

N°d'ordre :

Université de Saida– Dr. Moulay Tahar
Faculté des Sciences

Thèse

Présentée pour obtenir le diplôme de

Doctorat 3^{ème} Cycle

Filière : Physique

Spécialité : Physique du rayonnement

Par :

Zoheir AKIL

Thème :

**Etude des propriétés structurales, électroniques, optiques
et thermoélectriques du chalcogénure $I_2-II-IV-S_4$**



Thèse soutenue le 19/10/2022 devant le jury composé de :

N°	Nom et prénom	Grade	Etablissement	Qualité
01	DJAAFRI Tayeb	MCA	Université de Saida – Dr. Moulay Tahar	Président
02	ZEMOULI Mostefa	MCA	Université de Saida – Dr. Moulay Tahar	Rapporteur
03	BOUTALEB Habib	MCA	Université de Saida – Dr. Moulay Tahar	Co-rapporteur
04	BENHALIMA Nadia	MCA	Université de Saida – Dr. Moulay Tahar	Examineur
05	MEBREK Moued	MCA	Centre Universitaire Nour Bachir El Bayadh	Examineur
06	BERBER Mohamed	MCA	Centre Universitaire Nour Bachir El Bayadh	Examineur

Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier Allah le tout puissant et miséricordieux, qui m'a donné la force et la patience d'accomplir ce travail.

Ce travail de thèse a été réalisé au Laboratoire d'Études Physico-chimiques (LEPC) de l'Université Dr. T. Moulay de Saïda. Je tiens à exprimer mes vifs remerciements à son Directeur Pr. ELKEURTI Mohammed de m'avoir accueilli dans son laboratoire et de mettre à ma disposition tout les moyens nécessaires à la réalisation de mon travail. Je le remercie également pour son soutien constant, ses remarques intéressantes ainsi que son rapport humain et sympathique avec moi tout au long de mon séjour au laboratoire.

Je remercie sincèrement le Dr. DJAAFRI Tayeb pour m'avoir fait l'honneur de présider le jury de thèse. Je remercie aussi les Docteurs BENHALIMA Nadia de l'Université Dr. T. Moulay de Saida, MEBREK Moued et BERBER Mohamed du Centre Universitaire Nour Bachir à El Bayadh d'avoir examiné ce travail.

J'adresse également mes remerciements les plus chaleureux à mes directeurs de thèse les docteurs ZEMOULI Mostefa et BOUTALEB Habib de m'avoir épaulé tout au long de ce travail, et avoir cru en mes idées et m'avoir laissé cette exaltante liberté à la recherche.

Je remercie très sincèrement le Pr. AMARA Kadda, pierre angulaire du laboratoire, pour son soutien déterminant, ses connaissances, sa disponibilité, sa gentillesse et son empathie qui ont joué un rôle clé dans ma thèse. Je ne peux oublier la Dr. KHELFAOUI Friha qui m'a fait profiter de son savoir ainsi que pour ses critiques et remarques constructives.

Enfin, je remercie toutes les personnes qui ont participé de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

Dédicace

Grâce à mon Dieu

Je dédie ce travail à :

Mes chers parents que j'aime plus que tout le monde

Mon cher grand père et ma grand-mère, Dieu les protège

Ma chère tante Mokhtaria

Mes frères Mohamed et Abdelmalek

Mes sœurs Imène et Khouloud

Toute la famille, chacun par son nom

Tous mes amis

Mes chers enseignants

Merci à tous mes chers collègues de travail, chacun par son nom

Tous ce qui aime le bonheur pour tout le monde

Table des matières

Table des figures

Liste des tableaux

Liste des abréviations

Introduction générale 13

Références bibliographiques 16

Chapitre I : Généralité sur les chalcogénures

I.1. Introduction 19

I.2. Chalcogène et chalcogénure 19

I.3. Les chalcogénures binaires, ternaires et quaternaires 20

I.4. Domaines d'applications des chalcogénures 22

I.4.a. Photovoltaïque 22

I.4.b. Optique non linéaire 23

I.4.c. Magnétisme 24

I.4.d. Thermoélectrique 24

I.5. Pourquoi le $\text{Na}_2\text{ZnSnS}_4$? 26

I.6. Conclusion 27

Références bibliographiques 28

Chapitre II : Méthode de calcul

II.1. Introduction 37

II.2. Équation de Schrödinger 38

II.3. Approximation de Born-Oppenheimer 39

II.4. Approximation de Hartree 40

II.5. Approximation de Hartree-Fock 42

II.6. Théorie de la fonctionnelle de la densité : DFT (Density Functional Theory)
..... 44

II.6.a. Densité électronique 44

II.6.b. L'approche de Thomas-Fermi 45

II.6.c. Théorèmes d'Hohenberg-Kohn (1964) 45

II.6.d. Approche de Kohn-Sham 47

II.6.e. Résolution des équations de Kohn-Sham 49

II.7. Théorie des perturbations de la fonctionnelle de la densité : DFPT (Density Functional Perturbation Theory) 51

II.8. Fonctionnelles d'échange-corrélation	52
II.8.a. Approximation de la densité locale : LDA (Local Density Approximation)	52
II.8.b. Approximation du gradient généralisé : GGA (Generalized Gradient Approximation)	54
II.8.c. Fonctionnelles hybride	55
II.8.c.1. Fonctionnelle hybride HSE06 (Heyd-Scuseria-Ernzerhof)	55
II.8.d. Approximation Méta-GGA.....	56
II.8.d.1 Fonctionnelle SCAN (Strongly Constrained Appropriately Normed)	56
II.8.e. Potentiel mBJ (modified Becke-Johnson).....	58
II.9. Méthode FP-LAPW+lo (Full Potential Linearized Augmented Plane Waves plus local orbitals)	59
II.9.a. Méthode APW	60
II.9.b. Méthode LAPW	62
II.9.c. Méthode APW+lo	63
II.9.d. Méthode FP-LAPW	64
II.10. Méthode PP-PW (Pseudo Potential Plane Wave)	64
II.8. Conclusion	66
Références bibliographiques	68

Chapitre III : Résultats & Interprétations

III.1. Introduction	75
III.2. Stabilité structurale	77
III.3. Stabilité dynamique	81
III.4. Stabilité mécanique	84
III.5. Stabilité de la phase	88
III.6. Propriétés électroniques	91
III.6.a. Structure de bande	91
III.6.b. Densité d'états	92
III.6.c. Densité de charges électroniques	93
III.7. Propriétés optiques	93
III.7.a. Fonction diélectrique	96
III.7.b. Coefficient d'absorption	99
III.7.c. Réflectivité	100
III.7.d. Indice de réfraction	101
III.7.e. Fonction de perte d'énergie	102
III.7.f. Génération de seconde harmonique (SHG)	103
III.8. Propriétés thermodynamiques	110
III.8.a. Volume du réseau	112

III.8.b. Module de compressibilité	113
III.8.c. Température de Debye	114
III.8.d. Coefficient de dilatation thermique	115
III.8.e. Capacités calorifiques	116
III.8.f. Entropie	118
III.9. Propriétés thermoélectriques	120
III.9.a. Coefficient de Seebeck	121
III.9.b. Conductivité électrique	122
III.9.c. Conductivité thermique	123
III.9.d. Facteur de mérite	124
III.10. Conclusion	125
Références bibliographiques	127
Conclusion Générale	133

Table des figures

I.1. Structure cristalline de ZnS	20
I.2. Diagramme de substitution croisée pour sélectionner un chalcogénure quaternaire	22
II.1. Modélisation d'un Système d'électrons corrélés par un système d'électrons indépendants (Approche de KS)	47
II.2. Schéma itératif de la procédure auto cohérente destiné à résoudre les équations de Kohn-Sham	50
II.3. Schéma représentatif de l'approximation LDA. La distribution de la densité électronique réelle (à gauche) est approximée en plusieurs locaux de densité électronique uniforme (à droite)	52
II.4. Division d'une cellule unité en une région muffin tin et une région interstitielle.....	60
II.5. Schéma de principe d'un pseudopotentiel. La fonction d'onde (Ψ^{AE}) calculée dans le potentiel de tous les électrons (V^{AE}) (lignes pleines) et la pseudo-fonction d'onde (Ψ^{PP}) calculée dans le pseudopotentiel (V^{PP}) (lignes pointillés) sont comparés. Au-delà du rayon de coupure choisi r_c , la pseudo-fonction d'onde et les pseudopotentiels doivent être identiques à ceux de tous les électrons.....	65
III.1. Structures cristallines de NZTS dans les quatre phases : (a) KS, (b) ST, (c) PMCA et (d, d') WS.	78
III.2. Énergie totale calculée en fonction du volume pour les structures KS, WS, ST et PMCA du composé NZTS.....	79
III.3. Environnement de coordination de Na^+ , Zn^{+2} et Sn^{+4} dans NZTS pour la phase KS	79
III.4. Dispersion des phonons le long des directions principales de haute symétrie dans la zone de Brillouin de NZTS	83
III.5. Densité états des phonons de NZTS	83

III.6. Régions de potentiel chimique pour NZTS couverte par les potentiels chimiques $\Delta\mu_{\text{Zn}}$ et $\Delta\mu_{\text{Sn}}$ à différents plans $\Delta\mu_{\text{Na}}$: (a) -1.6 eV, (b) -1.8 eV, (c) -2.0 eV et (d) -2.1 eV	90
III.7. La structure de bandes selon les directions de haute symétrie de la première zone de Brillouin de NZTS	92
III.8. La densité d'états totales et partielles de NZTS	93
III.9. La densité de charges électroniques du composé NZTS le long du plan (102)	94
III.10. La partie imaginaire de la fonction diélectrique de NZTS	97
III.11. La partie réelle de la fonction diélectrique de NZTS	98
III.12. Le coefficient d'absorption de NZTS	100
III.13. Les spectres de réflectivité optique de NZTS	101
III.14. L'indice de réfraction $n(\omega)$ de NZTS	102
III.15. Les fonctions de perte d'énergie de NZTS	103
III.16. Schéma montrant le principe du phonème de SHG	105
III.17. Schéma montrant le principe du phonème de SFG	105
III.18. Schéma montrant le principe du phonème de DFG : (a) en présence de ω_2 , (b) en absence de ω_2	105
III.19. Valeurs absolues des susceptibilités non linéaires $\chi_{ijk}^{(2)}$	106
III.20. Spectre total $\text{Im}\chi_{312}^{(2)}$ calculé avec les contributions intra $(2\omega)/(\omega)$ - et inter $(2\omega)/(\omega)$ -bandes	108
III.21. Susceptibilités non linéaires de second ordre calculées de NZTS. (a) $\chi_{ijk}^{(2)}$; (b) le d_{eff}	109
III.22. Courbe de dispersion des parties réelle et imaginaire calculées de $\chi_{312}^{(2)}$...	110
III.23. La relation entre le volume du réseau et la température à différentes pressions pour NZTS.....	113
III.24. La relation entre le module de masse et la température à différentes pressions pour NZTS.....	114

III.25. Variation de la température de Debye en fonction de la température à différentes pressions pour NZTS.....	115
III.26. Le coefficient de dilatation thermique en fonction de la température à différentes pressions pour NZTS.....	116
III.27. La capacité calorifique C_V en fonction de la température T à différentes pressions pour NZTS	117
III.28. La capacité calorifique C_P versus température T à différentes pressions pour NZTS	118
III.29. Variation de l'entropie en fonction de la température à différentes pressions pour NZTS.....	119
III.30. Variation du coefficient de Seebeck en fonction de la température	122
III.31. Variation de la conductivité électrique en fonction de la température....	123
III.32. Variation de la conductivité thermique électronique en fonction de la température	124
III.33. Variation du facteur de mérite en fonction de la température	125

Liste des tableaux

III.1 : Paramètres structuels d'équilibre (a , b/a , c/a , volume d'équilibre (V), module de compressibilité (B) et sa dérivée de pression (B') et les positions atomiques). Les valeurs expérimentales sont également indiquées à titre de référence	80
III.2 : Longueurs de liaison calculées et angles de liaison. Les valeurs expérimentales sont également indiquées à titre de référence	81
III.3 : Constantes élastiques calculées (C_{ij} , en GPa) de NZTS	85
III.4 : Paramètres élastiques calculés : modules de compressibilité (B_V , B_R , B_{VRH} , en GPa), modules de cisaillement (G_V , G_R , G_{VRH} , en GPa), indice d'anisotropie élastique universel (A^U), module de Young (E , en GPa), constante de Lamé (λ , en GPa), coefficient de Poisson (σ) et coefficient de Pugh (B/G) de NZTS	87
III.5 : La bande interdite fondamentale de NZTS	92
III.6 : Valeurs des constantes statiques de la fonction diélectrique (ϵ), de l'anisotropie ($\delta\epsilon$), des indices de réfraction (n_0), de la biréfringence ($\Delta n(0)$) et de l'énergie pour laquelle la dispersion est nulle ($E(n=1)$)	103
III.7 : Différents pics apparaissant dans SHG et leurs correspondants dans la fonction diélectrique $\epsilon_2^{\alpha\alpha}(\omega)$	107
III.8 : Les composantes SHG : d_{123} , d_{113} , d_{311} , d_{312} et d_{eff} en pmV ⁻¹ en dessous de la limite statique ($\omega=0$)	109
III.9 : Paramètres thermiques à 0 et 300 K et pour deux pressions 0 et 30 GPa : Coefficient de dilatation thermique ($10^{-5}K^{-1}$), capacité calorifique à volume constante C_V (Jmol ⁻¹ K ⁻¹) et capacité calorifique à pression constante C_P (Jmol ⁻¹ K ⁻¹), modules compressibilité isothermes et adiabatiques B_T (GPa) et B_s (GPa), température de Debye $\Theta_D(K)$, paramètre de Grüneisen γ et entropie S (Jmol ⁻¹ K ⁻¹)	119

Liste des abréviations

APW : Augmented Plane Waves.

APW+lo : Augmented Plane Waves + local orbitals.

AZTS : $\text{Ag}_2\text{ZnSnS}_4$.

BJ : Becke-Johnson potential.

BoltzTraP : Boltzmann Transport Properties.

CB : Conduction band.

CZTS : $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$.

DFT : Density Functional Theory.

DFPT : Density Functional Perturbation Theory.

DOS: Density Of States.

ELK : ELections in K-space.

E_F : Fermi level.

FP-L/APW+lo : Full Potential / Linearized Augmented Plane Waves + local orbitals.

FP-LAPW : Full Potential Linearized Augmented Plane Waves.

GGA : Generalized Gradient Approximation.

GGA-PBE : Generalized Gradient Approximation, Perdew-Burke-Ernzerhof.

HF : Hartree-Fock.

HK : Hohenberg-Kohn.

HSE : Heyd-Scuseria-Ernzerhof.

IBZ: Irreducible Brillouin Zone.

KS : Kohn-Sham.

KS : Kesterite.

LA : Longitudinal Acoustics.

LAPW : Linearized Augmented Plane Waves.

LED : Light Emitting Diode.

LD : Laser Diode.

LDA : Local Density Approximation.

LDOS: Local Density Of States.

LDT : Laser Damage Threshold.

LSDA : Local Spin polarized Density Approximation.

TB-mBJ : Tran-Blaha modified Becke Johnson potentiel.

NLO : Non Linear Optic.

NZTS : $\text{Na}_2\text{ZnSnS}_4$.

OPO : Optical Parametric Oscillator.

PDOS : Partial Density Of States.

PP-PW : Pseudo Potential-Plane Wave.

PCMA : Primitive-Mixed CuAu.

QE : Quantum Espresso.

SCAN : Strongly Constrained Appropriately Normed

SCF: Self-Consistent Field.

SHG : Second Harmonic Generation.

ST : Stannite.

TA : Transverse Acoustics.

VB : Valence band.

WKS : Wurtzite-Kesterite.

WST : Wurtzite-Stannite.

WC : Wu-Cohen.

XC : Exchange-Correlation potentiel.

ZT : figure of merit.

Introduction générale

La recherche en physique des matériaux a largement contribué à l'émergence et au développement de nouvelles technologies récentes comme la spintronique, le photovoltaïque ou l'optique non linéaire (NLO). Il faut dire que les limites entre ces domaines ne dépendent que de la valeur de certains paramètres comme la bande interdite et aussi de sa nature magnétique. En fait, la spintronique exploite principalement la nature magnétique des métaux de transition impliqués dans la formation des composés, ou de l'interaction s-p provoquée entre les métaux non transitionnels et non magnétiques et l'oxygène [1,2]. Dans le domaine photovoltaïque, on s'intéresse généralement aux composés ayant une bande interdite idéalement autour de 1,5 eV et ayant des propriétés optiques et thermoélectriques adaptées [3,4]. Les composés traditionnels qui ont largement servi ce domaine sont CuInSe_2 et CuGaSe_2 [5]. Ces matériaux sont dérivés de composés binaires II-VI (par exemple ZnS). Par une autre substitution, d'autres composés quaternaires peuvent être formés tel que $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS). En suivant cette méthode, la formation de nouveaux matériaux est possible, tels que les chalcogénures quaternaires $\text{I}_2\text{-II-IV-VI}_4$ qui ont des propriétés plus fonctionnelles et utiles. Par la suite, les composés quaternaires [5–7] ont fait l'objet de recherches intensives ces dernières années où ils ont montré de bonnes performances dans le domaine photovoltaïque en raison de leurs valeurs de la bande interdite, de leurs spectres d'absorption et de leur efficacité. En conséquence, plusieurs recherches ont été consacrées pour découvrir de nouveaux composés ayant des performances similaires voire meilleures que $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ en effectuant des substitutions sur ses éléments, dans le but de trouver des composés aux performances optimisées et respectueux de l'environnement, peu coûteux et naturellement abondants. Cette substitution pourrait fournir des composés ayant des caractéristiques différentes de celles du domaine photovoltaïque, et donc le matériau pourrait convenir à d'autres applications telles que des applications NLO. Évidemment la valeur de la band interdite n'est pas le seul paramètre déterminant, mais d'autres critères et performances auxquels doivent répondre les matériaux NLO

sont requis, par exemple un coefficient NLO important, une large gamme de transparence, un seuil de dommage laser (LDT) élevé, haute conductivité thermique [8]. Ainsi, $\text{Ag}_2\text{ZnSnS}_4$ (AZTS) a été formé en remplaçant le cuivre (Cu) par l'argent (Ag) [9]. Mais comme Ag est rare, Berman et al. [10] rapportent une étude théorique de $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ et suggèrent de remplacer le métal de transition (Cu) par un métal alcalin (Na) par différentes concentrations de dopage. Ils ont découvert que la bande interdite de $\text{Na}_2\text{ZnSnS}_4$ (NZTS) est plus élevée que de CZTS et que les performances photovoltaïques des cellules solaires à base de CZTS dépendent de la concentration de dopage. D'autre part, et plus récemment, le composé NZTS a été synthétisé par He et al. [8] et Bousselmi et al. [11]. Les résultats obtenus montrent que NZTS est un matériau prometteur dans les applications optiques non linéaires [8]. La rareté des données physiques dans la littérature sur ce matériau nous incite à explorer ses propriétés structurales, dynamiques, élastiques, électroniques, optiques, thermodynamiques et thermoélectriques. Par conséquent, le présent travail constitue une étude théorique du composé chalcogénure quaternaire $\text{Na}_2\text{ZnSnS}_4$ par les méthodes des premiers principes en utilisant la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total plus orbitale locale, FP-LAPW+lo (Full Potential Linearized Augmented Plane Wave plus local orbitals) [12] dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité, DFT (Density Functional Theory) implémentée dans le code Wien2k [13] et ELK [14] (ELections in K-space). De plus, le code Quantum Espresso (QE) [15] qui basé sur la méthode pseudopotentiel-ondes planes, PP-PW (Pseudo Potential Plane Wave) [16,17], dans le cadre de théorie des perturbations de la fonctionnelle de la densité, DFPT (Density Functional Perturbation Theory) [18] a été utilisées pour réalisés les propriétés dynamiques.

