourrait être dû à une fermeture

du gap dans certaines directions de la zone de Brillouin, indiquant un possible caractère métallique.

Les résultats numériques obtenus pour les gaps énergétiques des composés binaires sont regroupés dans le tableau (III.2) et confrontés à d'autres données expérimentales et théoriques. La valeur de l'énergie de gap permet de distinguer clairement entre un isolant, un semi-conducteur, un métal ou un conducteur.

<b>E<sub>g</sub> (eV)</b>			
<b>Méthodes de calculs</b>		<b>SiBi</b>	<b>LaBi</b>
Nos calculs	mBJ	-0,12	-0,002
	Wc	-0,28	-0,55
Autres calculs	mBJ	-0,05 <sup>a</sup>	-
	Wc	-	-0.1 <sup>b</sup>

<sup>a</sup>ref [16] <sup>b</sup> Ref [17]

**Tableau III.2** Energie de gap de *SiBi* et *LaBi* calculés par les approximations *Mbj* et *Wc* comparés aux autres résultats expérimentaux et théoriques.

En ce qui concerne les autres travaux théoriques, un bon accord avec nos résultats est observé, probablement en raison de l'utilisation d'approximations similaires. Les légères différences constatées pourraient être dues aux paramètres spécifiques utilisés dans les calculs.

**III-3-2-b. Densité d'états :**

La densité d'états électronique (DOS) constitue l'une des propriétés électroniques fondamentales, fournissant des informations précieuses sur la nature et le comportement électronique d'un matériau. Les densités d'états partielles (PDOS) sont extraites de la densité d'états totale en les projetant sur les orbitales atomiques de chaque élément constituant (états *s*, *p*, *d*, *f*).

Dans ce travail, l'analyse de la densité d'états permet de confirmer la validité des bandes électroniques obtenues dans toute la zone de Brillouin, et non uniquement le long de certaines directions de symétrie.

La figure (III.3) présente les densités d'états des composés SiBi et LaBi cristallisant dans la structure NaCl.

Les spectres de densité d'états de ces deux matériaux sont répartis en trois régions énergétique

**Pour le composé SiBi :**

- ✓ La première région, comprise entre **-13.47 eV et -9.80 eV**, est dominée par les orbitales *s* du silicium (*s-Si*) et de l'antimoine (*s-Bi*).
- ✓ Dans la seconde région qui représente la bande de valence (BV), allant de -2.40 eV jusqu'au niveau de Fermi (0 eV), la contribution principale provient des orbitales *p-Si* et *p-Bi*, avec une faible participation des états *d-Bi*.
- ✓ Au-dessus du niveau de Fermi c.-à-d. la bande de conduction BC, la densité est essentiellement liée au état *d* de l'atome de bismuth (*d-Bi*).

**Pour le composé LaBi :**

- ✓ La première région d'énergie s'étend de -10.46 eV à -9.45 eV et est principalement issue de l'hybridation entre les orbitales *s-Bi* et *p-La*.
- ✓ La deuxième région, située entre -3.18 eV et 0 eV, est constituée majoritairement des états *p-Bi* et *d-La*.

Enfin, la bande de conduction, débutant au niveau de Fermi jusqu'à 13 eV, est dominée par les états *d* du lanthane (*d-La*).

**Pour l'alliage binaire SiBi :**

La densité d'états montre un comportement métallique avec une présence significative d'états au niveau de l'énergie de Fermi. La bande de valence s'étend de -15 eV jusqu'à 0 eV et se compose de plusieurs pics indiquant la contribution de différents états électroniques. La bande de conduction débute à 0 eV et s'étend jusqu'à 15 eV.

**Pour le composé LaBi :**

On remarque un pic très prononcé à l'énergie de Fermi, indiquant une forte contribution d'états électroniques, ce qui confirme le caractère métallique du composé. La bande de valence est très étroite, s'étendant de -10 eV à 0 eV, tandis que la bande de conduction commence directement à 0 eV et atteint jusqu'à 15 eV. La présence dominante d'un pic autour de 1.75 eV suggère une forte contribution des orbitales La-d et Bi-p dans cette région.

**Pour l'élément Si (dans l'alliage SiBi) :**

La bande de valence de l'atome de Si s'étend de -15 eV jusqu'à 0 eV. Elle est dominée principalement par les états p entre -13.46 eV et 0 eV, tandis qu'un pic remarquable vers -7.59 eV indique une forte contribution des états s. Dans la bande de conduction (0–15 eV), la densité

d'états est essentiellement dominée par les orbitales p, montrant que l'orbitale s de Si participe peu dans la conduction.