La présente thèse sera organisée comme suit :

- Dans le chapitre 1, nous donnons une généralité sur les chalcogénures quaternaires et nous introduisons l'importance de la présente étude.

- Dans le chapitre 2, nous décrivons quelques principes fondateurs de la théorie de la DFT, la théorie de la DFPT, la méthode FP-LAPW et la méthode PP-PW.
- Dans le chapitre 3, nous présentons et discutons les propriétés physiques prédites du composé chalcogénure quaternaire $\text{Na}_2\text{ZnSnS}_4$.
- Enfin nous concluons ce travail en rappelant les principaux résultats obtenus.

Références bibliographiques

- [1] Boutaleb H, Khelfaoui F, Amara K, Hamlat M and Akil Z 2020 New stable half-metallic ferromagnetic structure of KO *Phase Transitions* **93** 217–27
- [2] Volnianska O and Boguslawski P 2010 Magnetism of solids resulting from spin polarization of p orbitals *Journal of Physics: Condensed Matter* **22** 073202
- [3] Besse R, Sabino F P and da Silva J L F 2016 Electronic structure of layered quaternary chalcogenide materials for band-gap engineering: The example of $\text{Cs}_2\text{M}^{\text{II}}\text{M}_3^{\text{IV}}\text{Q}_8$ *Physical Review B* **93** 165205
- [4] Weston L and Stampfl C 2018 Machine learning the band gap properties of kesterite $\text{I}_2\text{--II--IV--V}_4$ quaternary compounds for photovoltaics applications *Physical Review Materials* **2** 85407
- [5] Nagoya A, Asahi R, Wahl R and Kresse G 2010 Defect formation and phase stability of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ photovoltaic material *Physical Review B* **81** 113202
- [6] Ramkumar S P, Miglio A, van Setten M J, Waroquiers D, Hautier G and Rignanese G-M 2018 Insights into cation disorder and phase transitions in CZTS from a first-principles approach *Physical Review Materials* **2** 085403
- [7] Chen S, Yang J-H, Gong X-G, Walsh A and Wei S-H 2010 Intrinsic point defects and complexes in the quaternary kesterite semiconductor $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ *Physical Review B* **81** 245204
- [8] He J, Guo Y, Huang W, Zhang X, Yao J, Zhai T and Huang F 2018 Synthesis, crystal structure, and optical properties of noncentrosymmetric $\text{Na}_2\text{ZnSnS}_4$ *Inorg Chem* **57** 9918–24
- [9] Guo H, Ma C, Zhang K, Jia X, Li Y, Yuan N and Ding J 2018 The fabrication of Cd-free $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4\text{-Ag}_2\text{ZnSnS}_4$ heterojunction photovoltaic devices *Solar Energy Materials and Solar Cells* **178** 146–53
- [10] Berman S, Sai Gautam G and Carter E A 2019 Role of Na and Ca as isovalent dopants in $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ solar cells *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* **7** 5792–800
- [11] Bousselmi G, Khemiri N, Benali A, Graca M P F, Santos R F, Costa B F O and Kanzari M 2020 Synthesis and study of structural, optical, and electrical

- properties of nontoxic and earth-abundant $\text{Na}_2\text{ZnSnS}_4$ material *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* **31** 18858–69
- [12] Blaha P, Schwarz K, Sorantin P and Trickey S B 1990 Full-potential, linearized augmented plane wave programs for crystalline systems *Computer Physics Communications* **59** 399–415
- [13] Blaha P, Schwarz K, Tran F, Laskowski R, Madsen G K H and Marks L D 2020 WIEN2k: An APW+ lo program for calculating the properties of solids *The Journal of Chemical Physics* **152** 74101
- [14] Dewhurst K, Sharma S, Nordstrom L, Cricchio F, Bultmark F, Gross H, Ambrosch-Draxl C, Persson C, Brouder C and Armiento R 2016 The elk FP-LAPW code *ELK*, <http://elk.sourceforge.net>
- [15] Giannozzi P, Baroni S, Bonini N, Calandra M, Car R, Cavazzoni C, Ceresoli D, Chiarotti G L, Cococcioni M and Dabo I 2009 QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials *Journal of physics: Condensed matter* **21** 395502
- [16] Baidya S 2014 Interplay Of Charge, Orbital And Spin In Correlated Transition Metal Oxides
- [17] Hagiwara S 2017 Positron States in Solids and at Surfaces Studied by Two-component Density Functional Theory
- [18] Baroni S 2001 de Gironcoli, A. Dal Corso, and P. Giannozzi *Rev. Mod. Phys* **73** 515

Chapitre I

Généralité sur les chalcogénures

Contenu du chapitre

I.1. Introduction	19
I.2. Chalcogène et chalcogénure	19
I.3. Les chalcogénure binaires, ternaires et quaternaires	20
I.4. Domaines d'applications des chalcogénures	22
I.4.a. Photovoltaïque	22
I.4.b. Optique non linéaire	23
I.4.c. Magnétisme	24
I.4.d. Thermoélectrique	24
I.5. Pourquoi le $\text{Na}_2\text{ZnSnS}_4$?	26
I.6. Conclusion	27
Références bibliographiques	28

I.1. Introduction

Cette thèse est consacrée à l'étude théorique des propriétés structurales, dynamiques, électroniques, élastiques, optiques (linéaires et non linéaires), thermodynamiques et thermoélectriques d'un chalcogénure quaternaire NZTS. Dans ce chapitre, nous faisons une description générale sur les chalcogénures et ses origines, où nous nous intéressons aux chalcogénures quaternaires, et nous donnons un aperçu de leurs structures et leurs applications.

I.2. Chalcogène et chalcogénure

Le terme chalcogènes vient du mot grec **chalcos** du grec « minerais » et gena « naissance ». Les chalcogènes sont des éléments du groupe VI-A du tableau périodique. Ces éléments sont : le soufre (S), le sélénium (Se) et le tellure (Te). Le sous-groupe VI-A contient également l'oxygène (O) et le polonium (Po). Les chalcogénures sont des composés chimiques contenant principalement un ou deux anions chalcogènes (par exemple, S, Se ou Te) et d'au moins un autre élément électropositif. Les chalcogénures sont parfois appelés éléments de la famille de l'oxygène et comprennent les sulfures, les sélénures et les tellures, ainsi que l'élément radioactif, le polonium. Souvent, l'oxygène est traité séparément des autres chalcogènes, parfois même exclu du champ d'application du terme « chalcogène », en raison de son comportement chimique très différent du soufre, du sélénium, du tellure et du polonium[1]. Les applications des composés formés par les trois chalcogènes importants : le soufre, le sélénium et le tellure sont différentes. En particulier, les matériaux à base de S trouvent des applications dans les dispositifs optoélectroniques. Les matériaux à base de Se sont plus souvent utilisés pour l'imagerie et les applications biomédicales. Ils trouvent également des applications pour les capteurs sélectifs d'ions et les cellules solaires modernes. Les matériaux à base de Te sont largement utilisés dans les dispositifs de mémoire basés sur le changement de phase ainsi que dans les détecteurs infrarouges[2].

I.3. Les chalcogénure binaires, ternaires et quaternaires

Les chalcogénures binaires II-VI ont suscité un intérêt croissant en raison de leurs applications potentielles dans les diodes électroluminescentes (LED) et les diodes laser (LD). Depuis la première mise en œuvre d'un laser à émission bleu-vert utilisant le ZnSe par Haase et al.[3], de nombreux travaux expérimentaux et théoriques ont été rapportés sur les chalcogénures binaires II-VI, tels que les chalcogénures à base de zinc[4–6], de calcium[7,8] et de béryllium[9].

L'un des chalcogénures binaires II-VI les plus connu et qui a une a subi attention particulière est le sulfure de zinc (ZnS). C'est un semiconducteur qui peut cristalliser dans deux structure possibles, zinc-blende ou wurtzite (Figure I.1). Ce composé est couramment utilisé comme substrat pour l'optique infrarouge. En tant qu'important semiconducteur, le sulfure de zinc a attiré une grande attention non seulement pour ses excellentes propriétés physiques telles qu'une large bande interdite (3.78 eV), un indice de réfraction élevé et une transmittance élevée dans le domaine visible, mais aussi pour son grand potentiel pour les applications dans les dispositifs optiques, électroniques et optoélectroniques[10].

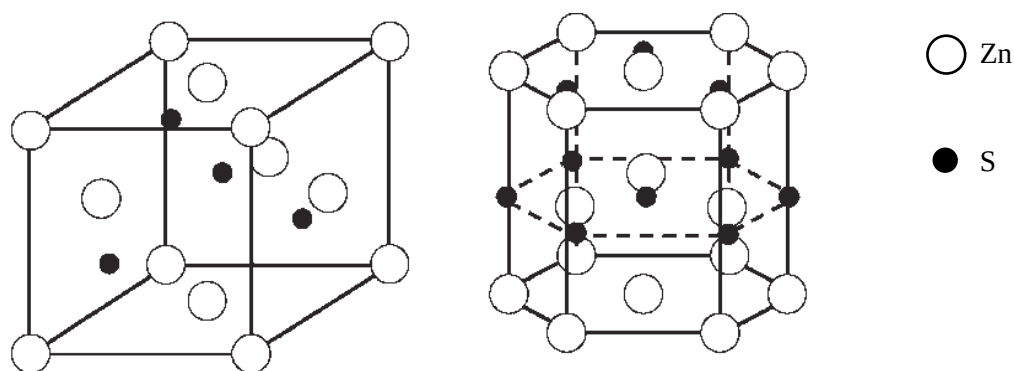


Figure I.1. Structure cristalline de ZnS

A partir des chalcogénures binaires II-VI, les chalcogénures ternaires I-III-VI₂ peuvent être générés par des substitutions de deux atomes de groupe II par un atome de groupe I et un atome de groupe III, la règle de l'octet étant toujours respectée. Ces semiconducteurs ternaires présentent des propriétés plus flexibles résultant de leurs libertés chimiques et structurales améliorées. Par exemple, la

bande interdite de CuGaSe_2 (1.68 eV) étant inférieure à celle de ZnS (3.78 eV), donc ce composé ternaire est plus adapté à une application dans les cellules solaires à couche mince [11]. Si ce ternaire dérive à partir de la structure zinc-blende, le ternaire résultant cristallise dans la structure CuAu ou chalcopyrite, mais si cette substitution est effectuée à partir de la structure wurtzite, le ternaire cristallise dans la structure wurtzite-CuAu ou wurtzite-chalcopyrite mince (Figure I.2) [11].

Si l'on envisage une autre substitution ordonnée sur les sites de cations, on peut augmenter encore les libertés chimique et structurelle pour former de nouveaux chalcogénures quaternaires, qui ont des propriétés plus fonctionnelles et utiles. En particulier, la liberté accrue permettra aux scientifiques d'adapter les propriétés chimiques et physiques pour satisfaire une certaine exigence. Au cours de la dernière décennie, les chalcogénures quaternaires de formule $\text{I}_2\text{-II-IV-VI}_4$ (I=Cu, Ag, II=Mg, Zn, Cd, Hg, IV= Si, Ge, Sn et VI= chalcogène) ont reçu une attention croissante pour leurs propriétés physiques accordables prometteuses et leurs larges applications dans le domaine du photovoltaïque[12–14], l'optique non linéaire [15–18], les cellules solaires[11,19–21], le magnétisme[22–24] et la thermoélectricité[25–28]. Ces quaternaires peuvent être formés par le remplacement deux atomes de groupe III par un atome de groupe II et un atome de groupe IV[29]. Le composé résultant est classé dans les structures Kesterite (KS), Stannite (ST) ou Primitive-Mixed CuAu (PMCA) si les substitutions sont effectuées à partir de la structure zinc-blende de ZnS , mais si les substitutions sont effectuées à partir de la structure wurtzite, ces quaternaires cristallisent dans la structure Wurtzite-Kesterite (WKS) ou Wurtzite-Stannite (WST) (Figure I.2).

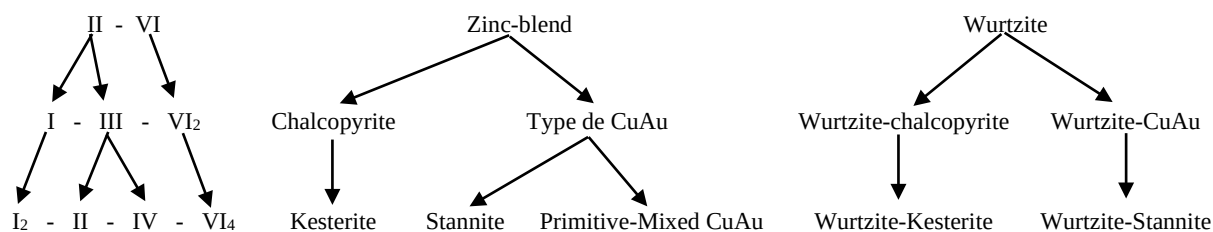


Figure I.2. Diagramme de substitution croisée pour sélectionner un chalcogénure quaternaire.

Les études les plus récentes ont montré que les cristaux de chalcogénures quaternaire avec les compositions $A^I_2-B^{II}-C^{IV}-Q_4$ sont cruciaux pour certaines applications médicales et militaires en raison de leurs propriétés optiques non linéaires (NLO) infrarouges idéales. Seule une petite fraction de ces matériaux NLO à effet de génération de deuxième harmonique (SHG) est disponible dans le commerce. Des matériaux tels que Ag_2BaGeS_4 , $Ag_2BaGeSe_4$, Ag_2BaSnS_4 et $Ag_2BaSnSe_4$ pourraient être SHG actifs pour différentes applications et ils sont maintenant au centre de la recherche sur les chalcogénures [30]. Cu_2SrSiS_4 et Cu_2SrSnS_4 présentent un LDT élevé et d'excellentes performances SHG, ce qui en fait des matériaux prometteurs pour les applications IR NLO[31,32].

I.4. Domaines d'applications des chalcogénures

I.4.a. Photovoltaïque

En raison de l'augmentation de la demande énergétique mondiale avec la diminution des ressources fossiles, il est devenu nécessaire de diversifier les sources d'énergie et de passer aux énergies renouvelables, largement disponibles. Auparavant, la conversion photovoltaïque était la solution optimale pour l'électrification des zones rurales, en particulier les zones désertiques, vue l'abondance de l'énergie solaire dans ces régions, mais avec cette situation, il est devenu nécessaire d'étendre l'utilisation des énergies renouvelables, notamment l'énergie solaire.

Actuellement, les cellules photovoltaïques les plus courantes sont principalement à base de silicium, mais ce domaine connaît un développement remarquable en recherchant d'autres matériaux à base d'éléments abondants, non toxiques et peu coûteux pour remplacer le silicium. Les semi-conducteurs chalcogénures offrent d'excellentes propriétés optoélectroniques pour leur utilisation dans les cellules solaires, illustrées par la commercialisation des technologies photovoltaïques à base de $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ et CdTe [12]. Récemment, plusieurs autres chalcogénures sont apparus comme des photoabsorbeurs prometteurs pour la conversion de l'énergie solaire en électricité, tels que les chalcogénures quaternaires $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) et $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ qui ont des gaps énergétiques de 1.45 eV et 1.41 eV, respectivement qui est dans la plage optimale pour les applications photovoltaïque[33].

I.4.b. Optique non linéaire

Les lasers de différentes fréquences sont essentiels à la vie quotidienne car ils jouent un rôle important dans la communication[34], la navigation[35]et la surveillance de l'environnement[36]. Les matériaux optiques non linéaires (NLO) peuvent modifier les fréquences des lasers par le biais d'effets NLO tels que la génération de seconde harmonique (SHG) et l'oscillation paramétrique optique (OPO)[37].

Les matériaux NLO idéaux doivent répondre à plusieurs critères : (i) large bande interdite, (ii) grand coefficient NLO, (iii) grande plage de transparence, (iv) seuil de dommage aux lasers (LDT) élevée et (v) une conductivité thermique élevée [38]. Dans la région lumineuse IR, les chalcogénures métalliques sont plus souvent utilisés pour leurs larges transparences IR. Parmi eux, AgGaQ_2 ($\text{Q} = \text{S}, \text{Se}$) et ZnGeP_2 . Ils possèdent la structure cristalline du type chalcopyrite et ont de grand coefficient NLO[39–42]. Cependant, ces matériaux ne conviennent pas aux applications à haut puissance pour leurs petits LDT[38]. Nombreux matériaux NLO IR ont été trouvés dans une combinaison de A/IIB/IVA/Q ($\text{A} = \text{métal alcalin}$, $\text{Q} = \text{chalcogène}$). Par exemple, le $\text{Na}_2\text{ZnSnS}_6$ présente des bonnes propriétés

d'optiques non linéaires, en particulier, une forte réponse SHG ($4\times\text{AgGaS}_2$) et LDT élevé ($2\times\text{AgGaS}_2$)[43,44]. Par conséquent, l'exploration de nouveaux composés A/IIB/IVA/Q peut conduire à des matériaux NLO.