### **Pour l'élément Bi (dans l'alliage LaBi)**

La bande de valence de l'atome Bi s'étend approximativement de -12 eV à 0 eV. Elle est dominée principalement par les états p, notamment autour de -10 eV, où un pic marqué indique une forte contribution des orbitales p. On observe également une très faible participation des états d dans cette région. La bande de conduction, située entre 0 et 15 eV, est dominée par les orbitales d, avec plusieurs pics significatifs de densité d'états. Les contributions des états s et p f sont présentes mais restent relativement faibles, ce qui montre que les orbitales d jouent un rôle prépondérant dans la conduction pour l'atome de Bi.

### **Pour l'élément Bi dans l'alliage SiBi :**

La densité d'états projetée (PDOS) montre que la bande de valence de l'atome de bismuth (Bi) s'étend approximativement de -13 eV à 0 eV. Elle est dominée principalement par les états s situés autour de -10 eV, ce qui est caractéristique des états profondément liés, on remarque un pic principal de l'orbital f situés autour de -9.82eV. Une forte contribution des orbitales p apparaît dans la région de -10 eV à 0 eV. Ces orbitales p jouent un rôle majeur dans la conduction. La bande de conduction est dominée par les états p et d, avec une faible participation des états f. La présence de plusieurs pics dans cette région traduit la complexité des interactions électroniques.

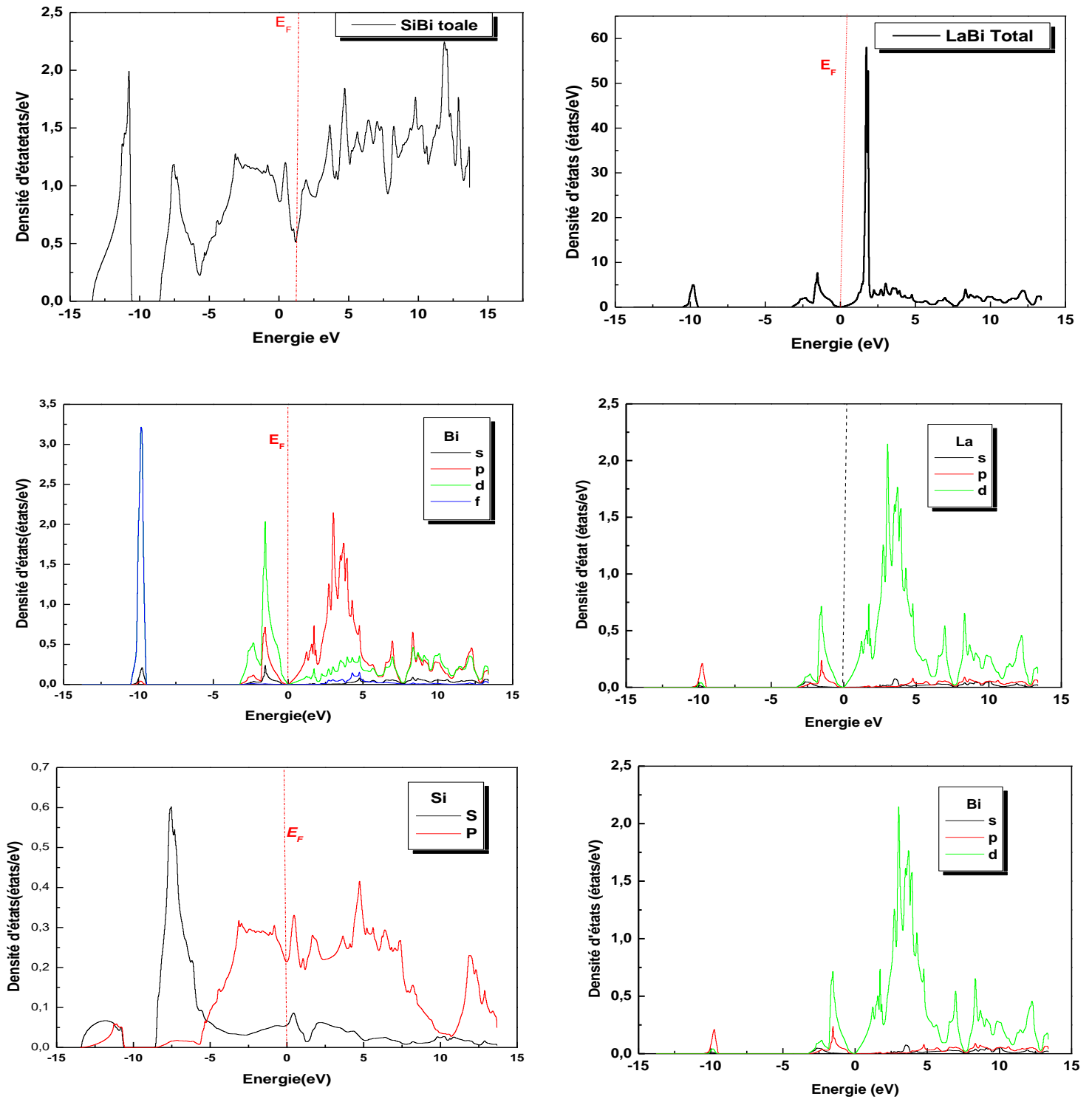


Figure III-3 Densité d'Etat (DoS) partielle des composés *SiBi* et *LaBi* en utilisant *WC-GGA*.

### III.3.3. Propriétés optiques

Il est nécessaire de connaître les différentes manières dont la lumière interagit avec la matière dans la physique de l'état solide, donc nous allons aborder l'étude des propriétés optiques des composés binaires SiBi et LaBi. Pour cela, nous avons calculé la partie imaginaire et la partie réelle de la fonction diélectrique, l'indice de réfraction  $n(\omega)$ , le coefficient d'absorption  $\alpha(\omega)$ , le coefficient de réflexion, et la fonction de la perte d'énergie des électrons de notre composé.

Dans les semi-conducteurs, ces propriétés influencent directement sur les applications technologiques d'une part et d'autre part c'est un outil puissant résultant des transitions électroniques pour localiser les transitions électroniques entre les bandes de valence (BV) et les bandes de conduction (BC).

Les transitions peuvent être directes ou indirectes, peuvent impliquer des interactions entre les paires électron-trou et les niveaux énergétiques dus à des impuretés ou des défauts. Les propriétés optiques dépendent donc beaucoup de l'échantillon lui-même.

La réponse des électrons d'un solide à un champ électrique peut être décrite macroscopiquement par la constante diélectrique complexe  $\epsilon(\vec{k}, \omega)$  qui relie le vecteur de champ électrique  $\vec{E}$  à l'induction électrique dans le solide  $\vec{D}$  [18].

$$\vec{D}(\vec{k}, \omega) = \epsilon(\omega)\vec{E}(\vec{k}, \omega) \quad (\text{III.1})$$

$\epsilon$  peut être considérée comme une grandeur locale qui dépend seulement de  $\omega$ , car dans le domaine optique  $\vec{k}$  est petit.

La fonction diélectrique est déterminée par les transitions électroniques entre les bandes de conduction et les bandes de valence. Elle est calculée en évaluant les éléments matriciels en représentation de l'impulsion. Elle met en contribution une partie réelle et une autre imaginaire, donnée par [19]:

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega) \quad (\text{III.2})$$

$\epsilon_1(\omega)$ : représente la partie réelle et  $\epsilon_2(\omega)$  la partie imaginaire de la fonction diélectrique.

La partie imaginaire  $\epsilon_2$  à la fréquence  $\omega$  est proportionnelle à la somme de toutes les transitions permises entre états occupés et états vides séparés en énergie par  $\eta\omega$  [20-21]:

$$\epsilon_2(\omega) = \left(\frac{4\pi^2 e^2}{m^2 \omega^2}\right) \sum \int |\langle i|\mathbf{M}|j\rangle|^2 f_i(1 - f_j)\delta(E_f - E_i - \eta\omega)d^3k \quad (\text{III.3})$$

Où les  $\langle i|\mathbf{M}|j\rangle$  représentent les composantes de la matrice du moment dipolaire,  $i$  et  $j$  sont les états initiaux et final respectivement,  $f_i$  est la fonction de distribution de Fermi du  $i^{\text{ème}}$  état et

$E_i$  est l'énergie de l'électron du  $i^{\text{ème}}$  état. Le produit  $|\langle \mathbf{i} | \mathbf{M} | \mathbf{j} \rangle|^2 f_i (1 - f_j) = P_{vc}$  est l'élément de matrice représentant la probabilité de transition entre les états  $\mathbf{i}$  de la bande de valence et les états  $\mathbf{j}$  de la bande de conduction. La conservation de l'énergie au cours des transitions est représentée par la fonction de Dirac  $\delta(E_f - E_i - \eta\omega)$ .

La partie réelle  $\epsilon_1(\omega)$  de la fonction diélectrique peut être obtenue à partir de la partie imaginaire  $\epsilon_2(\omega)$  en utilisant la relation de Kramers-Kronig [22-23]:

$$\epsilon_1(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} \mathbf{P} \int_0^\infty \frac{\omega' \epsilon_2(\omega')}{(\omega'^2 - \omega^2)} d\omega' \quad (\text{III.4})$$

$$\epsilon_2(\omega) = -\frac{2\omega}{\pi} \mathbf{P} \int_0^\infty \frac{\epsilon_1(\omega') - 1}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \quad (\text{III.5})$$

Où  $\omega$  est la fréquence et  $\mathbf{P}$  la partie principale de l'intégrale de Cauchy.

Une autre grandeur complexe liée à la fonction diélectrique et qui est très importante dans la description des propriétés optiques d'un milieu est l'indice de réfraction complexe

$\mathbf{N}(\omega) = \mathbf{n}(\omega) + i\mathbf{k}(\omega)$ . Ces deux grandeurs sont liées par la relation:  $\epsilon = \mathbf{N}^2$ .