I.4.c. Magnétisme

La recherche de matériaux spintroniques possibles a commencé en utilisant le dopage par les métaux de transition dans des chalcogénures binaires II-VI[45]. Plus récemment, l'accent a également été mis sur les chalcogénures ternaires à structure chalcopyrite. Ces composés sont non seulement des matériaux prometteurs dans l'optique non linéaire, et les photovoltaïques, mais ils offrent également la possibilité d'afficher un comportement magnétique après l'injection de spins dans les matériaux non magnétiques parents par le dopage par des métaux de transition [46–49].

Plusieurs travaux ont été réalisés sur les chalcogénures ternaires I-III-VI₂ (I = Ag, Cu; III = Al, Ga, In et VI = S, Se, Te) dopés par des métaux de transition. Par exemple, l'état ferromagnétique (FM) était fortement favorisé pour les deux composés CuGaSe₂ et CuGaS₂ après le dopage par Mn avec une température de Curie prédite de plus de 110 K et de 160 K respectivement[50–52]. De plus, il a également été montré que le remplacement des cations III en I-III-VI₂ par des métaux de transition peut stabiliser soit l'état FM (dopage par : V, Cr ou Mn) soit l'état antiferromagnétique (AFM) avec dopage par : Fe ou Co)[53].

I.4.d. Thermoélectrique

La demande mondiale d'énergies alternatives propres devient de plus en plus drastique en raison de l'épuisement des ressources naturelles (pétrole, gaz et charbon) et l'augmentation du réchauffement climatique. La conversion de la chaleur résiduelle en énergie électrique utile est une approche écologique et simple pour résoudre les problèmes d'électricité dans le monde. Les matériaux thermoélectriques ont été considérés pour soulager la crise énergétique en se basant sur la conversion de l'énergie thermique en énergie électrique par effet Seebeck [54].

Les générateurs thermoélectriques ont attiré une grande attention en raison de leurs nombreux avantages tels que la conversion d'énergie respectueuse de l'environnement, l'absence de polluants, aucune pièce mobile, des applications à large plage de températures, une longue durée de vie, une petite taille et aucun résidu toxique. Parallèlement à la production d'électricité, les matériaux thermoélectriques ont la capacité de remplacer les méthodes de réfrigération traditionnelles en utilisant l'effet Peltier [55] car ils n'émettent pas de gaz à effet de serre. Cependant, le faible rendement de conversion limite les applications commerciales des générateurs thermoélectriques. Les matériaux thermoélectriques actuels présentent une efficacité de conversion de 5 à 20 %, qui peut être encore améliorée avec des stratégies appropriées telles que le dopage, l'alliage et la nanostructuration. L'efficacité d'un matériau thermoélectrique est déterminée par le facteur de mérite ZT [56] :

$$ZT = TS^2 \frac{\sigma}{\kappa}$$

Où : T est la température, S le coefficient Seebeck, σ la conductivité électrique, et κ la conductivité thermique.

Pour les matériaux thermoélectriques idéaux, ZT doit être ≥ 1 pour obtenir un rendement de conversion $>10\%$ [57]. Il est clair qu'il est possible d'obtenir un facteur de mérite élevé en augmentant le coefficient Seebeck et conductivité électrique ou en diminuant conductivité thermique. Le coefficient Seebeck élevé assure un rapport potentiel/thermotension élevé, la conductivité électrique élevée est nécessaire pour minimiser l'effet de Joule, et la faible conductivité thermique est nécessaire pour créer un grand gradient de température[58]. Mais ces paramètres sont pertinents les uns par rapport aux autres car ils dépendent tous de la concentration des porteurs de charge au sein du matériau[59].

Dans la gamme de température moyenne et élevée, la conductivité thermique du réseau des chalcogénures quaternaires est inférieure à celle de SiGe [60,61], et les conductivités thermiques du réseau des phases pures $\text{Cu}_2\text{MnSnSe}_4$,

$\text{Cu}_2\text{FeSnSe}_4$ et $\text{Cu}_2\text{CoSnSe}_4$ sont encore plus faibles que celles du PbTe commercial qui possède une masse atomique lourde [62,63]. Ainsi, la structure déformée induite par une faible conductivité thermique intrinsèque du réseau garantit que les chalcogénures quaternaires sont des candidats potentiels pour les matériaux thermoélectriques [25]. Malgré la faible conductivité thermique intrinsèque des chalcogénures quaternaires, il est hautement souhaitable d'améliorer encore les propriétés thermoélectriques de ces systèmes, en particulier pour l'amélioration des propriétés électriques telles que la conductivité électrique. Il a été montré qu'en utilisant des techniques appropriées, telles que le dopage, l'ingénierie de bande et la nanostructuration, les chalcogénures quaternaires peuvent présenter d'excellentes performances thermoélectriques.

1.5. Pourquoi le $\text{Na}_2\text{ZnSnS}_4$?

Nous avons vu précédemment que les chalcogénures quaternaires présentent des propriétés physiques accordables prometteuses, ce qui en fait des bons candidats dans plusieurs domaines. En effet, le composé $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) [64–66] qui a fait l'objet de recherches intensives ces dernières années où il a montré de bonnes performances dans le domaine photovoltaïque en raison de sa bande interdite, son spectre d'absorption et son efficacité. Par conséquent, plusieurs recherches ont été consacrées à découvrir de nouveaux composés ayant des performances similaires voire meilleures que $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ en effectuant des substitutions sur ses éléments, dans le but de trouver des composés aux performances optimisées et respectueux à l'environnement, peu coûteux et naturellement abondants. Cette substitution pourrait fournir des composés ayant des caractéristiques différentes de celles du champ photovoltaïque, et donc le matériau pourrait convenir à d'autres applications. Récemment, le composé $\text{Ag}_2\text{ZnSnS}_4$ (AZTS) a été formé en remplaçant le cuivre par de l'argent [67]. Mais comme Ag est rare, Berman et al.[68] ont rapporté une étude théorique sur $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ et ont suggéré de remplacer le métal de transition (Cu) par un métal alcalin (Na) par différentes concentrations de dopage. Ils ont découvert que la

bande interdite dans le $\text{Na}_2\text{ZnSnS}_4$ (NZTS) est plus élevée que dans le CZTS. D'autre part, en 2018, le composé NZTS a été synthétisé par He et al.[38] et aussi par Bousselm et al. après deux ans [69]. Les résultats obtenus ont montré que le $\text{Na}_2\text{ZnSnS}_4$ est un matériau prometteur dans les applications optiques non linéaires[38].

I.6. Conclusion

L'objectif principal de cette thèse est l'étude théorique du chalcogénure quaternaire $\text{Na}_2\text{ZnSnS}_4$ par les calculs ab-initio en utilisant la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel complet (FP-LAPW), dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). En particulier, l'examen de la stabilité énergétique, dynamique, mécanique et la stabilité de la phase de ce matériau est indispensable pour entamer l'étude des propriétés électroniques, thermiques ainsi que de la réponse optique dans le cas linéaire et non linéaire. Cependant, même si ce composé est connu, il existe peu de données sur leur propriété physico-chimiques.

La suite de cette thèse est organisée comme suit. Dans le chapitre 2, nous présentons l'état de l'art des théories et des méthodes derrière les progiciels de calcul utilisés. Dans le chapitre 3, nous présentons et discutons les propriétés prédites du composé chalcogénure quaternaire $\text{Na}_2\text{ZnSnS}_4$. Enfin nous concluons ce travail en rappelant les principaux résultats obtenus.

Références bibliographiques

- [1] Popescu M A 2001 *Non-Crystalline Chalcogenides* vol 8 (Springer Science & Business Media)
- [2] Ahluwalia G K 2017 *Applications of chalcogenides: S, Se, and Te* (Springer)
- [3] Haase M A, Qiu J, DePuydt J M and Cheng H 1991 Blue-green laser diodes *Applied Physics Letters***59** 1272–4
- [4] Tóth K, Pakkanen T A, Hirva P and Muilu J 1992 Model calculations for surfaces and chemisorption processes of zinc-chalcogenide thin films by an ab initio cluster approach *Surf Sci***277** 395–406
- [5] Mitchell D W, Das T P, Potzel W, Kalvius G M, Karzel H, Schiessl W, Steiner M and Köfferlein M 1993 First-principles investigation of Zn 67 isomer shifts in ZnF₂ and the chalcogenides ZnO, ZnS, ZnSe, and ZnTe *Physical Review B***48** 16449
- [6] Luo W, Ismail-Beigi S, Cohen M L and Louie S G 2002 Quasiparticle band structure of ZnS and ZnSe *Physical Review B***66** 195215
- [7] Yamasaki A and Fujiwara T 2002 Electronic structure of the M O oxides (M= Mg, Ca, Ti, V) in the GW approximation *Physical Review B***66** 245108
- [8] Charifi Z, Baaziz H, Hassan F E H and Bouarissa N 2005 High pressure study of structural and electronic properties of calcium chalcogenides *Journal of Physics: Condensed Matter***17** 4083
- [9] Wagner J J and Liang R K 1999 S. Gundel, M. Keim, A. Waag and J. Geurts *Phys. Stat. Sol.(b)***215** 87
- [10] Bilal M, Shafiq M, Ahmad I and Khan I 2014 First principle studies of structural, elastic, electronic and optical properties of Zn-chalcogenides under pressure *Journal of Semiconductors***35** 072001
- [11] Chen S, Gong X G, Walsh A and Wei S H 2009 Electronic structure and stability of quaternary chalcogenide semiconductors derived from cation cross-substitution of II-VI and I-III-VI₂ compounds *physical review b***79** 165211

- [12] Hadke S, Huang M, Chen C, Tay Y F, Chen S, Tang J and Wong L 2021 Emerging Chalcogenide Thin Films for Solar Energy Harvesting Devices *Chemical Reviews*
- [13] Guo Q, Ford G M, Yang W-C, Walker B C, Stach E A, Hillhouse H W and Agrawal R 2010 Fabrication of 7.2% efficient CZTSSe solar cells using CZTS nanocrystals *J Am Chem Soc***132** 17384–6
- [14] Steinhagen C, Panthani M G, Akhavan V, Goodfellow B, Koo B and Korgel B A 2009 Synthesis of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ nanocrystals for use in low-cost photovoltaics *J Am Chem Soc***131** 12554–5
- [15] McKeown Wessler G C, Wang T, Sun J-P, Liao Y, Fischer M C, Blum V and Mitzi D B 2021 Structural, Optical, and Electronic Properties of Two Quaternary Chalcogenide Semiconductors: $\text{Ag}_2\text{SrSiS}_4$ and $\text{Ag}_2\text{SrGeS}_4$ *Inorganic Chemistry***60** 12206–17
- [16] Levchenko S, Dumcenco D, Huang Y S, Arushanov E, Tezlevan V, Tiong K-K and Du C H 2011 Polarization-dependent electrolyte electroreflectance study of $\text{Cu}_2\text{ZnSiS}_4$ and $\text{Cu}_2\text{ZnSiSe}_4$ single crystals *Journal of Alloys and Compounds***509** 7105–8
- [17] Li Y, Fan W, Sun H, Cheng X, Li P and Zhao X 2011 Electronic, optical and lattice dynamic properties of the novel diamond-like semiconductors $\text{Li}_2\text{CdGeS}_4$ and $\text{Li}_2\text{CdSnS}_4$ *Journal of Physics: Condensed Matter***23** 225401
- [18] Lekse J W, Moreau M A, McNerny K L, Yeon J, Halasyamani P S and Aitken J A 2009 Second-harmonic generation and crystal structure of the diamond-like semiconductors $\text{Li}_2\text{CdGeS}_4$ and $\text{Li}_2\text{CdSnS}_4$ *Inorg Chem***48** 7516–8
- [19] Srivastava A, Sarkar P, Tripathy S K, Lenka T R, Menon P S, Lin F and Aberle A G 2020 Structural, electronic and optical properties of Ag_2MgSn (S/Se) 4 quaternary chalcogenides as solar cell absorber layer: An ab-initio study *Solar Energy***209** 206–13

- [20] Fella C M, Romanyuk Y E and Tiwari A N 2013 Technological status of Cu_2ZnSn (S, Se) 4 thin film solar cells *Solar Energy Materials and Solar Cells***119** 276–7
- [21] Schnabel T, Löw M and Ahlswede E 2013 Vacuum-free preparation of 7.5% efficient Cu_2ZnSn (S, Se) 4 solar cells based on metal salt precursors *Solar Energy Materials and Solar Cells***117** 324–8
- [22] Guo Z, Liu Z, Deng J, Lin J, Zhang Z, Han X, Sun F and Yuan W 2021 Layered quaternary chalcogenides KMgCuSe_2 and KMgCuTe_2 with paramagnetic semiconducting behavior *Journal of Alloys and Compounds***883** 160820
- [23] Shi X Y, Huang F Q, Liu M L and Chen L D 2009 Thermoelectric properties of tetrahedrally bonded wide-gap stannite compounds $\text{Cu}_{2-x}\text{Zn}_x\text{Sn}_{1-x}\text{In}_x\text{Se}_4$ *Applied Physics Letters***94** 122103
- [24] McCabe G H, Fries T, Liu M T, Shapira Y, Ram-Mohan L R, Kershaw R, Wold A, Fau C, Averous M and McNiff E J 1997 Bound magnetic polarons in p-type $\text{Cu}_{2-x}\text{Mn}_x\text{Zn}_{1-x}\text{SnS}_4$ *Physical Review B***56** 6673
- [25] Wang T, Huo T, Wang H and Wang C 2020 Quaternary chalcogenides: Promising thermoelectric material and recent progress *Science China Materials***63** 8–15
- [26] Sevik C and Çağın T 2010 Ab initio study of thermoelectric transport properties of pure and doped quaternary compounds *Physical Review B***82** 045202
- [27] Liu M, Chen I, Huang F and Chen L 2009 Improved thermoelectric properties of Cu-doped quaternary chalcogenides of $\text{Cu}_2\text{CdSnSe}_4$ *Advanced Materials***21** 3808–12
- [28] Parthé E, Yvon K and Deitch R H 1969 The crystal structure of $\text{Cu}_2\text{CdGeS}_4$ and other quaternary normal tetrahedral structure compounds *Acta Crystallographica Section B: Structural Crystallography and Crystal Chemistry***25** 1164–74

- [29] Chen S, Walsh A, Luo Y, Yang J-H, Gong X G and Wei S-H 2010 Wurtzite-derived polytypes of kesterite and stannite quaternary chalcogenide semiconductors *Physical Review B***82** 195203
- [30] Liang F, Kang L, Lin Z and Wu Y 2017 Mid-infrared nonlinear optical materials based on metal chalcogenides: structure–property relationship *Crystal Growth & Design***17** 2254–89
- [31] Yang Y, Wu K, Zhang B, Wu X and Lee M-H 2020 Infrared nonlinear optical polymorphs α - and β - $\text{SrCu}_2\text{SnS}_4$ exhibiting large second harmonic generation responses with requisite phase-matching behavior *Chemistry of Materials***32** 1281–7
- [32] Yang Y, Wu K, Wu X, Zhang B and Gao L 2020 A new family of quaternary thiosilicates $\text{Sr}_{2-2x}\text{Si}_4\text{S}_{10}\text{A}_x$ ($\text{A} = \text{Li, Na, Cu}$) as promising infrared nonlinear optical crystals *Journal of Materials Chemistry C***8** 1762–7
- [33] Goetzberger A, Hebling C and Schock H-W 2003 Photovoltaic materials, history, status and outlook *Materials science and engineering: R: Reports***40** 1–46
- [34] Wu W, Chen M, Zhang Z, Liu X and Dong Y 2018 Overview of deep space laser communication *Science China Information Sciences***61** 1–12
- [35] Henderson S W, Suni P J M, Hale C P, Hannon S M, Magee J R, Bruns D L and Yuen E H 1993 Coherent laser radar at 2 μm using solid-state lasers *IEEE transactions on geoscience and remote sensing***31** 4–15
- [36] Starke T K H, Coles G S v and Ferkel H 2002 High sensitivity NO_2 sensors for environmental monitoring produced using laser ablated nanocrystalline metal oxides *Sensors and Actuators B: Chemical***85** 239–45
- [37] Verbiest T, Houbrechts S, Kauranen M, Clays K and Persoons A 1997 Second-order nonlinear optical materials: recent advances in chromophore design *Journal of Materials Chemistry***7** 2175–89
- [38] He J, Guo Y, Huang W, Zhang X, Yao J, Zhai T and Huang F 2018 Synthesis, crystal structure, and optical properties of noncentrosymmetric $\text{Na}_2\text{ZnSnS}_4$ *Inorg Chem***57** 9918–24

- [39] Harasaki A H A and Kato K KK 1997 New data on the nonlinear optical constant, phase-matching, and optical damage of AgGaS₂ *Jpn J Appl Phys***36** 700
- [40] Boyd G D, Buehler E and Storz F G 1971 Linear and nonlinear optical properties of ZnGeP₂ and CdSe *Applied Physics Letters***18** 301–4
- [41] Ohmer M C and Pandey R 1998 Emergence of chalcopyrites as nonlinear optical materials *Mrs Bulletin***23** 16–22
- [42] Chen J, Chen H, Xu F, Cao L, Jiang X, Yang S, Sun Y, Zhao X, Lin C and Ye N 2021 Mg₂In₃Si₂P₇: a quaternary diamond-like phosphide infrared nonlinear optical material derived from ZnGeP₂ *J Am Chem Soc***143** 10309–16
- [43] Li G, Wu K, Liu Q, Yang Z and Pan S 2017 Na₂ZnSn₂S₆: A mixed-metal thiostannate with large second-harmonic generation response activated by penta-tetrahedral [ZnSn₄S₁₄] 10– clusters *Science China Technological Sciences***60** 1465–72
- [44] Yohannan J P and Vidyasagar K 2016 Syntheses and structural characterization of non-centrosymmetric Na₂M₂M'S₆ (M, M' = Ga, In, Si, Ge, Sn, Zn, Cd) sulfides *Journal of Solid State Chemistry***238** 147–55
- [45] H. OHNO 1998 Making Nonmagnetic Semiconductors Ferromagnetic *SCIENCE***281** 951–6
- [46] Medvedkin G A, Ishibashi T I T, Nishi T N T, Hayata K H K, Hasegawa Y H Y and Sato K S K 2000 Room temperature ferromagnetism in novel diluted magnetic semiconductor Cd_{1-x}MnxGeP₂ *Japanese Journal of Applied Physics***39** L949
- [47] Jaffe J E and Zunger A 1983 Anion displacements and the band-gap anomaly in ternary AB₂C chalcopyrite semiconductors *Physical Review B***27** 5176
- [48] Jaffe J E and Zunger A 1984 Theory of the band-gap anomaly in AB₂C chalcopyrite semiconductors *Physical Review B***29** 1882