Il est aussi possible de relier les parties réelle et imaginaire entre elles comme suit:

$$\epsilon_1(\omega) = \mathbf{n}^2 - \mathbf{k}^2 \quad (\text{III.6})$$

$$\epsilon_2(\omega) = 2\mathbf{n}\mathbf{k} \quad (\text{III.7})$$

L'interaction de la lumière avec le milieu est exprimée par l'indice de réfraction complexe.

$$\text{Cette quantité } \mathbf{n}^*(\omega) = \mathbf{n}(\omega) + i\mathbf{k}(\omega) \quad (\text{III.8})$$

Où l'indice de réfraction réel  $\mathbf{n}(\omega)$  et le coefficient d'extinction (d'atténuation)  $\mathbf{k}(\omega)$ , ces constantes sont définies par les deux relations suivantes [ 19]:

$$\mathbf{n}(\omega) = \left\{ \frac{\epsilon_1(\omega)}{2} + \frac{\sqrt{\epsilon_1^2(\omega) + \epsilon_2^2(\omega)}}{2} \right\}^{\frac{1}{2}} \quad (\text{III.9})$$

$$\mathbf{K}(\omega) = \left\{ \frac{\sqrt{\epsilon_1^2(\omega) + \epsilon_2^2(\omega)}}{2} - \frac{\epsilon_1(\omega)}{2} \right\}^{\frac{1}{2}} \quad (\text{III.10})$$

Lorsqu'une radiation lumineuse tombe sur un corps solide, elle interagit avec lui par échange d'énergie. Le coefficient de réflexion caractérise la part d'énergie qui est réfléchi à l'interface de ce corps. Il est donné par:

$$\mathbf{R}(\omega) = \left| \frac{\sqrt{\epsilon(\omega)} - 1}{\sqrt{\epsilon(\omega)} + 1} \right|^2 = \frac{(\mathbf{n}-1)^2 + \mathbf{k}^2}{(\mathbf{n}+1)^2 + \mathbf{k}^2} \quad (\text{III.11})$$

Le coefficient d'absorption  $\alpha(\omega)$  correspond à l'énergie absorbée par unité de temps, de volume et divisée par le flux énergétique. Il est défini par l'équation suivante:

$$\alpha(\omega) = \frac{4\pi}{\lambda} \mathbf{k}(\omega) \quad (\text{III.12})$$

$\alpha(\omega)$  est relié à  $\epsilon_2$  par la relation:

$$\alpha(\omega) = \frac{\epsilon_2(\omega)}{cn} \quad (\text{III.13})$$

Où  $c$ ,  $\lambda$  est la vitesse de la lumière dans le vide et la longueur d'onde respectivement.

L'énergie perdue d'un électron rapide traversant un matériau est définie par l'équation suivante:

$$\mathbf{L}(\omega) = \frac{\epsilon_2(\omega)}{[\epsilon_1^2(\omega) + \epsilon_2^2(\omega)]} \quad (\text{III.14})$$

A basse fréquence ( $\omega=0$ ) et à partir de la relation (III.9), nous obtenons la relation suivante:

$$\mathbf{n}(0) = \epsilon^{1/2}(0) \quad (\text{III.15})$$

Pour les calculs des propriétés optiques de nos composés binaires **SiBi** et **LaBi**, nous avons utilisé les paramètres de maille à l'équilibre, ainsi qu'un maillage  $k$  contenant respectivement 1000 points dans la zone de Brillouin. Ce choix correspond à trois fois le nombre de points  $k$  utilisé dans les calculs des propriétés structurales, car les propriétés optiques nécessitent une précision numérique plus élevée. Concernant le potentiel d'échange-corrélation, nous avons opté pour l'approximation WC-GGA, estimant que le choix de l'approximation n'influe pas significativement sur les résultats obtenus.

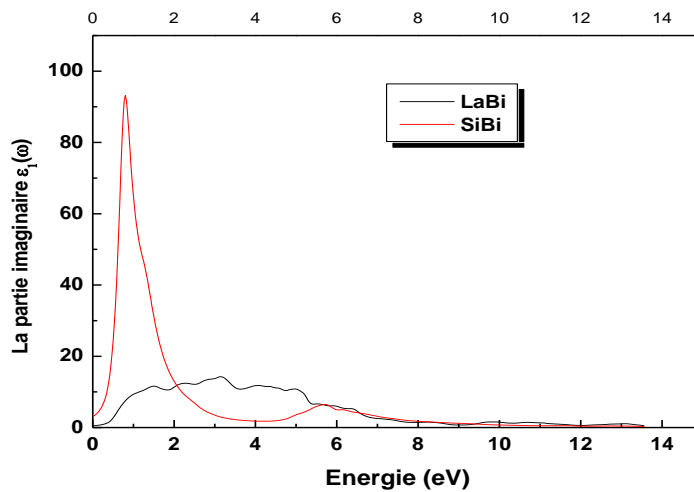
### III.3.3.1. Résultats et discussions

#### a. Partie imaginaire de la fonction diélectrique

Les résultats de calcul de la partie imaginaire  $\epsilon_2(\omega)$  de la fonction diélectrique dans la gamme d'énergie allant de 0 à 14 eV pour ces composés binaires sont illustrés dans la figure (III.4).

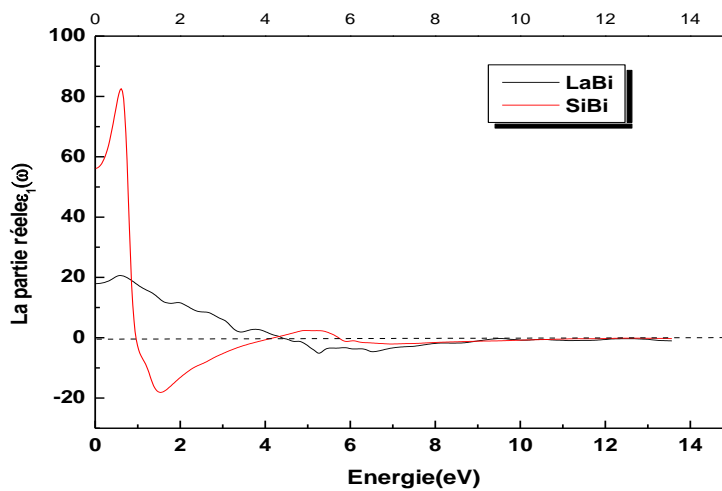
L'analyse de ces spectres montre que le comportement de  $\epsilon_2(\omega)$  est différent pour les deux composés. Les premiers points critiques de la fonction diélectrique correspondant aux seuils d'absorption fondamentale commencent à environ 0.02 eV pour LaBi et 0.03eV pour SiBi

L'origine de ces points est due à la transition optique entre la plus haute bande de valence et la plus basse bande de conduction. Le pic principal qui reflète le maximum d'absorption est situé à environ 3.17 eV pour LaBi et atteint une valeur très élevée pour SiBi à environ 0.8 eV, ce qui indique une forte absorption dans cette région d'énergie



**Figure III.4.** Variation de la partie imaginaire  $\varepsilon_2(\omega)$  de la fonction diélectrique en fonction d'énergie des composés binaires *SiBi* et *LaBi*

**b- Partie réelle de la fonction diélectrique**



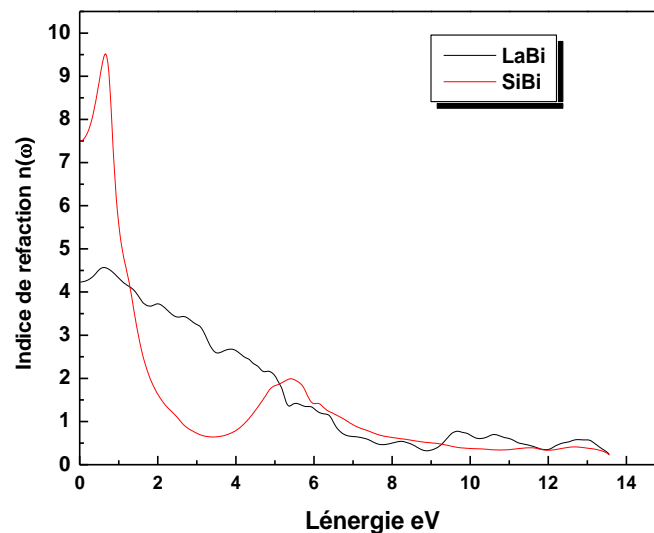
**Figure III.5:** Variation de la partie réelle de la fonction diélectrique en fonction de l'énergie pour les composés binaires *SiBi* et *LaBi*.

La figure (III.5) montre les résultats calculés de la partie réelle  $\varepsilon_1(\omega)$  de la fonction diélectrique des composés *SiBi* et *LaBi*. Le passage à zéro des deux spectres signifie l'inexistence de la diffusion. Nous avons remarqué que pour les composés, la fonction  $\varepsilon_1(\omega)$  s'annule aux valeurs

d'énergie suivantes : environ 1.5 eV pour SiBi et environ 5.24 eV pour LaBi, où la dispersion à ces valeurs énergétiques est nulle et par conséquent l'absorption est maximale

### c- Indice de réfraction

Les spectres de l'indice de réfraction des composés binaires SiBi et LaBi sont présentés dans la figure (III.6). L'analyse de ces courbes montre que l'indice de réfraction atteint une valeur maximale d'environ 14,8 pour SiBi et 12,2 pour LaBi dans la région des basses énergies, ce qui traduit une forte interaction entre le champ électromagnétique incident et les porteurs de charge. Avec l'augmentation de l'énergie photonique, l'indice diminue progressivement pour les deux composés. Un pic secondaire est observé autour de 4,3 eV pour SiBi et aux environs de 5,2 eV pour LaBi, indiquant la présence de transitions inter bandes.