- [49] Wernick J H and Shay J L 1974 Ternary Chalcopyrite Semiconductors: Growth, Electronic Properties and Applications
- [50] Zhao Y-J and Freeman A J 2002 First-principles prediction of a new class of ferromagnetic semiconductors *J MagnMagn Mater***246** 145–50
- [51] Picozzi S, Zhao Y-J, Freeman A J and Delley B 2002 Mn-doped CuGaS₂ chalcopyrites: An ab initio study of ferromagnetic semiconductors *Physical Review B***66** 205206
- [52] Zhao Y-J and Zunger A 2004 Electronic structure and ferromagnetism of Mn-substituted CuAlS₂, CuGaS₂, CuInS₂, CuGaSe₂, and CuGaTe₂ *Physical Review B***69** 104422
- [53] Kamatani T and Akai H 2003 Magnetic properties of chalcopyrite-based diluted magnetic semiconductors *Journal of superconductivity***16** 95–7
- [54] Zebarjadi M, Esfarjani K, Dresselhaus M S, Ren Z F and Chen G 2012 Perspectives on thermoelectrics: from fundamentals to device applications *Energy & Environmental Science***5** 5147–62
- [55] Gayner C and Kar K K 2016 Recent advances in thermoelectric materials *Progress in Materials Science***83** 330–82
- [56] Zebarjadi M, Esfarjani K, Dresselhaus M S, Ren Z F and Chen G 2012 Perspectives on thermoelectrics: from fundamentals to device applications *Energy & Environmental Science***5** 5147–62
- [57] Chasmar R P and Stratton R 1959 The thermoelectric figure of merit and its relation to thermoelectric generators *International journal of electronics***7** 52–72
- [58] Rowe D M and Min G 1998 Evaluation of thermoelectric modules for power generation *J Power Sources***73** 193–8
- [59] Zhu T, Liu Y, Fu C, Heremans J P, Snyder J G and Zhao X 2017 Compromise and synergy in high-efficiency thermoelectric materials *Advanced materials***29** 1605884

- [60] Song Q, Qiu P, Hao F, Zhao K, Zhang T, Ren D, Shi X and Chen L 2016 Quaternary Pseudocubic $\text{Cu}_2\text{TMSnSe}_4$ (TM= Mn, Fe, Co) Chalcopyrite Thermoelectric Materials *Advanced Electronic Materials***2** 1600312
- [61] Bathula S, Jayasimhadri M, Gahtori B, Kumar A, Srivastava A K and Dhar A 2017 Enhancement in thermoelectric performance of SiGe nanoalloys dispersed with SiC nanoparticles *Physical Chemistry Chemical Physics***19** 25180–5
- [62] Chetty R, Bali A and Mallik R C 2016 Thermoelectric properties of indium doped $\text{Cu}_2\text{CdSnSe}_4$ *Intermetallics (Barking)***72** 17–24
- [63] Xiao Y, Wu H, Li W, Yin M, Pei Y, Zhang Y, Fu L, Chen Y, Pennycook S J and Huang L 2017 Remarkable roles of Cu to synergistically optimize phonon and carrier transport in n-type PbTe- Cu_2Te *J Am Chem Soc***139** 18732–8
- [64] Nagoya A, Asahi R, Wahl R and Kresse G 2010 Defect formation and phase stability of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ photovoltaic material *Physical Review B***81** 113202
- [65] Ramkumar S P, Miglio A, van Setten M J, Waroquiers D, Hautier G and Rignanese G-M 2018 Insights into cation disorder and phase transitions in CZTS from a first-principles approach *Physical Review Materials***2** 085403
- [66] Chen S, Yang J-H, Gong X-G, Walsh A and Wei S-H 2010 Intrinsic point defects and complexes in the quaternary kesterite semiconductor $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ *Physical Review B***81** 245204
- [67] Guo H, Ma C, Zhang K, Jia X, Li Y, Yuan N and Ding J 2018 The fabrication of Cd-free $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ - $\text{Ag}_2\text{ZnSnS}_4$ heterojunction photovoltaic devices *Solar Energy Materials and Solar Cells***178** 146–53
- [68] Berman S, Sai Gautam G and Carter E A 2019 Role of Na and Ca as isovalent dopants in $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ solar cells *ACS Sustainable Chemistry & Engineering***7** 5792–800
- [69] Bousselmi G, Khemiri N, Benali A, Graca M P F, Santos R F, Costa B F O and Kanzari M 2020 Synthesis and study of structural, optical, and electrical

properties of nontoxic and earth-abundant $\text{Na}_2\text{ZnSnS}_4$ material *Journal of Materials Science: Materials in Electronics***31** 18858–69

Chapitre II

Méthode de calcul

Contenu du chapitre

II.1. Introduction	37
II.2. Équation de Schrödinger	38
II.3. Approximation de Born-Oppenheimer	39
II.4. Approximation de Hartree	40
II.5. Approximation de Hartree-Fock	42
II.6. Théorie de la fonctionnelle de la densité : DFT (Density Functional Theory)	44
II.6.a. Densité électronique	44
II.6.b. L'approche de Thomas-Fermi	45
II.6.c. Théorèmes d'Hohenberg-Kohn (1964)	45
II.6.d. Approche de Kohn-Sham	47
II.6.e. Résolution des équations de Kohn-Sham	49
II.7. Théorie des perturbations de la fonctionnelle de la densité : DFPT (Density Functional Perturbation Theory)	51
II.8. Fonctionnelles d'échange-corrélation	52
II.8.a. Approximation de la densité locale : LDA (Local Density Approximation)	52
II.8.b. Approximation du gradient généralisé : GGA (Generalized Gradient Approximation)	54
II.8.c. Fonctionnelles hybride	55
II.8.c.1. Fonctionnelle hybride HSE06 (Heyd-Scuseria-Ernzerhof)	55
II.8.d. Approximation Méta-GGA	56
II.8.d.1 Fonctionnelle SCAN (Strongly Constrained Appropriately Normed)	56
II.8.e. Potentiel mBJ (modified Becke-Johnson)	58
II.9. Méthode FP-LAPW+lo (Full Potential Linearized Augmented Plane Waves plus local orbitals)	59
II.9.a. Méthode APW	60
II.9.b. Méthode LAPW	62
II.9.c. Méthode APW+lo	63
II.9.d. Méthode FP-LAPW	64
II.10. Méthode PP-PW (Pseudo Potential Plane Wave)	64
II.8. Conclusion	66
Références bibliographiques	68

II.1. Introduction

Les sciences computationnelles dans la recherche de haute qualité de différents domaines, tels que la chimie et la biophysique, la physique de la matière condensée, la physique des hautes énergies, la physique nucléaire, la physique des plasmas et bien d'autres, ont connu une croissance significative. Ces opportunités croissantes dans les sciences computationnelles ont soutenu des ressources computationnelles de haute qualité. La technologie computationnelle est devenue intensive, ce qui a délégué les simulations computationnelles pour couvrir davantage de domaines de la recherche sur les matériaux. L'étude ab initio de la structure électronique avec une combinaison de théories fondamentales, d'algorithmes et de puissance de calcul est en augmentation. Une telle simulation computationnelle est devenue un outil accessible pour tester et fournir des orientations en termes de compréhension plus approfondie des propriétés fondamentales et de prédiction de la nature des matériaux.

Les calculs ab-initio est une méthode appliquée sur différents matériaux pour résoudre une équation bien connue dans la mécanique quantique, c'est l'équation de Schrödinger. La résolution de l'équation de Schrödinger n'est pas facile ou n'est pas évidentes pour des systèmes atomiques en interaction, à l'exception de quelques petites molécules ou d'un cristal simple. Par conséquent, différentes approximations sont utilisées pour résoudre ce problème. La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est une méthode permettant de fournir une solution approximative à l'équation de Schrödinger du système à plusieurs corps. Plus précisément, cette théorie peut transformer un système réel en interaction en un système virtuelle sans interaction, ce qui est beaucoup plus facile à résoudre. Les codes de calcul DFT (WIEN2k, Elk, VASP, Quantum Espresso, Fleur ... etc.) sont utilisés pour étudier les propriétés physico-chimiques des molécules ainsi que de différents matériaux tels que les propriétés électroniques, structurales, mécaniques, optiques et magnétiques. La DFT a également le pouvoir de corriger l'imprécision de la structure cristalline obtenue expérimentalement à l'aide de la diffractométrie des rayons X (DRX) en

raison de la difficulté à localiser les positions exactes des atomes. Par conséquent, la théorie de la fonctionnelle de la densité est une approche de mécanique quantique populaire et réussie.

II.2. Équation de Schrödinger

Un matériau peut être considéré microscopiquement comme un arrangement périodique de N atomes (" N " noyaux et " n " d'électrons). L'étude d'un tel système quantique est possible en résolvant l'équation de Schrödinger stationnaire [1] donnée par :

$$\hat{H}\Psi(\vec{r}_i, \vec{R}_I) = E\Psi(\vec{r}_i, \vec{R}_I) \quad (\text{II-1})$$

$\hat{H}$: l'opérateur Hamiltonien non relativiste.

$\Psi(\vec{r})$: la fonction d'onde.

E : l'énergie du système.

$\vec{r}_i$ et $\vec{R}_I$ sont les coordonnées des électrons et des noyaux respectivement.

Plus explicitement, l'Hamiltonien d'un système de N noyaux et n électrons est donné par :

$$\hat{H} = \hat{T}_n + \hat{T}_N + \hat{V}_{Nn} + \hat{V}_{nn} + \hat{V}_{NN} \quad (\text{II-2})$$

$\hat{T}_n = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \vec{\nabla}_i^2$: est l'opérateur de l'énergie cinétique des électrons.

$\hat{T}_N = -\frac{1}{2} \sum_{I=1}^N \vec{\nabla}_I^2$: est l'opérateur de l'énergie cinétique des noyaux.

$\hat{V}_{Nn} = -\sum_{I=1}^N \sum_{i=1}^n \frac{Z_I}{|\vec{r}_i - \vec{R}_I|}$: est l'opérateur de l'énergie potentielle d'attraction noyaux-électrons.

$\hat{V}_{nn} = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^n \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}$: est l'opérateur de l'énergie potentielle de répulsion entre deux électrons i et j .

$\hat{V}_{NN} = \frac{1}{2} \sum_{I \neq J}^N \frac{Z_I Z_J}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|}$: est l'opérateur de l'énergie potentielle de répulsion entre deux noyaux I et J.

Remarque : dans un système d'unités atomiques on a :

$$\hbar = m_e = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} = 1$$

La résolution d'une telle équation pour un tel système commence à devenir impossible dès que le nombre de particules (noyaux + électrons) dépasse trois (quelques hydrogénoïdes) et par conséquent des approximations physiques et bien argumentées sont bien nécessaires quand le nombre de particules est plus important.

II.3. Approximation de Born-Oppenheimer

Cette approximation [2] est basée sur le rapport de masse entre le noyau et l'électron. Ce rapport varie pour le noyau le plus léger entre 1836 et 20000 pour le noyau le plus typique. Ainsi, les noyaux se déplacent beaucoup plus lentement que les électrons et par conséquent on peut dire que les électrons se déplacent dans le domaine des noyaux fixes. C'est l'approximation de Born-Oppenheimer. Dans ce cas, on peut considérer que l'énergie cinétique des noyaux est nulle et l'énergie potentielle due à la répulsion noyau-noyau n'est qu'une constante [3]. Ainsi, l'hamiltonien complet donné dans l'équation (II-2) se réduit à ce qu'on appelle l'Hamiltonien électronique :

$$\hat{H}_{el} = \hat{T}_n + \hat{V}_{Nn} + \hat{V}_{nn} \quad (II-3)$$

$$\hat{H}_{el} \Psi_{el}^{\vec{R}_I}(\vec{r}_i) = E_{el} \Psi_{el}^{\vec{R}_I}(\vec{r}_i) \quad (II-4)$$

Du moment que le mouvement des noyaux est devenu indépendant de celui des électrons, la fonction d'onde globale du système s'écrit comme un produit des fonctions d'ondes électroniques $\Psi_{el}^{\vec{R}_I}(\vec{r}_i)$ et celle des noyaux $\Psi_{noy}(\vec{R}_I)$ ($\Psi(\vec{r}_i, \vec{R}_I) = \Psi_{el}^{\vec{R}_I}(\vec{r}_i) \times \Psi_{noy}(\vec{R}_I)$). Cette dernière étant indépendante des position $\vec{r}_i$ des électrons d'où l'emploi de $\Psi_{el}^{\vec{R}_I}(\vec{r}_i)$ dans l'Eq. (II-4). L'énergie totale E_{tot} du système est donnée par :

$$E_{\text{tot}} = E_{\text{él}} + E_{\text{nuc}} \quad \text{tel que} \quad E_{\text{nuc}} = \frac{1}{2} \sum_{I \neq J}^N \frac{Z_I Z_J}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|} \quad (\text{II-5})$$

A ce niveau, on est toujours dans un problème à N corps et donc d'autres approximations sont encore nécessaires d'où l'approximation de Hartree.

II.4. Approximation de Hartree

Dans cette approximation [4], on considère que les électrons sont indépendants, sans corrélations et sans spin. Chaque électron se déplace dans le champ moyen créé par les noyaux et les autres électrons du système et il est traité individuellement [5]. Ainsi, l'équation de Schrödinger à "n" électrons se ramène à "n" équations de Schrödinger à un seul électron :

$$\hat{H}_{\text{eff}}^{(i)} \Psi(\vec{r}_i) = E \Psi(\vec{r}_i) \quad (\text{II-6})$$

tel que :

$$\hat{H}_{\text{eff}}^{(i)} = -\frac{1}{2} \vec{\nabla}_i^2 + \hat{V}_{\text{ext}}(\vec{r}_i, \vec{R}) + \hat{V}_H(\vec{r}_i, \vec{r}_j) \quad (\text{II-7})$$

où $\hat{V}_{\text{ext}}(\vec{r}_i, \vec{R})$ représente l'interaction attractive entre l'électron de coordonnée $\vec{r}_i$ et les noyaux de coordonnés $\vec{R}$.

$\hat{V}_H(\vec{r}_i, \vec{r}_j)$: est le potentiel d'Hartree issu de l'interaction coulombienne répulsive entre un électron de coordonnée $\vec{r}_i$ plongé dans le champ moyen des autres électrons de coordonnées $\vec{r}_j$.

$$\hat{V}_H(\vec{r}_i, \vec{r}_j) = \sum_j^n \int d\vec{r}_j \frac{|\Psi_j(\vec{r}_j)|^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (\text{II-8})$$

La fonction d'onde électronique employée avec cet Hamiltonien est constituée d'un produit mono-électronique, tel que :

$$\Psi(\vec{r}) = \prod_{i=1}^n \Psi_i(\vec{r}_i) \quad (\text{II-9})$$

L'énergie totale E se compose de deux parties :

- 1- La première partie $E^{(1)}$ est due au mouvement d'une seule particule en interaction avec les noyaux du système :

$$E^{(1)} = \sum_{i=1}^n E_{ii} \quad (\text{II-10})$$

$$E_{ii} = \int \Psi_i^*(\vec{r}_1) \left(-\frac{1}{2} \vec{\nabla}_i^2 + \hat{V}_{\text{ext}}(\vec{r}_1, \vec{R}) \right) \Psi_i(\vec{r}_1) d\vec{r}_1 \quad (\text{II-11})$$

- 2- La deuxième partie $E^{(2)}$ de l'énergie totale inclut la contribution de deux électrons i et j (c'est l'énergie de Hartree) :

$$E^{(2)} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \sum_{j \neq i}^n J_{ij} \quad (\text{II-12})$$

J_{ij} : est appelée l'intégrale de Coulomb.

$$J_{ij} = \iint \frac{|\Psi_i(\vec{r}_1)|^2 |\Psi_j(\vec{r}_j)|^2}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_j|} d\vec{r}_1 d\vec{r}_j \quad (\text{II-13})$$

Pour résoudre ce système d'équations différentielles de Hartree, on procède par itérations successives. Par le biais des fonctions d'ondes individuelles $\Psi_1^{(1)}(\vec{r})$, $\Psi_2^{(1)}(\vec{r}) \dots \Psi_n^{(1)}(\vec{r})$. On calcule le potentiel effectif $\hat{V}_H^{(1)}$. On réinjecte ce dernier dans le système que l'on résout, ce qui nous donne une autre série d'orbitales $\Psi_1^{(2)}(\vec{r})$, $\Psi_2^{(2)}(\vec{r}) \dots \Psi_n^{(2)}(\vec{r})$, ce qui nous donne un autre potentiel $\hat{V}_H^{(2)}$, et ainsi de suite. On itère la procédure jusqu'à obtenir un potentiel $\hat{V}_H^{(n)}$ qui est identique au potentiel de l'étape précédente $\hat{V}_H^{(n-1)}$.

L'hamiltonien de départ n'est qu'une approximation du champ moyen et les électrons ne sont pas traités comme des fermions, c'est-à-dire ils sont considérés sans spin, par conséquent les solutions ne sont pas antisymétriques et ne vérifient pas le principe de Pauli, d'où l'approximation de Hartree-Fock.

II.5. Approximation de Hartree-Fock

II.5.a. Déterminant de Slater

C'est un déterminant introduit par Slater [6] pour remédier au problème de l'antisymétrie de la fonction d'onde (la fonction d'onde change de signe si on intervertit les électrons i et j) et donc satisfaire le principe d'exclusion de Pauli. La nouvelle interaction électron-électron résultant de l'anti-symétrisation est appelée interaction d'échange. Ce déterminant est appelé déterminant de Slater et s'écrit comme suit :

$$\Psi_{\text{HF}}(\vec{r}_1, \vec{r}_2 \dots \vec{r}_n) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \Psi_1(\vec{r}_1) & \Psi_1(\vec{r}_2) & \dots & \Psi_1(\vec{r}_n) \\ \Psi_2(\vec{r}_1) & \Psi_2(\vec{r}_2) & \dots & \Psi_2(\vec{r}_n) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \Psi_n(\vec{r}_1) & \Psi_n(\vec{r}_2) & \dots & \Psi_n(\vec{r}_n) \end{vmatrix} = \frac{1}{\sqrt{n!}} \det|\Psi_1(\vec{r}_1)\Psi_2(\vec{r}_2) \dots \Psi_n(\vec{r}_n)| \quad (\text{II-14})$$

où $\frac{1}{\sqrt{n!}}$ est un facteur de normalisation.