**Figure III.6:** Variation de l'indice de réfraction en fonction de l'énergie pour les composés binaires SiBi, LaBi.

À partir des résultats obtenus pour la partie réelle de la fonction diélectrique  $\epsilon_1(0)$ , nous avons extrait la constante diélectrique statique  $\epsilon(\omega)$  qui représente une grandeur fondamentale caractérisant la réponse du matériau dans la limite des basses énergies  $\epsilon_1(0)$ . Les valeurs de  $\epsilon_1(0)$  ainsi que celles de l'indice de réfraction statique  $n(0)$  pour les composés **SiBi** et **LaBi** sont rassemblées dans le tableau (III.3). Une comparaison avec les données théoriques disponibles dans la littérature a également été réalisée. Il en ressort que les valeurs

obtenues pour  $\epsilon_1(0)$  et  $n(0)$  sont en bon accord avec les résultats rapportés dans d'autres études théoriques, ce qui confirme la fiabilité de nos calculs.

Composé	Nos calculs $\epsilon_1(0)$ WC-GGA	Autres calculs	Nos calculs $n(0)$ WC-GGA	Autres calculs
<b>SiBi</b>	0.018	-	0.052	-
<b>LaBi</b>	0.003	-	0.006	0.44 <sup>b</sup>

<sup>b</sup>Ref [24]

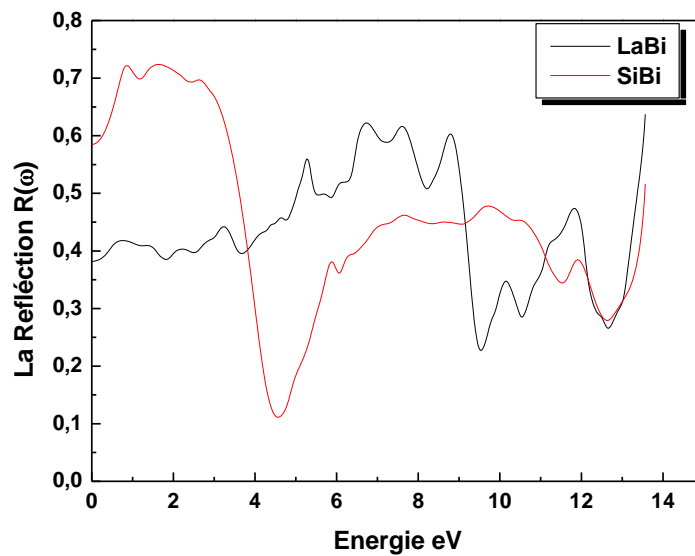
*Tableau III.3: La fonction diélectrique statique  $\epsilon_1(0)$  et l'indice de réfraction statique  $n(0)$  calculés pour les composés binaires SiBi et LaBi.*

#### **d- Spectre de réflectivité**

L'évolution de la réflectivité de l'alliage étudié est représentée sur la figure (III.7). D'après les spectres, on remarque que la réflectivité n'est appréciable que dans un très faible domaine de l'ultraviolet. En effet, la valeur de la réflectivité dans l'intervalle d'énergie [0–14] eV est suffisante pour une bonne exploration.

Les courbes indiquent un maximum d'environ 0.09 eV pour LaBi et environ 0.02 eV pour SiBi. On remarque une pic secondaire d'viron 4.60 pour SiBi et 9.52 pour LaBi.

Ces résultats montrent que nos composés binaires présentent un comportement potentiellement intéressant pour une utilisation dans le domaine de l'ultraviolet, [25] bien que leur efficacité soit différente selon le composé.



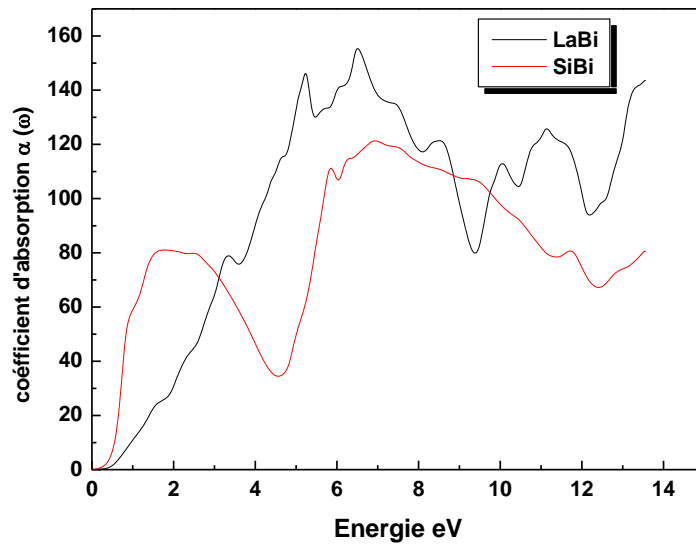
*Figure III.7: variation de la réflectivité en fonction de l'énergie pour les composés binaires LaBi et SiBi.*