Fock [7] a employé le déterminant de Slater dans ladite méthode de Hartree-Fock (HF), et qui stipule que pour chercher les fonctions d'ondes spin-orbitales mono-électroniques $\Psi_i(\vec{r}_i)$, (orthonormées) minimisant l'énergie, on résout l'équation de Schrödinger en insérant $\Psi_{\text{HF}}(\vec{r})$ sous la forme du déterminant de Slater avec un Hamiltonien $\hat{H}$ comportant quatre termes d'énergie ; ainsi nous aurons :

$$\left(-\frac{1}{2} \vec{\nabla}^2 + \hat{V}_{\text{ext}}(\vec{r}) + \hat{V}_H(\vec{r}) + \hat{V}_X(\vec{r}) \right) \Psi_{\text{HF}}(\vec{r}) = E \Psi_{\text{HF}}(\vec{r}) \quad (\text{II-15})$$

où $\hat{V}_X(\vec{r})$ est le potentiel d'échange exprimé par :

$$\hat{V}_X(\vec{r}) = \sum_j^n \int \frac{\Psi_i^*(\vec{r}_i) \Psi_j^*(\vec{r}_j) \Psi_j(\vec{r}_i) \Psi_i(\vec{r}_j)}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} d\vec{r}_j \quad (\text{II-16})$$

Donc l'énergie totale donnée par la forme suivante [8] :

$$E_{\text{HF}} = \langle \Psi_{\text{HF}} | \hat{H} | \Psi_{\text{HF}} \rangle = \sum_{i=1}^n \varepsilon_i + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n (J_{ij} - K_{ij}) \quad (\text{II-17})$$

$$\varepsilon_i = \int \Psi_i^*(\vec{r}) \left(-\frac{1}{2} \vec{\nabla}_i^2 + \hat{V}_{\text{ext}}(\vec{r}) \right) \Psi_i(\vec{r}) d\vec{r} \quad (\text{II-18})$$

où K_{ij} est appelée l'intégrale d'échange, avec :

$$K_{ij} = \int \int \frac{\Psi_i^*(\vec{r}_1) \Psi_j^*(\vec{r}_2) \Psi_j(\vec{r}_1) \Psi_i(\vec{r}_2)}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \quad (\text{II-19})$$

Les intégrales sont toutes réelles : $J_{ij} \geq K_{ij} \geq 0$.

Nous avons la propriété : $J_{ii} = K_{ii}$.

Dans la méthode de Hartree-Fock, chaque orbitale est soumise à un champ moyen électrostatique, et l'opérateur d'échange traduit la modification de l'énergie due au principe d'exclusion de Pauli.

Pour la résolution auto-cohérente de l'équation (II-15), on procède de la manière suivante :

- 1- Un ensemble de spin-orbitales d'essai, généralement construit sur des orbitales atomiques ou des ondes planes, est utilisé pour construire les potentiels $\hat{V}_H(\vec{r})$ et $\hat{V}_X(\vec{r})$.
- 2- La résolution de ces équations fournit des nouvelles fonctions mono-électroniques d'où les termes $\hat{V}_H(\vec{r})$ et $\hat{V}_X(\vec{r})$ sont réévalués.
- 3- On réitère ce processus jusqu'à ce que l'on obtienne des fonctions mono-électroniques et des valeurs propres qui n'évoluent pas.
- 4- Finalement, on calcule l'énergie totale et on ajuste la distribution du système de façon à minimiser cette énergie totale.

En examinant attentivement l'Hamiltonien de Hartree-Fock, on peut clairement constater que le potentiel due à la corrélation des électrons n'est pas pris en compte. Même pour des systèmes simples (atomes ou molécules simples), ce terme ne peut être négligé alors qu'en est-il pour les cristaux ! (un très grand nombre de particules). Par conséquent l'énergie calculée par Hartree Fock est surestimée et donc d'autres approches demeurent encore nécessaires. Parmi lesquelles, on peut citer la théorie de la DFT ; C'est ce que nous allons voir dans ce qui suit.

II.6. Théorie de la fonctionnelle de la densité : DFT (Density Functional Theory)

En plus des améliorations notables que la DFT a apporté sur l'Hamiltonien quantique (échange-corrélation), la DFT a transformé de façon fondamentale l'outil de description du problème à N corps. En effet, Dans la méthode Hartree-Fock, l'étude du système est faite en utilisant la fonction d'onde. Or dans cette nouvelle méthode, au lieu de la fonction d'onde, on utilise la notion de densité électronique qui est spécialement dédié à l'étude d'un grand nombre de particules. Nous donnons dans ce qui suit, une brève définition de la densité électronique $\rho(\vec{r})$, puis nous entamons les fondements de la théorie de la DFT.

II.6.a. Densité électronique

La densité électronique $\rho(\vec{r})$ est une fonction positive qui dépend seulement des trois coordonnées (x, y, z) de l'espace. Elle représente la probabilité de présence d'un électron dans un volume unitaire $d\vec{r}$ centré sur la position $\vec{r}$, et elle est exprimé par [3] :

$$\rho(\vec{r}) = n \int \dots \int d\vec{r}_2 d\vec{r}_3 \dots d\vec{r}_n |\Psi(\vec{r}, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \dots \vec{r}_n)|^2 \quad (\text{II-20})$$

Cette quantité s'annule à l'infini et vaut n (nombre total d'électrons) lorsqu'elle est intégrée sur tout l'espace.

$$\begin{cases} \rho(\vec{r} \rightarrow \infty) = 0 \\ \int \rho(\vec{r}) d\vec{r} = n \end{cases} \quad (\text{II-21})$$

On appelle également densité de paires $\rho(\vec{r}, \vec{r}_2)$ la probabilité de trouver simultanément deux des n électrons du système dans les éléments de volume $d\vec{r}$ et $d\vec{r}_2$ tel que :

$$\rho(\vec{r}, \vec{r}_2) = n(n-1) \int \dots \int d\vec{r}_3 \dots d\vec{r}_n |\Psi(\vec{r}, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \dots \vec{r}_n)|^2 \quad (\text{II-22})$$

II.6.b. L'approche de Thomas-Fermi

Historiquement, l'idée d'exprimer l'énergie en fonction de la densité électronique remonte à Thomas [9] et Fermi [10]. Dans leur modèle, ils utilisent des expressions classiques pour l'énergie cinétique, le potentiel attractif nucléaire-électronique et le potentiel répulsif électron-électron pour établir l'expression de l'énergie suivante [3] :

$$E_{\text{TF}}[\rho(\vec{r})] = \frac{3(3\pi^2)^{2/3}}{10} \int \rho(\vec{r})^{5/3} d\vec{r} - Z \int \frac{\rho(\vec{r})}{r} d\vec{r} + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\vec{r}_i)\rho(\vec{r}_j)}{r_{ij}} d\vec{r}_i d\vec{r}_j \quad (\text{II-23})$$

Dans cette formule, on remarque que l'énergie est fonction de la densité électronique $\rho(\vec{r})$ qui elle-même est une fonction de la coordonnée $\vec{r}$, d'où la notion de fonctionnelle. En 1964, Hohenberg et Kohn [11] ont repris cette idée pour formuler la théorie de la DFT et ils ont établi leurs deux théorèmes fondamentaux pour décrire tout système de n particules en interaction.

II.6.c Théorèmes d'Hohenberg-Kohn (1964)

Les deux théorèmes Hohenberg et Kohn (HK) sont applicables pour tout système de n particules en interaction dans un potentiel externe $\hat{V}_{\text{ext}}(\vec{r})$.

Premier théorème

Enoncé : *Le potentiel externe $\hat{V}_{\text{ext}}(\vec{r})$, qui correspondent au potentiel d'interaction nucléaire-électron en l'absence de champ électromagnétique, et à une constante additive près, est une fonctionnelle unique de la densité électronique $\rho(\vec{r})$.*

Le schéma ci-dessous montre l'utilité de ce premier théorème. Les flèches simples indiquent que si nous connaissons le potentiel externe, on peut résoudre l'équation de Schrödinger et déterminer les différents états électroniques (c'est-à-dire les fonctions d'ondes) ainsi que l'état fondamental et la densité électronique associée $\rho_0(\vec{r})$.

Le premier théorème (HK), représenté par la flèche double, permet de compléter ce cycle. Cela signifie que toutes les propriétés du système peuvent être

complètement déterminées si l'on connaît la densité électronique de l'état fondamental.

$$\begin{array}{ccc} \hat{V}_{\text{ext}}(\vec{r}) & \Leftarrow & \rho_0(\vec{r}) \\ \downarrow & & \uparrow \\ \Psi_i(\vec{r}) & \rightarrow & \Psi_0(\vec{r}) \end{array}$$

Deuxième théorème

Enoncé : *Il existe une fonctionnelle universelle $F_{\text{HK}}[\rho(\vec{r})]$ exprimant l'énergie en fonction de la densité électronique $\rho(\vec{r})$ valide pour tout potentiel externe $\hat{V}_{\text{ext}}(\vec{r})$. Pour chaque $\hat{V}_{\text{ext}}(\vec{r})$, l'énergie de l'état fondamental du système est la valeur qui minimise cette fonctionnelle, la densité $\rho(\vec{r})$ qui lui est associée correspond à la densité « exacte » ($\rho_0(\vec{r})$) de l'état fondamental.*

La densité de l'état fondamental $\rho_0(\vec{r})$ peut être déterminée à partir de la fonctionnelle d'énergie totale de l'état fondamental $E[\rho_0(\vec{r})]$ en utilisant la méthode variationnelle [12]. En séparant la composante d'énergie potentielle externe, la fonctionnelle d'énergie totale $E[\rho]$ peut s'écrire alors :

$$E[\rho] = F_{\text{HK}}[\rho] + \int \rho(\vec{r}) \hat{V}_{\text{ext}}(\vec{r}) d\vec{r} \quad (\text{II-24})$$

avec :

$$F_{\text{HK}}[\rho] = \langle \Psi[\rho] | \hat{T} + \hat{V} | \Psi[\rho] \rangle = E_{\text{cin}}[\rho] + E_{\text{nn}}[\rho] \quad (\text{II-25})$$

La fonctionnelle d'Hohenberg-Kohn $F_{\text{HK}}[\rho]$ est indépendante de l'opérateur d'énergie potentielle externe, et ne dépend que des opérateurs énergies cinétiques des électrons $\hat{T}$ et d'interaction électron-électron $\hat{V}$. Cette fonctionnelle $F_{\text{HK}}[\rho]$ est donc universelle et elle est la même pour n'importe quel système à plusieurs électrons, mais elle ne possède pas une formule explicite. Par conséquent, les $E_{\text{cin}}[\rho]$ et $E_{\text{nn}}[\rho]$ sont inconnues. Kohn et Sham ont proposé une approche pour les déterminer, c'est ce que nous développons dans le paragraphe suivant.

II.6.d. Approche de Kohn-Sham

Kohn et Sham (KS) [13] ont proposé en 1965 une approche qui consiste à remplacer ce système d'électrons corrélés, impossible à résoudre analytiquement, par un système fictif d'électrons indépendants (de même densité électronique) évoluant dans un potentiel externe effectif (**Figure II.1**).



Figure II.1. Modélisation d'un système d'électrons corrélés par un système d'électrons indépendants (Approche de KS).

$E_{\text{cin}}^{\text{ind}}$: est la fonctionnelle de l'énergie cinétique d'un gaz d'électrons indépendants.

$$E_{\text{cin}}^{\text{ind}}[\Psi_i(\vec{r})] = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \Psi_i^*(\vec{r}) \nabla_i^2 \Psi_i(\vec{r}) \quad (\text{II-26})$$

où $\Psi_i(\vec{r})$ sont les orbitales de KS.

Puisque $E_{\text{cin}}^{\text{ind}}[\Psi_i(\vec{r})]$ n'est pas égale à l'énergie cinétique du système réel (définie par l'énergie de corrélation $E_c[\rho(\vec{r})]$ due à l'interaction coulombienne et l'énergie d'échange $E_x[\rho(\vec{r})]$ due au principe d'exclusion de Pauli. En fait, pour la $E_{\text{cin}}^{\text{ind}}[\Psi_i(\vec{r})]$ on utilise les orbitales Kohn et Sham, alors que pour la réelle, on utilise la vraie fonction d'onde qui tient compte de tout), Kohn et Sham ont réalisé les transformations suivantes [14]:

$$F_{\text{HK}}[\rho(\vec{r})] = E_{\text{cin}}[\rho(\vec{r})] + E_{\text{nn}}[\rho(\vec{r})] \quad (\text{II-27})$$

$$F_{\text{HK}}[\rho(\vec{r})] = E_{\text{cin}}^{\text{ind}}[\Psi_i(\vec{r})] + E_{\text{nn}}[\rho(\vec{r})] + (E_{\text{cin}}[\rho(\vec{r})] - E_{\text{cin}}^{\text{ind}}[\Psi_i(\vec{r})]) \quad (\text{II-28})$$

$$F_{\text{HK}}[\rho(\vec{r})] = E_{\text{cin}}^{\text{ind}}[\Psi_i(\vec{r})] + E_{\text{nn}}[\rho(\vec{r})] + E_c[\rho(\vec{r})] \quad (\text{II-29})$$

$$F_{\text{HK}}[\rho(\vec{r})] = E_{\text{cin}}^{\text{ind}}[\Psi_i(\vec{r})] + E_{\text{nn}}[\rho(\vec{r})] + E_c[\rho(\vec{r})] + E_H[\rho(\vec{r})] - E_H[\rho(\vec{r})] \quad (\text{II-30})$$

$$F_{\text{HK}}[\rho(\vec{r})] = E_{\text{cin}}^{\text{ind}}[\Psi_i(\vec{r})] + E_{\text{H}}[\rho(\vec{r})] + E_{\text{C}}[\rho(\vec{r})] + (E_{\text{nn}}[\rho(\vec{r})] - E_{\text{H}}[\rho(\vec{r})]) \quad (\text{II-31})$$

$$F_{\text{HK}}[\rho(\vec{r})] = E_{\text{cin}}^{\text{ind}}[\Psi_i(\vec{r})] + E_{\text{H}}[\rho(\vec{r})] + E_{\text{C}}[\rho(\vec{r})] + \mathbf{E}_{\mathbf{X}}[\boldsymbol{\rho}(\vec{r})] \quad (\text{II-32})$$

ainsi :

$$\mathbf{F}_{\text{HK}}[\boldsymbol{\rho}(\vec{r})] = \mathbf{E}_{\text{cin}}^{\text{ind}}[\boldsymbol{\Psi}_i(\vec{r})] + \mathbf{E}_{\text{H}}[\boldsymbol{\rho}(\vec{r})] + \mathbf{E}_{\text{XC}}[\boldsymbol{\rho}(\vec{r})] \quad (\text{II-33})$$

avec :

$$\mathbf{E}_{\text{XC}}[\boldsymbol{\rho}(\vec{r})] = \mathbf{E}_{\text{C}}[\boldsymbol{\rho}(\vec{r})] + \mathbf{E}_{\mathbf{X}}[\boldsymbol{\rho}(\vec{r})] \quad (\text{II-34})$$

où $E_{\text{XC}}[\rho(\vec{r})]$ est la fonctionnelle de l'énergie d'échange-corrélation (exchange correlation, XC)

La fonctionnelle d'énergie totale s'écrit alors :

$$E[\rho(\vec{r})] = E_{\text{cin}}^{\text{ind}}[\Psi_i(\vec{r})] + E_{\text{H}}[\rho(\vec{r})] + E_{\text{XC}}[\rho(\vec{r})] + E_{\text{ext}}[\rho(\vec{r})] \quad (\text{II-35})$$

$$E[\rho(\vec{r})] = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \Psi_i^*(\vec{r}) \nabla_i^2 \Psi_i(\vec{r}) + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r}_i) \rho(\vec{r}_j)}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} d\vec{r}_i d\vec{r}_j + E_{\text{XC}}[\rho(\vec{r})] + \int \rho(\vec{r}) \hat{V}_{\text{ext}}(\vec{r}) d\vec{r} \quad (\text{II-36})$$

Le deuxième terme de l'expression (II-35) correspond au potentiel d'Hartree ($\mathbf{E}_{\text{H}}[\boldsymbol{\rho}(\vec{r})]$) définissant l'interaction entre l'électron $\vec{r}_i$ et la densité moyenne du champ électronique en $\vec{r}_j$ (le facteur de correction 1/2 pour éviter le double comptage). Le quatrième terme correspond à la fonctionnelle du potentiel externe en $\vec{r}$.

Le potentiel d'échange-corrélation qui est donné par $\hat{V}_{\text{XC}}[\rho(\vec{r})] = \frac{\delta E_{\text{XC}}[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})}$ dépend de la densité électronique, qui elle-même est calculée à partir des fonctions d'ondes des électrons indépendants, qui elles-mêmes dépendent du potentiel calculé à partir de la densité, Cette approche conduit donc à ce qu'on appelle méthode du champ auto-cohérent (Self-Consistent Field, SCF). C'est-à-dire, qu'à partir d'une certaine valeur arbitraire de départ, on calcule en boucle les valeurs de densité, potentiel et fonctions d'ondes au point où ces différentes valeurs cessent de changer ou presque.

Pour déterminer l'état fondamental du système on résout un système d'équations aux valeurs propres appelées équations de Kohn-Sham pour un système à n électrons indépendants, plongés dans un potentiel effectif $\hat{V}_{\text{eff}}$, tel que :

$$\hat{H}_{\text{KS}}\Psi_i(\vec{r}) = E_i\Psi_i(\vec{r}) \quad (\text{II-37})$$

tel que $\hat{H}_{\text{KS}}$ est l'Hamiltonien de Kohn-Sham :

$$\left(-\frac{1}{2}\vec{\nabla}_i^2 + \hat{V}_{\text{ext}}(\vec{r}) + \hat{V}_H(\vec{r}) + \hat{V}_{\text{XC}}(\vec{r}) \right) \Psi_i(\vec{r}) = E_i\Psi_i(\vec{r}) \quad (\text{II-38})$$

avec :

$$\hat{H}_{\text{KS}} = -\frac{1}{2}\vec{\nabla}_i^2 + \hat{V}_{\text{ext}}(\vec{r}) + \hat{V}_H(\vec{r}) + \hat{V}_{\text{XC}}(\vec{r}) = -\frac{1}{2}\vec{\nabla}_i^2 + \hat{V}_{\text{eff}} \quad (\text{II-39})$$

où :

$$\hat{V}_{\text{eff}} = \hat{V}_{\text{ext}}(\vec{r}) + \hat{V}_H(\vec{r}) + \hat{V}_{\text{XC}}(\vec{r}) \quad (\text{II-40})$$

II.6.e. Résolution des équations de Kohn-Sham

La méthode du champ auto-cohérent utilisée pour résoudre ce système consiste à introduire une certaine densité de départ ρ_0 pour construire un hamiltonien $\hat{H}_{\text{KS1}}$. Une première résolution de l'équation aux valeurs propres est effectuée, et une fonction d'onde $\Psi_1(\vec{r})$ et donc densité ρ_1 sont déterminées. Généralement ρ_1 est différente de ρ_0 . On refait alors la même procédure avec ρ_1 au lieu de ρ_0 pour construire $\hat{H}_{\text{KS2}}$, ce qui donnera un ρ_2 , etc... [14]. L'organigramme suivant illustre cette procédure. A la fin de chaque cycle, on réalise le test de convergence ($\rho_n = \rho_{n-1}$) auquel la procédure est arrêtée.

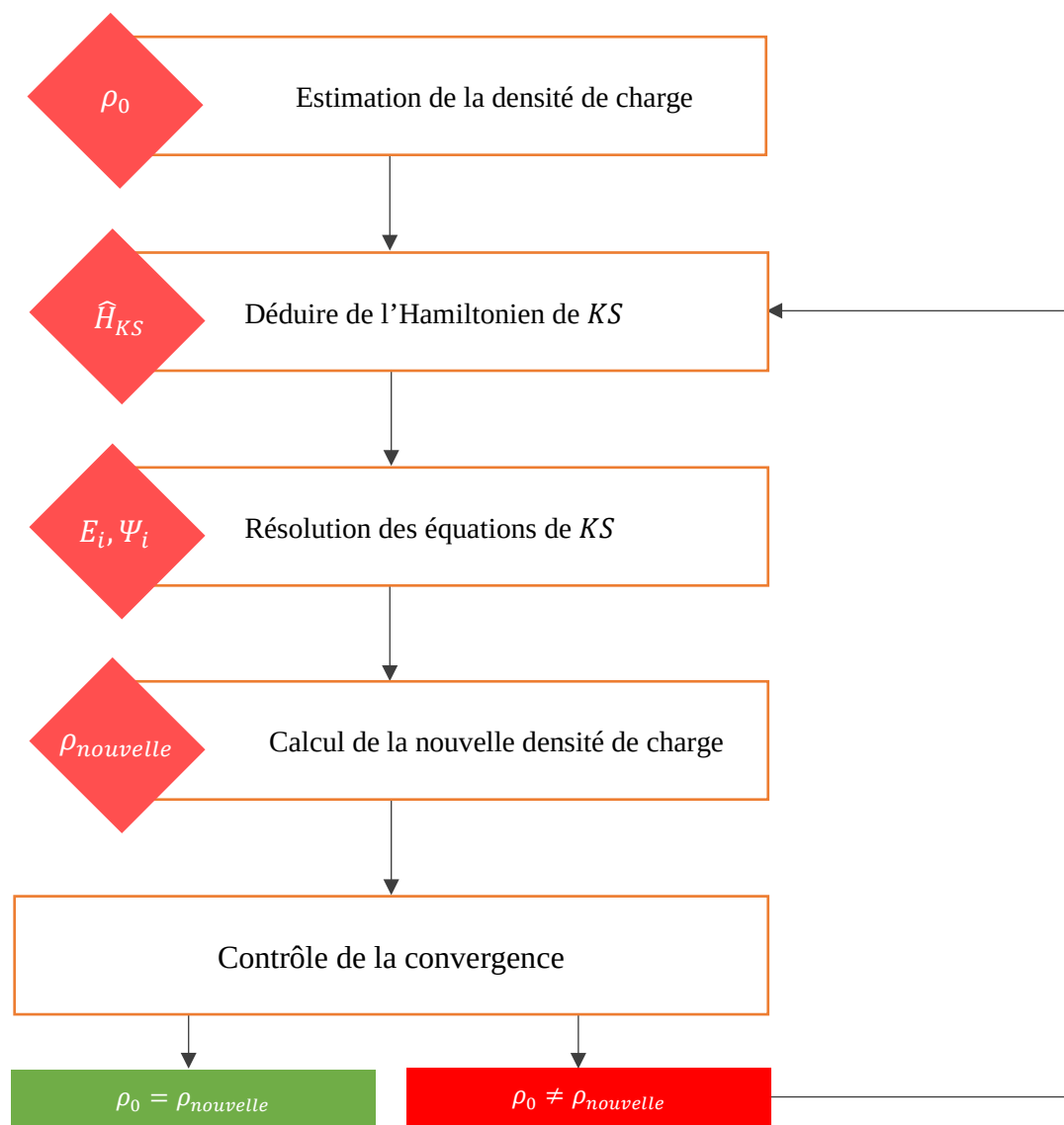


Figure II.2. Schéma itératif de la procédure auto-cohérente destinée à résoudre les équations de Kohn-Sham.

Durant cette démarche, on remarque que l'énergie d'échange-corrélation $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ est inconnue et donc en réalité on ne peut pas calculer $\hat{H}_{KS}$. Plusieurs approximations sont alors proposées pour exprimer cette inconnue, parmi lesquelles on peut citer l'approximation LDA et GGA.

II.7. Théorie des perturbations de la fonctionnelle de la densité : DFPT (Density Functional Perturbation Theory)

L'application des perturbations sur la théorie de la DFT s'appelle la théorie des perturbations de la fonctionnelle de la densité, DFPT (Density Functional Perturbation Theory) [15–17], où l'introduction d'une petite perturbation comme les déplacements atomiques, le champ électrique ou la déformation nous permet de déterminer une large gamme de propriétés physiques comme les propriétés dynamiques, mécaniques, diélectriques . . . etc.

Considérons un système qui a un hamiltonien indépendant du temps sous une petite perturbation externe λ :

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (\text{II-41})$$

avec :

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \lambda\hat{H}_1 \quad (\text{II-42})$$

$\hat{H}_0$ est l'hamiltonien du système sans perturbation et $\hat{H}_1$ est l'hamiltonien qui décrit la perturbation. Pour une petite valeur de λ , l'équation 1 peut être développée sous la forme de la série de Taylor :

$$\Psi = \Psi^{(0)} + \lambda\Psi^{(1)} + \lambda^2\Psi^{(2)} + \dots \quad (\text{II-43})$$

$$E = E^{(0)} + \lambda E^{(1)} + \lambda^2 E^{(2)} + \dots \quad (\text{II-44})$$

$$\Psi^{(K)} = \frac{1}{K!} \frac{d^K \Psi}{d\lambda^K} \quad (\text{II-45})$$

$$E^{(K)} = \frac{1}{K!} \frac{d^K E}{d\lambda^K} \quad (\text{II-46})$$

Les dérivées du premier ordre par rapport aux positions atomiques permettent de déterminer les forces $\vec{F}$ sur les atomes, les dérivées du premier ordre par rapport aux déformations permettent d'accéder au tenseur des contraintes (σ), et les dérivées du premier ordre par rapport au champ électrique permet de déterminer la polarisation spontanée ($\vec{P}$). Les dérivées du second ordre donnent accès à la réponse linéaire, comme le tenseur diélectrique optique (ϵ^∞), le tenseur effectif des charges de Born (Z^*), le tenseur piézoélectrique à ions clampés (e^0), et les paramètres de couplage de déformation interne (γ). La troisième dérivée donne accès à des

propriétés non linéaires, telles que les phonons et les susceptibilités optiques non linéaires.

II.8. Fonctionnelles d'échange-corrélation

II.8.a. Approximation de la densité locale : LDA (Local Density Approximation)

La LDA a été proposée pour la première fois par Kohn et Sham (1965). Elle consiste à supposer que le système se comporte localement comme un gaz homogène d'électrons de densité $\rho(\vec{r})$ (**Figure II.3**) et ainsi supposer que le potentiel d'échange-corrélation est une fonctionnelle de la densité électronique locale [18].

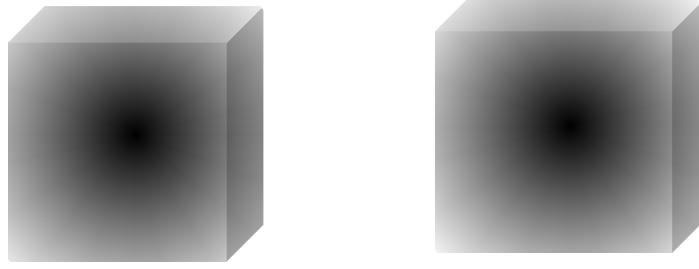


Figure II.3. Schéma représentatif de l'approximation LDA. La distribution de la densité électronique réelle (à gauche) est approximée en plusieurs locaux de densité électronique uniforme (à droite).

D'après cette définition, on peut exprimer l'énergie d'échange et corrélation $E_{XC}^{LDA}[\rho(\vec{r})]$ comme suit :

$$E_{XC}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \epsilon_{XC}^{hom}(\rho) d\vec{r} \quad (II-47)$$

$\epsilon_{XC}^{hom}(\rho)$: est l'énergie d'échange-corrélation d'un gaz d'électrons homogène de densité $\rho(\vec{r})$. Elle peut, généralement, être séparée en une énergie d'échange $\epsilon_X^{hom}(\rho)$ et énergie de corrélation $\epsilon_C^{hom}(\rho)$, tel que :

$$\epsilon_{XC}^{hom}(\rho) = \epsilon_X^{hom}(\rho) + \epsilon_C^{hom}(\rho) \quad (II-48)$$

$\epsilon_X^{\text{hom}}(\rho)$: représente l'énergie d'échange d'un électron dans un gaz d'électrons uniforme, elle est calculée par la formule [19]:

$$\epsilon_X^{\text{hom}}(\rho) = -\frac{3}{4} \left(\frac{3\rho}{\pi} \right)^{1/3} \quad (\text{II-49})$$

En introduisant le rayon de Wigner-Seitz r_s :

$$r_s(\rho) = \left(\frac{3}{4\pi\rho} \right)^{1/3} \text{ (en u. a)} \quad (\text{II-50})$$

on obtient alors :

$$\epsilon_X^{\text{hom}}(\rho) = -\frac{0.458}{r_s} \text{ (en u. a)} \quad (\text{II-51})$$

Par ailleurs, concernant l'énergie de corrélation, sur la base des formes semi-empiriques, la formule la plus utilisée est donnée par [20,21]:

$$\epsilon_C^{\text{hom}}(\rho) = \begin{cases} -0.048 + 0.0311 \ln(r_s) - 0.0116r_s + 0.002r_s \ln(r_s), & r_s < 1 \\ \frac{-0.1423}{1 + 1.0529\sqrt{r_s} + 0.3334r_s}, & r_s \geq 1 \end{cases} \quad (\text{II-52})$$

Pour les systèmes à spin polarisé ; il s'agit alors de l'approximation de la densité Locale à Spin polarisé (Local Spin polarized Density Approximation, LSDA) [22], dans ce cas l'énergie d'échange-corrélation est donnée par :

$$E_{\text{XC}}^{\text{LSDA}}[\rho_{\uparrow}(\vec{r}), \rho_{\downarrow}(\vec{r})] = \int \rho_{\uparrow}(\vec{r}) \rho_{\downarrow}(\vec{r}) \epsilon_{\text{XC}}^{\text{hom}}(\rho_{\uparrow}(\vec{r}) \rho_{\downarrow}(\vec{r})) d\vec{r} \quad (\text{II-53})$$

La LDA donne de bons résultats surtout dans le cas de systèmes covalents et les métaux simples pour lesquels la densité électronique varie lentement. Les propriétés fondamentales prédites par la LDA, notamment l'énergie totale du système étudié, s'accordent alors assez bien aux résultats expérimentaux [23]. En revanche, la LDA sous-estime les paramètres de maille, l'énergie de gap et les moments orbitaux de spin. C'est pourquoi d'autres formulations de l'énergie d'échange-corrélation doivent être considérées, c'est le cas de l'Approximation du Gradient Généralisé (GGA).

II.8.b. Approximation du gradient généralisé : GGA (Generalized Gradient Approximation)

Contrairement à la LDA, l'approximation GGA tient en compte de l'inhomogénéité de la densité électronique par l'intermédiaire de densité d'électrons et son gradient (c'est-à-dire sa variation). Ainsi, la fonctionnelle d'échange-corrélation s'exprime sous sa première forme [18]:

$$E_{XC}^{GGA}[\rho_{\uparrow}(\vec{r}), \rho_{\downarrow}(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{XC}^{\text{hom}}[\rho_{\uparrow}(\vec{r}), \rho_{\downarrow}(\vec{r}), \vec{\nabla}\rho_{\uparrow}(\vec{r}), \vec{\nabla}\rho_{\downarrow}(\vec{r})] d\vec{r} \quad (\text{II-54})$$

Puis sous sa forme générale [18,24-26]:

$$E_{XC}^{GGA}[\rho_{\uparrow}(\vec{r}), \rho_{\downarrow}(\vec{r}), s(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{XC}^{\text{hom}}(\rho(\vec{r})) F_{XC}^{GGA}[r_s, \xi(\vec{r}), s(\vec{r})] d\vec{r} \quad (\text{II-55})$$

tel que :

$F_{XC}^{GGA}[r_s, \xi(\vec{r}), s(\vec{r})]$: est le facteur d'amélioration de LDA.

$\xi(\vec{r}) = \frac{\rho_{\uparrow}(\vec{r}) - \rho_{\downarrow}(\vec{r})}{\rho(\vec{r})}$: la densité de magnétisation (relative à la polarisation de spin)

$s(\vec{r}) = \frac{|\vec{\nabla}\rho(\vec{r})|}{2(3\pi^2)^{1/3} \rho^{4/3}}$: le gradient de densité

Sous une autre forme, Perdew-Burke-Ernzerhof [26] ont présenté une version améliorée de la GGA, sans éléments empiriques et qui caractérise la densité électronique locale et ses gradients du premier et du second ordre, inclus dans son facteur d'amélioration. Dans ce cas, ils ont proposé un facteur d'amélioration correspondant à l'énergie d'échange donné par :

$$F_x(s) = 1 + \kappa - \frac{\kappa}{1 + \mu s^2 / \kappa} \quad (\text{II-56})$$

$\kappa = 0.804$, $\mu = \beta \left(\frac{\pi^2}{3} \right) = 0.21951$ et $\beta = 0.066725$

On note que l'avantage de ces dernières formules de fonctionnelle c'est qu'elles permettent de retrouver de façon correcte les cas limites de la physique (gaz d'électrons uniforme par exemple).

Enfin, on peut remarquer que la GGA a donné des résultats satisfaisant dans l'étude du magnétisme dans les métaux, la cohésion, les propriétés électroniques des surfaces des métaux et de semiconducteurs, les liaisons moléculaires, Cependant, la GGA comme la LDA sous-estime le gap. Dans certains cas, la sous-estimation du gap peut atteindre jusqu'à 50% par rapport aux valeurs expérimentales [27–29]. Dans ce sens, d'autres améliorations ont été apportées telle que les fonctionnelles hybrides, les fonctionnelles Méta-GGA et le l'approximation mBJ.

II.8.c. Fonctionnelles hybride

L'échec de la LDA et GGA à prédire la bande interdite de plusieurs matériaux semiconducteurs a été rectifié par des fonctions hybrides [30,31]. Les fonctionnelles hybrides ont été très efficaces et précises dans la prédiction de la bande interdite de plusieurs matériaux. La fonctionnelle énergétique hybride d'échange-corrélation $E_{XC}^{hyb}[n]$ est définie comme :

$$E_{XC}^{hyb}[n] = \alpha E_X^{HF}(\omega) + E_C^{GGA} - (\alpha - 1)E_X^{GGA} \quad (\text{II-57})$$

où $E_X^{HF}(\omega)$ est l'énergie d'échange non-locale exacte de Hartree-Fock, E_C^{GGA} et E_X^{GGA} sont les fonctions de corrélation et d'échange semi-locales de la GGA respectivement, α est un paramètre de mixage et ω est un paramètre ajustable. Plusieurs fonctionnelles hybrides d'échange-corrélation récemment développées telles que B3PW91, B3LYP [32,33], PBE0, HSE03 et HSE06. Les fonctionnelles hybrides HSE03 [34] et HSE06 [35] prédisent généralement de meilleurs résultats pour la bande interdite [36] par rapport aux autres fonctionnelles d'énergie d'échange-corrélation.

II.8.c.1. Fonctionnelle hybride HSE06 (Heyd-Scuseria-Ernzerhof)

Le paramètre de mixage α pour HSE06 est de 25 %, ce qui modifie l'équation fonctionnelle hybride de l'équation (II-57) :

$$E_{XC}^{HSE06} = 0.25E_X^{HF,SR}(\omega) + 0.75E_X^{PBE,SR} + E_X^{PBE,LR} + E_C^{PBE} \quad (\text{II-58})$$

La GGA de Perdew, Burke et Ernzerhof (PBE) [26] est une version unique du GGA. Pour la fonctionnelle hybride HSE, la valeur optimale de ω est comprise entre 0,2 et 0,3 Å⁻¹ [37]. Les 25 % proposés du paramètre de mixage doivent être ajustés en fonction du type de système en cours d'investigation.

II.8.d. Approximation Méta-GGA

L'approximation méta-GGA(MGGA) inclut la densité d'énergie cinétique positive locale sans interaction, $\tau_r = \sum_{i=0}^N |\nabla \phi_i|^2$ ou le laplacien de densité, $\nabla^2 n(r)$ comme ingrédient supplémentaire à l'énergie d'échange et de corrélation par particule. La forme fonctionnelle de MGGA s'écrit :

$$E_{XC}^{MGGA}[n_{\uparrow}, n_{\downarrow}] = \int n(r) \varepsilon_{XC}[n_{\uparrow}, n_{\downarrow}, \nabla n_{\uparrow}, \nabla n_{\downarrow}, \tau_{\uparrow}, \tau_{\downarrow}, \nabla^2 n_{\uparrow}, \nabla^2 n_{\downarrow}] d^3r \quad (\text{II-59})$$

Une telle inclusion d'ingrédients supplémentaires et la satisfaction de plus de contraintes et de normes fondamentales rendent MGGA systématiquement plus précise par rapport à LSDA et GGA. Parmi de nombreux MGGA telles que TPSS [38], revTPSS [39,40], la famille MS de fonctionnelles [41,42], SCAN [43], revSCAN [44], r2SCAN [45] et quelques autres [46,47], notre travail se concentre sur la fonction SCAN [43] relativement nouvelle et plus précise.