### **E- Absorption**

L'analyse des courbes montre que les seuils d'absorption fondamentaux apparaissent à des énergies relativement faibles, indiquant une bonne réponse optique dès les basses énergies. Le seuil d'absorption débute autour de 0.25 eV pour LaBi et 0.04 eV pour SiBi, ce qui confirme la nature métallique observée précédemment.

Le composé LaBi atteint une valeur maximale du coefficient d'absorption à environ 6.73 eV, tandis que SiBi présente un pic maximal à environ 6.65 eV. On observe également la présence de pics secondaires bien marqués dans les deux cas,

Pour LaBi, plusieurs pics secondaires apparaissent entre 3.73 eV et 12 eV, avec une structure complexe suggérant de multiples transitions. Le spectre de SiBi montre des pics secondaires notables autour de 4.5 eV, 11.41 eV, et 12.69 eV.



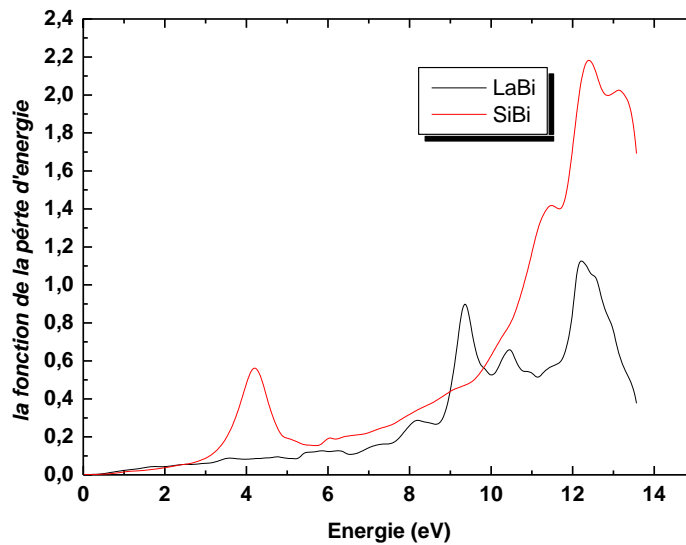
*Figure III.8: variation du coefficient d'absorption en fonction de l'énergie pour les composés binaires LaBi et SiBi*

#### **f- Spectre de la perte d'énergie des électrons**

La figure (III.9) illustre le spectre de la perte d'énergie des électrons pour les composés binaires LaBi et SiBi en fonction de l'énergie photonique dans l'intervalle [0–14.5 eV].

On observe que le composé SiBi présente un pic principal de perte d'énergie autour de 12.40 eV, tandis que LaBi atteint son maximum à environ 6.53 eV. Ces pics indiquant une forte atténuation de l'onde électromagnétique due à l'absorption d'énergie par les électrons libres.

La présence de tels pics traduit l'interaction intense des électrons avec le champ électromagnétique incident, ce qui reflète le comportement métallique déjà observé dans l'étude des propriétés optiques précédentes.



**Figure III.9:** variation du coefficient d'énergie perdue en fonction de l'énergie pour les composés binaires LaBi et SiBi

#### III-4. Conclusion :

Dans ce chapitre, nous avons présenté les résultats obtenus à l'aide du code WIEN2k pour l'étude des composés LaBi et SiBi, considérés comme des matériaux métalliques. Les calculs *ab initio* ont permis de déterminer avec précision leurs propriétés structurales, optique et électroniques. En particulier, la densité d'états au niveau de Fermi met clairement en évidence le caractère métallique de LaBi et SiBi. Ces résultats constituent une étape importante dans la compréhension du comportement physique de ces matériaux et ouvrent la voie à des investigations futures plus approfondies.