II.8.d.1 Fonctionnelle SCAN (Strongly Constrained Appropriately Normed)

La dépendance τ dans SCAN est faite à travers une variable sans dimension $\alpha = \frac{\tau - \tau^w}{\tau^{unif}}$, où $\tau^w = \frac{|\nabla n|^2}{8n}$ est la densité d'énergie cinétique de Weizsäcker et $\tau^{unif} = \frac{3(3\pi^2)^{\frac{2}{3}}}{10} n^{\frac{5}{3}}$ est la densité d'énergie cinétique uniforme de Thomas-Fermi. Dans SCAN, on peut reconnaître différentes liaisons chimiques : $\alpha \approx 0$ (covalent), $\alpha \approx 1$ (métallique) et $\alpha \gg 1$ (liaison faible).

Pour le cas de spin non polarisé, l'énergie d'échange dans SCAN est donnée par :

$$E_X[n] = \int n(r) \varepsilon_X^{unif}(n) F_X(s, \alpha) d^3r \quad (\text{II-60})$$

où $\tau^{unif}[n] = -\frac{3(3\pi^2 n)^{\frac{1}{3}}}{4\pi}$ est l'énergie d'échange par particule de gaz d'électrons uniforme. $F_X(s, \alpha)$ est facteur d'amélioration de l'échange qui dépend de α et du gradient de densité sans dimension $s = \frac{\nabla n}{2(3\pi^2)^{1/3} n^{4/3}}$ est donné par :

$$F_X(s, \alpha) = h'_X(s, \alpha) + f_X(\alpha)[h_X^0 - h_X^1(s, \alpha)]g_X(s) \quad (\text{II-61})$$

avec :

$$f_X(\alpha) = \exp\left[\frac{-c_{1X}\alpha}{1-\alpha}\right]\theta(1-\alpha) - d_X \exp\left[\frac{c_{2X}}{1-\alpha}\right]\theta(\alpha-1) \quad (\text{II-62})$$

où $h_X^0 = 1.174$, $g_X(s) = 1 - \exp\left[-a_1 s^{\frac{1}{2}}\right]$, $c_{1X} = 0.667$, $c_{2X} = 0.8$, $d_X = 1.24$,

$h_X^1(s, \alpha) = 1 + K_1 - \frac{K_1}{1+x/K_1}$ avec :

$$x = \mu_{AK} = \frac{10}{81}, \quad b_1 = \frac{(511/13500)}{2b_2}, \quad b_2 = \left(\frac{5913}{405000}\right)^{\frac{1}{2}}, \quad b_3 = 0.5, \quad b_4 = \frac{\mu_{AK}^2}{K_1} - \frac{1606}{18225} - b_1^2, \\ K_1 = 0.065.$$

Il est à noter que pour $\alpha \approx 1$, $F_X(s, \alpha) = h'_X(s, \alpha)$, le facteur d'amélioration de l'échange se réduit à la même forme fonctionnelle que PBE mais, en outre, il satisfait l'approximation du gradient du quatrième ordre pour une densité à variation lente.

L'énergie de corrélation dans SCAN est donnée par :

$$E_C[n_\uparrow, n_\downarrow] = \int n(r) \varepsilon_C(r_s, \zeta, s, \alpha) d^3r \quad (\text{II-63})$$

où $\varepsilon_C = \varepsilon_C^1 + f_C(\alpha)[\varepsilon_C^0 - \varepsilon_C^1]$, $f_C(\alpha) = \exp\left[\frac{-c_{1C}\alpha}{1-\alpha}\right]\theta(1-\alpha) - d_C \exp\left[\frac{c_{2C}}{1-\alpha}\right]\theta(\alpha-1)$, et $\theta(x)$ est une fonction échelon de x . Les deux $f_X(\alpha)$ et $f_C(\alpha)$ sont déterminés en interpolant entre $\alpha \approx 0$ et $\alpha \approx 1$ puis en extrapolant à $\alpha \rightarrow \infty$.

La fonction SCAN, qui capture également les interactions de dispersion à portée intermédiaire, est connue pour satisfaire les 17 contraintes exactes qu'un MGGA peut satisfaire. Récemment, elle a été l'une des fonctionnelles MGGA les plus largement utilisées pour étudier diverses propriétés de différents types de systèmes [48–50]. Il est connu de prédire avec précision les propriétés des systèmes diversement liés [51], d'améliorer la description des constantes de réseau [43], d'améliorer la bande interdite des semiconducteurs et des isolants [46,52] et également de décrire les

systèmes fortement corrélés [53–55] dans une certaine mesure. Bien sûr, comme toutes les approximations, le SCAN n'est pas sans inconvénients.

II.8.e. Potentiel mBJ (modified Becke-Johnson)

Dans le but d'améliorer les valeurs des énergies de gap, sous-estimée par les approximations GGA et LDA, Tran et Blaha [56] ont proposé en 2009 une nouvelle version de potentiel d'échange notée (mBJ) qui modifie et améliore le potentiel de Becke et Johnson (BJ) [57] publiée en 2006.

Le potentiel modifié de Becke et Johnson (mBJ) s'écrit comme suit :

$$V_{X,\sigma}^{\text{mBJ}}(r) = cV_{X,\sigma}^{\text{BR}}(r) + (3c - 2) \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{5}{6}} \sqrt{\frac{t_{\sigma}(r)}{\rho_{\sigma}(r)}} \quad (\text{II-64})$$

où c est choisi pour dépendre linéairement de la racine carrée de la moyenne de $\frac{|\nabla \rho_{\sigma}(r)|}{\rho_{\sigma}(r)}$:

$$c = \alpha + \beta \left(\frac{1}{V_{\text{cell}}} \int_{\text{cell}} \frac{|\nabla \rho_{\sigma}(r')|}{\rho_{\sigma}(r')} d^3 r' \right)^{1/2} \quad (\text{II-65})$$

avec V_{cell} le volume de la maille unitaire, α et β sont deux paramètres, $\alpha = -0.012$ sans dimension et $\beta = 1.023 \text{ bohr}^{1/2}$.

On note également que $V_{X,\sigma}^{\text{BJ}}(r)$, le potentiel de Becke-Johnson, est donné par :

$$V_{X,\sigma}^{\text{BJ}}(r) = V_{X,\sigma}^{\text{BR}}(r) + \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{5}{6}} \sqrt{\frac{t_{\sigma}(r)}{\rho_{\sigma}(r)}} \quad (\text{II-66})$$

avec :

$\rho_{\sigma}(r)$: est la densité des électrons :

$$\rho_{\sigma}(r) = \sum_{i=1}^{n_{\sigma}} |\Psi_{i,\sigma}(r)|^2 \quad (\text{II-67})$$

$t_\sigma(\mathbf{r})$: est la densité de l'énergie cinétique :

$$t_\sigma(\mathbf{r}) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{n_\sigma} \nabla \Psi_{i,\sigma}^*(\mathbf{r}) \nabla \Psi_{i,\sigma}(\mathbf{r}) \quad (\text{II-68})$$

$V_{X,\sigma}^{\text{BR}}(\mathbf{r})$: est le potentiel de Becke-Roussel (BR) :

$$V_{X,\sigma}^{\text{BR}}(\mathbf{r}) = -\frac{1}{b_\sigma(\mathbf{r})} \left(1 - e^{-x_\sigma(\mathbf{r})} - \frac{1}{2} x_\sigma(\mathbf{r}) e^{-x_\sigma(\mathbf{r})} \right) \quad (\text{II-69})$$

$x_\sigma(\mathbf{r})$: est déterminé à partir de $\rho_\sigma(\mathbf{r})$, $\nabla \rho_\sigma(\mathbf{r})$, $\nabla^2 \rho_\sigma(\mathbf{r})$ et $t_\sigma(\mathbf{r})$.

$$b_\sigma(\mathbf{r}) = \left(\frac{x_\sigma^3(\mathbf{r}) e^{-x_\sigma(\mathbf{r})}}{8\pi \rho_\sigma(\mathbf{r})} \right)^{1/3} \quad (\text{II-70})$$

σ : est l'indice de spin.

En examinant les résultats obtenus par l'approximation de mBJ [56,58], on peut dire qu'elle cette approximation a donné des résultats bien satisfaisants en comparaison avec les approximations GGA-PBE et la LDA pour la détermination des énergies de gap. Maintenant que le formalisme de la DFT a été développé, la résolution des équations de Kohn et Sham (les équations aux dérivées partielles de Schrödinger) ne peut être entamée sans le choix d'une base de fonction d'onde. Dans la littérature, on trouve que la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total plus orbitale locale, FP-LAPW+lo (Full Potential Linearized Augmented Plane Wave plus local orbitals) et la méthode pseudopotentiel-ondes planes, PP-PW (Pseudo Potential Plane Wave) qui sont les plus recommandées pour l'étude des cristaux infinis et périodiques. C'est ce que nous allons développer dans les paragraphes suivants.

II.9. Méthode FP-LAPW+lo (Full Potential Linearized Augmented Plane Wave plus local orbitals)

La méthode des Ondes Planes Augmentées Linéarisées plus Orbitales Locales à Potentiel Total (Full-Potential Linearized Augmented Plane Wave + Local

Orbitals, FP-L/APW+lo) est dédiée à l'étude des cristaux infinis et périodiques. Les premiers travaux sur cette méthode remontent à Slater [59–61] où il a utilisé les ondes planes augmentées (APW) comme base de fonction d'onde pour la résolution des équations de Schrödinger à un électron. Il faut dire qu'actuellement, cette base n'est plus utilisée mais pour un souci de clarté, nous commençons d'abord par la décrire puis nous présentons ses successives améliorations : la méthode des ondes planes linéarisées (LAPW) et celle des ondes planes augmentées locales (APW+lo).

II.9.a Méthode APW

Le principe de la méthode APW est basé sur le fait loin des noyaux, les électrons sont considérés plutôt libre ; donc on peut les décrire par des ondes planes alors qu'à proximité des noyaux l'électron se comporte comme s'il était dans un atome isolé (c'est-à-dire retenu) et donc il peut être décrit par des fonctions atomiques (combinaison linéaire des harmoniques sphériques). Ainsi, dans la APW, l'espace est séparé en deux régions, autour de chaque atome est dessinée une sphère de rayon R_{MT} . La partie de l'espace occupée par les sphères est appelée la région de muffin tin (MT) sphère (S_α). L'espace situé à l'extérieur des sphères est appelé région interstitielle (I) (**Figure II.4**).

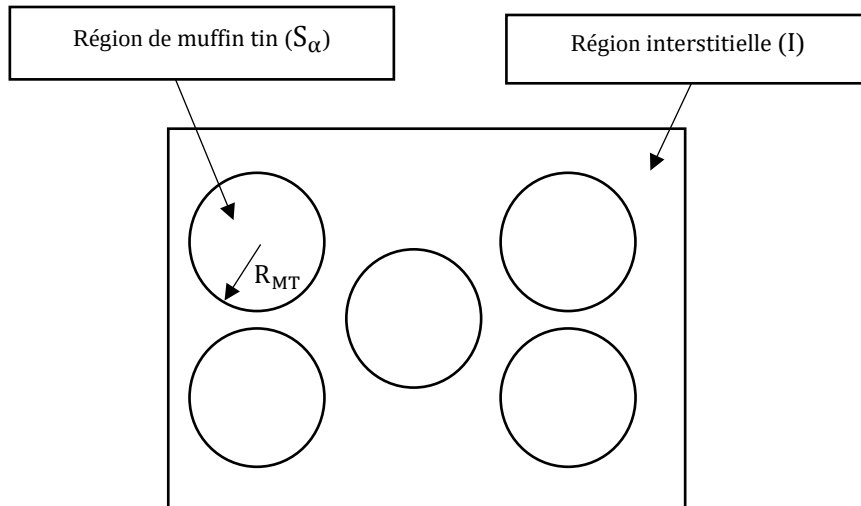


Figure II.4. Division d'une cellule unitaire en une région muffin-tin et une région interstitielle.

La base des fonctions est définie selon la région **muffin tin** ou la région **interstitielle** par les relations suivantes [14]:

$$\varphi(\vec{r}) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_{\vec{G}} C_{\vec{G}} e^{i(\vec{G}+\vec{K})\vec{r}} & , \quad \vec{r} \in I \\ \sum_{lm} A_{lm} u_l(r) Y_{lm}(\vec{r}) & , \quad \vec{r} \in S_{\alpha} \end{cases} \quad (\text{II-71})$$

avec :

Ω : est le volume de la cellule unitaire.

$C_{\vec{G}}$: est un coefficient du développement en ondes planes.

$\vec{G}$: est le vecteur du réseau réciproque

$\vec{K}$: est le vecteur d'onde dans la zone de Brillouin réduite.

A_{lm} : est les coefficients du développement en harmoniques sphériques.

$Y_{lm}(\vec{r})$: les harmoniques sphériques.

$u_l(r, E_l)$: la solution radiale de l'équation de Schrödinger pour l'énergie E_l et donnée par:

$$\left[-\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right] r u_l(r) = 0 \quad (\text{II-72})$$

$V(r)$: est le potentiel à l'intérieur de la sphère muffin-tin.

La convergence de cet ensemble de base est contrôlée par le paramètre de paramètre de coupure (cut-off), $R_{MT} \times K_{max}$, où R_{MT} est le plus petit rayon atomique sphérique dans la cellule unitaire et K_{max} est la magnitude du plus large vecteur d'onde $\vec{K}$ dans la première zone de Brillouin réduite.

Les fonctions d'onde $\varphi(\vec{r})$ ainsi que leurs dérivées doivent être continues sur la surface de la sphère muffin-tin, ainsi, on obtient une relation liant les coefficients A_{lm} aux coefficients $C_{\vec{G}}$ donnée par :

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^l}{\Omega^{1/2} u_l(R_{MT})} \sum_{\vec{G}} C_{\vec{G}} J_l(|\vec{K} + \vec{G}| R_{MT}) Y_{lm}^*(\vec{K} + \vec{G}) \quad (\text{II-73})$$

J_l : est la fonction de Bessel à l'ordre l .

En examinant cette dernière formule, on peut remarquer que les coefficients A_{lm} dépendent au dénominateur des fonctions radiales $u_l(R_{MT})$ qui, pour une certaine énergie E_l , peuvent être nulles à la limite de la surface de la sphère muffin-tin. C'est ce qu'on appelle le problème de **l'asymptote**. Afin de surmonter ce problème, plusieurs modifications ont été apportées, notamment celle proposée par Andersen et qui consiste à présenter la fonction d'onde $\varphi(\vec{r})$ à l'intérieur des sphères par une combinaison linéaire des fonctions radiales $u_l(r)$ et de leurs dérivées par rapport à l'énergie $\dot{u}_l(r)$. Cette méthode est connue sous le nom des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW). C'est ce que nous allons voir ci-après.

II.9.b. Méthode LAPW

Dans cette méthode [62], $u_l(r)$ est construit à une énergie E_l puis un développement de Taylor est effectué afin de déterminer sa valeur au voisinage de cette énergie, soit :

$$u_l(r, E) = u_l(r, E_l) + (E - E_l)\dot{u}_l(r, E_l) + O(E - E_l)^2 \quad (\text{II-74})$$

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

$$\dot{u}_l(r, E_l) = \left. \frac{\partial u_l(r, E_l)}{\partial E_l} \right|_{E_l=E_0} \quad (\text{II-75})$$

En plus des conditions de continuités que doit satisfaire $\varphi(\vec{r})$ et l'équation de Schrödinger que doit satisfaire $u_l(r)$, la fonction $\dot{u}_l(r)$ doit également vérifier l'équation suivante :

$$\left[-\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right] r\dot{u}_l(r) = ru_l(r) \quad (\text{II-76})$$

Ainsi, la base LAPW est donnée par les formules générales suivantes [63] :

$$\varphi(\vec{r}) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^2} \sum_{\vec{G}} C_{\vec{G}} e^{i(\vec{G}+\vec{K})\vec{r}} & , \vec{r} \in I \\ \sum_{lm} [A_{lm} u_l(r) + B_{lm} \dot{u}_l(r)] Y_{lm}(\vec{r}) & , \vec{r} \in S_{\alpha} \end{cases} \quad (\text{II-77})$$

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

II.9.c. Méthode APW+lo

Cette Méthode [64] est basée sur le fait qu'au sein de l'atome, il faut séparer les états de cœur qui ne participent pas à la liaison chimique des états de valence qui y participent. En plus certains états, hybrides appelés semi-cœurs participent faiblement. Ainsi, les états de cœur doivent rester à l'intérieur de la sphère muffin-tin. Une façon de gérer ces états est d'introduire ce qu'on appelle les états locales (lo). Par conséquent, la base APW+lo est définie par l'association de deux types de fonctions :

- 1- Des fonctions ondes planes APW avec un ensemble d'énergies E_l fixées :

$$\varphi(\vec{r}) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_{\vec{G}} C_{\vec{G}} e^{i(\vec{G}+\vec{K})\vec{r}} & , \vec{r} \in I \\ \sum_{lm} A_{lm} u_l(r) Y_{lm}(\vec{r}) & , \vec{r} \in S_{\alpha} \end{cases} \quad (\text{II-78})$$

- 2- Les orbitales locales :

$$\varphi_{\alpha,lo}^{lm}(\vec{r}) = \begin{cases} 0 & , \vec{r} \in I \\ [A_{lm}^{\alpha,lo} u_l(r) + B_{lm}^{\alpha,lo} \dot{u}_l(r)] Y_{lm}(\vec{r}) & , \vec{r} \in S_{\alpha} \end{cases} \quad (\text{II-79})$$

Les deux coefficients $A_{lm}^{\alpha,lo}$ et $B_{lm}^{\alpha,lo}$ sont déterminés par normalisation en respectant certaines conditions particulières (conditions pour lesquelles l'orbitale locale vaut zéro à la limite de la sphère S_{α}).

II.9.d. Méthode FP-LAPW

La méthode des ondes planes augmentées linéarisées avec potentiel total "Full Potential Linearized Augmented Plane Waves" (FP-LAPW, (1993)) emploie l'ensemble des bases développées précédemment, à savoir la base LAPW et la base APW+lo. Elle procède à une résolution auto-cohérente des équations de Kohn-Sham dans les deux régions définies auparavant, la région des sphère muffin-tin et la région interstitielle. Concernant le potentiel $V(\vec{r})$ décrivant les interactions entre noyaux et électrons, il peut être traité différemment suivant que l'on se trouve à l'intérieur ou à l'extérieur de la sphère muffin-tin et s'écrit comme suit :

$$V(\vec{r}) = \begin{cases} \sum_{\mathbf{K}} V_{\mathbf{K}} e^{i\mathbf{K}\vec{r}} & , \quad \vec{r} \in I \\ \sum_{lm} V_{lm} Y_{lm}(\vec{r}) & , \quad \vec{r} \in S_{\alpha} \end{cases} \quad (\text{II-80})$$

Le potentiel $V(\vec{r})$ est alors développé en harmoniques (dans chaque atome sphérique muffin-tin) et en séries de Fourier (dans les régions interstitielles).