## Références bibliographiques

- [1] Torriss, B. (2017). Modèle des électrons libres et propriétés des métaux. Mémoire de maîtrise, Institut National de la Recherche Scientifique.
- [2] O. K. Andersen, Phys. Rev. B 12, 3060 (1975).
- [3] O. K. Andersen, Phys. Rev. B 12, 3060 (1975).
- [4] Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka and J. Luitz, Wien2K: Programme à ondes planes en plus des orbitales locales pour le calcul des propriétés des cristaux (Université de technologie de Vienne, Austria, (2008).
- [5] Z. Wu, R. E. Cohen, Phys. Rev. B 73, 235116 (2006).
- [6] E Engel et S H Vosko Phys. Rev. B 47 13164 (1993).
- [7] F. Tran et P. Blaha, Phys Rev.Lett 102, 226401 (2009).
- [8] J. P. Perdew, Y. Wang, Phys. Rev. B 45, 13244 (1992).
- [9] FD Murnaghan, Proc .Natl .Acad.Sci.USA 30,5390 (1944).
- [10] X. Wang, G. Deng, W. Yu, B. Wang, X. Li, Y. Liu, et al., Eur. Phys. J. Plus 134, 287 (2019).
- [11] Somaiya, R. N., Sonvane, Y. A., & Gupta, S. K. (2020). Exploration of the strain and thermoelectric properties of hexagonal SiX (X = N, P, As, Sb, and Bi) monolayers. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 3990
- [12] Davidov D, Bucher E, Rupp L W, Longinotti D and Rettori C 1974 Phys. Rev. B 9 2879
- [13] Ciftci, Y. O., Colakoglu, K., & Deligoz, E. (2008). *The structural, thermodynamical, elastic, and vibrational properties of LaBi*. Journal of Physics: Condensed Matter, 20, 345202.
- [14] Vaitheeswaran G, Kanchana V and Rajagopalan M 2002 Physica B 315 6464
- [15] Ciftci, Y. O., Colakoglu, K., & Deligoz, E. (2008). *The structural, thermodynamical, elastic, and vibrational properties of LaBi*. Journal of Physics: Condensed Matter, 20(34), 345202.
- [16] Gackowska, J., Gazda, M., Trzebiatowski, K., & Kusz, B. (2008). Structure and electric conductivity of reduced lead–germanate, bismuth–germanate and bismuth–silicate glasses modified with potassium. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 354, 4319
- [17] Topological semimetal LaBi: Band inversion and bulk Dirac points, *Phys. Rev. B* 96, 165145 (2017)
- [18] F. Bassani, G. Pastori Parravicini, États électroniques et transitions optiques dans les solides, Pergamon Press, Oxford, (1973).
- [18] N. V. Foregone, Phys. Rev. B 3, 1862 (1971).
- [19] R. Franco, P. Mori-Sánchez, J. M. Recio, et R. Pandey, Phys. Rev. B 68, 195208 (2003).
- [20] W. M. Yim, J. P. Dismukes, E. J. Stofko, and R. J. Poff, J. Phys. Chem. Solids 33, 501 (1972).
- [21] C. Lee, W. Yang et R.G. Parr, Phys. Rev. B 37, 785 (1988)

[22] A.P. Becke, Phys.Rev. A 38, 3098 (1988).

[24] Comparative study of the compensated semi-metals LaBi and LuBi : A first-principles approach Urmimala Dey Centre for Theoretical Studies, Indian Institute of Technology Kharagpur, Kharagpur-721302, India

[25] Azzouz, L., Halit, M., Denawi, H., Charifi, Z., Baaziz, H., Rérat, M., & Matta, C. F. (2022). RbCeX<sub>2</sub> Crystal (X = S, Se, Te): Pressure-Induced Spin-Selective Gapless Transition and Response Properties. *Journal of Alloys and Compounds*, 898, 162760.

## *CONCLUSION GÉNÉRALE*

Le travail a été consacré à l'étude théorique des propriétés structurales, électroniques et optiques des composés binaires SiBi et LaBi. Il se compose d'un ensemble de résultats récents obtenus par la méthode des ondes planes augmentées (FP-LAPW) dans le cadre de la Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

Notre travail est réparti en trois sections: La première concerne une étude détaillée des propriétés structurales des composés binaires SiBi et LaBi. La seconde partie est consacrée à l'étude des propriétés électroniques et dans la dernière partie on a étudié les propriétés optiques.

Concernant les propriétés structurales on a trouvé que: les résultats calculés de paramètre du réseau et de module de compressibilité sont en bon accord avec les valeurs théoriques et expérimentales disponibles dans la littérature. En outre, les résultats de nos simulations réalisées à l'aide de l'approximation WC-GGA se sont avérés plus précis que ceux obtenus par la méthode GGA. Ces conclusions, qui résultent de nos analyses, concordent avec celles présentées dans d'autres travaux théoriques.

D'après l'étude des propriétés électroniques on constate que: nos résultats confirment que le composé LaBi est un métal à gap direct et la même chose pour le SiBi. Les valeurs du gap obtenues par les approximations (WC-GGA) et mBJ concordent bien avec les résultats expérimentaux et théoriques. Nous avons également étudié les densités d'états totale et partielle (DOS) des composés binaires LaBi et SiBi.

Le calcul des propriétés optiques montre que: Les valeurs des grandeurs optiques calculées sont en bon accord avec les prédictions théoriques et expérimentales. Et les composés binaires LaBi et SiBi sont à priori des bons candidats pour une utilisation dans le domaine de l'ultraviolet.