II.10. Méthode pseudopotentiel-ondes planes : PP-PW (Pseudo Potential Plane Wave)

Lorsque la taille et le nombre d'atomes augmentent dans la maille unitaire, le calcul devient de plus en plus coûteux en temps et en mémoire, du fait de l'augmentation du nombre d'électrons et de la localisation de certaines orbitales dans des états d.

Pour résoudre ce problème et réduire le nombre de variables, seuls les électrons de valence sont pris en compte. Les électrons du cœur sont fixés, ils sont donc représentés par un potentiel effectif appelé pseudo-potentiel. Ce pseudo-potentiel est uniquement basé sur les électrons de valence et donne les mêmes fonctions d'onde qu'un vrai potentiel (tous les électrons) au-delà d'un certain rayon de coupure r_c (Figure II.5).

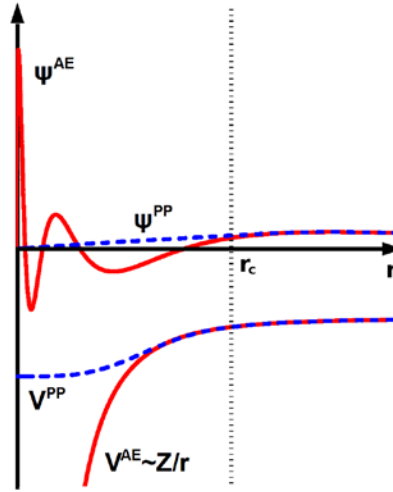


Figure II.5. Schéma de principe d'un pseudopotentiel. La fonction d'onde (Ψ^{AE}) calculée dans le potentiel de tous les électrons (V^{AE}) (lignes pleines) et la pseudo-fonction d'onde (Ψ^{PP}) calculée dans le pseudopotentiel (V^{PP}) (lignes pointillées) sont comparées. Au-delà du rayon de coupure choisi r_c , la pseudo-fonction d'onde et les pseudopotentiels doivent être identiques à ceux de tous les électrons [63,65].

L'approche du pseudo-potentiel a été créée en considérant les approximations suivantes [63,66] :

- Les électrons de valence sont les seuls impliqués dans les liaisons chimiques, les électrons du cœur ne sont pratiquement pas affectés et restent inchangés par rapport à l'atome isolé, il peut donc être considéré comme fixe.
- La même résolution des bases d'ondes planes est utilisée dans toute la région, que ce soit pour les électrons de valence ou de cœur. En revanche, les électrons du cœur oscillent plus vite ce qui nécessite beaucoup d'ondes planes pour les décrire; les mêmes bases sont utilisées pour les électrons de valence même s'ils oscillent moins que les électrons de cœur.

Pour la physique des solides, la base d'ondes planes est très utiles et adaptées aux fonctions d'ondes électroniques. La base d'ondes planes est aussi la plus utiles dans les systèmes où le potentiel est périodique [67] :

$$V(\vec{r} + \vec{R}) = V(\vec{r}) \quad (\text{II-81})$$

où $\vec{R} = n_1\vec{a}_1 + n_2\vec{a}_2 + n_3\vec{a}_3$ avec n_1, n_2 et n_3 sont entiers. $\vec{a}_1, \vec{a}_2$ et $\vec{a}_3$ sont les vecteurs de base du réseau. Selon le théorème de Bloch, la fonction d'onde KS des électrons $\Psi_{i,k}(\vec{r})$ (i est un indice de bande et $\vec{k}$ est un vecteur d'onde du réseau réciproque) peut être écrite comme un produit d'une partie périodique :

$$u_{i,k}(\vec{r} + \vec{R}) = u_{i,k}(\vec{r}) \quad (\text{II-82})$$

et une partie ondulatoire :

$$\Psi_{i,k}(\vec{r}) = u_{i,k}(\vec{r})e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \quad (\text{II-83})$$

pour chaque vecteur $\vec{k}$. En raison de sa périodicité, $u_{i,k}(\vec{r})$ peut être développé en termes d'ondes planes :

$$u_{i,k}(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} C_{i,\vec{G}+\vec{k}} e^{i\vec{G}\cdot\vec{r}} \quad (\text{II-84})$$

Ces fonctions sont orthogonales :

$$\int_{\Omega} u_{i,k}^*(\vec{r}) u_{j,k}(\vec{r}) d\vec{r} = \Omega \delta_{i,j} \quad (\text{II-85})$$

où Ω est le volume cristallin de la cellule répétée périodiquement. D'après ce qui précède, la fonction d'onde KS $\Psi_{i,k}(\vec{r})$ dans l'ensemble d'ondes planes est représentée par :

$$\Psi_{i,k}(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} C_{i,\vec{G}+\vec{k}} e^{i(\vec{G}+\vec{k})\cdot\vec{r}} \quad (\text{II-86})$$

La combinaison d'un développement en ondes planes et d'une approche pseudopotentielle permet de réduire le coût/temp de calcul et de décrire précisément les états de valence avec les conditions aux limites périodiques. Cette combinaison est employée dans plusieurs codes tels que le code QE (Quantum Espresso) qui est utilisé dans cette thèse pour explorer la stabilité dynamique de NZTS.

II.11. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons vu que les approximations base de Born-Oppenheimer et celle de Hartree et de Fock ont permis de franchir une étape importante dans la résolution de l'équation de Schrödinger d'un système de N particules en interaction. Cependant, lorsqu'il s'agit d'un cristal (grande valeur de N), cette étape demeure vraiment insuffisante pour donner des résultats concrets.

L'arrivée de la DFT a permis d'apporter des améliorations considérables aux approximations précédentes et a permis d'obtenir des résultats réellement concrets qu'on peut les comparer aux résultats expérimentaux, notamment après que la DFT et la DFPT ait été combinée avec la méthode FP-LAPW+lo et PP-PW. Grace au développement informatique, des codes informatiques tels que Wein2k, Elk, QE ... etc., a repris point par point tout ce formalisme théorique. Ceci a donné l'opportunité à un grand nombre de chercheurs d'explorer le plus largement possible le domaine de la science des matériaux.

Références bibliographiques

- [1] Schrödinger E 1926 Quantisierung als eigenwertproblem *Annalen der physik* **385** 437–90
- [2] Born M and Oppenheimer R 1927 Zur quantentheorie der molekeln *Annalen der physik* **389** 457–84
- [3] Koch W and Holthausen M C 2015 *A chemist's guide to density functional theory* (John Wiley & Sons)
- [4] Hartree D R 1928 The wave mechanics of an atom with a non-Coulomb central field. Part I. Theory and methods *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society* vol 24 (Cambridge university press) pp 89–110
- [5] Guymont M 2003 *Structure de la matière: atomes, liaisons chimiques et cristallographie* (Belin)
- [6] Tsuneda T 2014 Density functional theory in quantum chemistry
- [7] Fock V 1930 Näherungsmethode zur Lösung des quantenmechanischen Mehrkörperproblems *Zeitschrift für Physik* **61** 126–48
- [8] Parr R G 1989 W. Yang Density functional theory of atoms and molecules *Oxford University Press* **1** 1989
- [9] Thomas L H 1927 The calculation of atomic fields *Mathematical proceedings of the Cambridge philosophical society* vol 23 (Cambridge University Press) pp 542–8
- [10] Fermi E 1928 Eine statistische Methode zur Bestimmung einiger Eigenschaften des Atoms und ihre Anwendung auf die Theorie des periodischen Systems der Elemente *Zeitschrift für Physik* **48** 73–9
- [11] Hohenberg P and Kohn W 1964 Inhomogeneous electron gas *Physical review* **136** B864
- [12] Sahni V 2016 Quantal density functional theory *Quantal Density Functional Theory* (Springer) pp 67–133
- [13] Kohn W and Sham L J 1965 Self-consistent equations including exchange and correlation effects *Physical review* **140** A1133

- [14] Cottenier S 2002 Density Functional Theory and the family of (L) APW-methods: a step-by-step introduction *Instituut voor Kern-en Stralingsfysica, KU Leuven, Belgium* **4** 41
- [15] Gonze X 1995 Perturbation expansion of variational principles at arbitrary order *Physical Review A* **52** 1086
- [16] Baroni S 2001 de Gironcoli, A. Dal Corso, and P. Giannozzi *Rev. Mod. Phys* **73** 515
- [17] Baroni S, Giannozzi P and Testa A 1987 Green's-function approach to linear response in solids *Phys Rev Lett* **58** 1861
- [18] Politzer P and Seminario J M 1995 *Modern density functional theory: a tool for chemistry* (Elsevier)
- [19] Dirac P A M 1930 Note on exchange phenomena in the Thomas atom *Mathematical proceedings of the Cambridge philosophical society* vol 26 (Cambridge University Press) pp 376–85
- [20] Gell-Mann M and Brueckner K A 1957 Correlation energy of an electron gas at high density *Physical Review* **106** 364
- [21] Perdew J P and Zunger A 1981 Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems *Physical Review B* **23** 5048
- [22] Perdew J P and Wang Y 1992 Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy *Physical review B* **45** 13244
- [23] Gunnarsson O, Jonson M and Lundqvist B I 1979 Descriptions of exchange and correlation effects in inhomogeneous electron systems *Physical Review B* **20** 3136
- [24] Becke A D 1988 Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior *Physical review A* **38** 3098
- [25] Perdew J P, Burke K and Wang Y 1996 Generalized gradient approximation for the exchange-correlation hole of a many-electron system *Physical review B* **54** 16533

- [26] Perdew J P, Burke K and Ernzerhof M 1996 Generalized gradient approximation made simple *Phys Rev Lett* **77** 3865
- [27] Yin M T and Cohen M L 1982 Theory of static structural properties, crystal stability, and phase transformations: Application to Si and Ge *Physical Review B* **26** 5668
- [28] Hamann D R 1979 Semiconductor charge densities with hard-core and soft-core pseudopotentials *Physical Review Letters* **42** 662
- [29] Heyd J, Peralta J E, Scuseria G E and Martin R L 2005 Energy band gaps and lattice parameters evaluated with the Heyd-Scuseria-Ernzerhof screened hybrid functional *J Chem Phys* **123** 174101
- [30] Deák P, Aradi B, Frauenheim T, Janzén E and Gali A 2010 Accurate defect levels obtained from the HSE06 range-separated hybrid functional *Physical Review B* **81** 153203
- [31] Kuisma M, Ojanen J, Enkovaara J and Rantala T T 2010 Kohn-Sham potential with discontinuity for band gap materials *Physical Review B* **82** 115106
- [32] Becke A Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange (1993) *J Chem. Phys* **98** 5648
- [33] Stephens P J, Devlin F J, Chabalowski C F and Frisch M J 1994 Ab initio calculation of vibrational absorption and circular dichroism spectra using density functional force fields *J Phys Chem* **98** 11623–7
- [34] Heyd J, Scuseria G E and Ernzerhof M 2003 Hybrid functionals based on a screened Coulomb potential *J Chem Phys* **118** 8207–15
- [35] Adamo C and Barone V 1999 Toward reliable density functional methods without adjustable parameters: The PBE0 model *J Chem Phys* **110** 6158–70
- [36] Hafner J 2008 Ab-initio simulations of materials using VASP: Density-functional theory and beyond *J Comput Chem* **29** 2044–78
- [37] Krukau A v, Vydrov O A, Izmaylov A F and Scuseria G E 2006 Influence of the exchange screening parameter on the performance of screened hybrid functionals *J Chem Phys* **125** 224106

-
- [38] Tao J, Perdew J P, Staroverov V N and Scuseria G E 2003 Climbing the density functional ladder: Nonempirical meta-generalized gradient approximation designed for molecules and solids *Physical Review Letters* **91** 146401
- [39] Perdew J P, Ruzsinszky A, Csonka G I, Constantin L A and Sun J 2009 Workhorse semilocal density functional for condensed matter physics and quantum chemistry *Physical Review Letters* **103** 026403
- [40] Sun J, Marsman M, Csonka G I, Ruzsinszky A, Hao P, Kim Y-S, Kresse G and Perdew J P 2011 Self-consistent meta-generalized gradient approximation within the projector-augmented-wave method *Physical Review B* **84** 035117
- [41] Sun J, Xiao B and Ruzsinszky A 2012 Communication: Effect of the orbital-overlap dependence in the meta generalized gradient approximation *J Chem Phys* **137** 051101
- [42] Sun J, Haunschild R, Xiao B, Bulik I W, Scuseria G E and Perdew J P 2013 Semilocal and hybrid meta-generalized gradient approximations based on the understanding of the kinetic-energy-density dependence *J Chem Phys* **138** 044113
- [43] Sun J, Ruzsinszky A and Perdew J P 2015 Strongly constrained and appropriately normed semilocal density functional *Phys Rev Lett* **115** 036402
- [44] Bartók A P and Yates J R 2019 Regularized SCAN functional *J Chem Phys* **150** 161101
- [45] Furness J W, Kaplan A D, Ning J, Perdew J P and Sun J 2020 Accurate and numerically efficient r2SCAN meta-generalized gradient approximation *J Phys Chem Lett* **11** 8208–15
- [46] Aschebrock T and Kümmel S 2019 Ultranonlocality and accurate band gaps from a meta-generalized gradient approximation *Physical Review Research* **1** 033082
- [47] Neupane B, Tang H, Nepal N K, Adhikari S and Ruzsinszky A 2021 Opening band gaps of low-dimensional materials at the meta-GGA level of density functional approximations *Physical Review Materials* **5** 063803

- [48] Nepal N K, Yu L, Yan Q and Ruzsinszky A 2019 First-principles study of mechanical and electronic properties of bent monolayer transition metal dichalcogenides *Physical Review Materials* **3** 073601
- [49] Adhikari S, Tang H, Neupane B, Ruzsinszky A and Csonka G I 2020 Molecule-surface interaction from van der Waals-corrected semilocal density functionals: The example of thiophene on transition-metal surfaces *Physical Review Materials* **4** 025005
- [50] Adhikari S, Nepal N K, Tang H and Ruzsinszky A 2021 Resolving the structure-energy dilemma at organic-inorganic interfaces: Adsorption of benzene, thiophene, and xenon over coinage metal surfaces *arXiv preprint arXiv:2101.00600*
- [51] Sun J, Remsing R C, Zhang Y, Sun Z, Ruzsinszky A, Peng H, Yang Z, Paul A, Waghmare U and Wu X 2016 Accurate first-principles structures and energies of diversely bonded systems from an efficient density functional *Nat Chem* **8** 831–6
- [52] Yang Z, Peng H, Sun J and Perdew J P 2016 More realistic band gaps from meta-generalized gradient approximations: Only in a generalized Kohn-Sham scheme *Physical review B* **93** 205205
- [53] Peng H and Perdew J P 2017 Synergy of van der Waals and self-interaction corrections in transition metal monoxides *Physical Review B* **96** 100101
- [54] Furness J W, Zhang Y, Lane C, Buda I G, Barbiellini B, Markiewicz R S, Bansil A and Sun J 2018 An accurate first-principles treatment of doping-dependent electronic structure of high-temperature cuprate superconductors *Communications Physics* **1** 1–6
- [55] Perdew J P, Ruzsinszky A, Sun J, Nepal N K and Kaplan A D 2021 Interpretations of ground-state symmetry breaking and strong correlation in wavefunction and density functional theories *Proceedings of the National Academy of Sciences* **118**

- [56] Tran F and Blaha P 2009 Accurate band gaps of semiconductors and insulators with a semilocal exchange-correlation potential *Phys Rev Lett* **102** 226401
- [57] Becke A D and Johnson E R 2006 A simple effective potential for exchange *J Chem Phys* **124** 221101
- [58] Adamo C and Barone V 1998 Exchange functionals with improved long-range behavior and adiabatic connection methods without adjustable parameters: The m PW and m PW1PW models *J Chem Phys* **108** 664–75
- [59] Slater J C 1964 Energy band calculations by the augmented plane wave method *Advances in quantum chemistry* vol 1 (Elsevier) pp 35–58
- [60] Slater J C 1937 Wave functions in a periodic potential *Physical Review* **51** 846
- [61] Slater J C and Witmer E E 1977 *Quantum Theory of Matter*
- [62] Singh D 1991 Ground-state properties of lanthanum: Treatment of extended-core states *Physical Review B* **43** 6388
- [63] Singh D J and Nordstrom L 2006 *Planewaves, Pseudopotentials, and the LAPW method* (Springer Science & Business Media)
- [64] Sjöstedt E, Nordström L and Singh D J 2000 An alternative way of linearizing the augmented plane-wave method *Solid State Commun* **114** 15–20
- [65] Ning Z 2011 First principles quantitative modeling of molecular devices
- [66] Baidya S 2014 Interplay Of Charge, Orbital And Spin In Correlated Transition Metal Oxides
- [67] Hagiwara S 2017 Positron States in Solids and at Surfaces Studied by Two-component Density Functional Theory

Chapitre III

Résultats & Interprétations

Contenu du chapitre

III.1. Introduction	75
III.2. Stabilité structurale	77
III.3. Stabilité dynamique	81
III.4. Stabilité mécanique	84
III.5. Stabilité de la phase	88
III.6. Propriétés électroniques	91
III.6.a. Structure de bande	91
III.6.b. Densité d'états	92
III.6.c. Densité de charges électroniques	93
III.7. Propriétés optiques	93
III.7.a. Fonction diélectrique	96
III.7.b. Coefficient d'absorption	99
III.7.c. Réflectivité	100
III.7.d. Indice de réfraction	101
III.7.e. Fonction de perte d'énergie	102
III.7.f. Génération de seconde harmonique (SHG)	103
III.8. Propriétés thermodynamiques	110
III.8.a. Volume du réseau	112
III.8.b. Module de compressibilité	113
III.8.c. Température de Debye	114
III.8.d. Coefficient de dilatation thermique	115
III.8.e. Capacités calorifiques	116
III.8.f. Entropie	118
III.9. Propriétés thermoélectriques.....	120
III.9.a. Coefficient de Seebeck	121
III.9.b. Conductivité électrique.....	122
III.9.c. Conductivité thermique	123
III.9.d. Facteur de mérite	124
III.10. Conclusion	125
Références bibliographiques	127

III.1. Introduction

L'exploration des propriétés physico-chimiques de n'importe quel matériau nécessite d'abord de vérifier leur stabilité. Pour cette raison, nous avons divisé ce chapitre en deux parties. Dans la première partie, nous étudions la stabilité du composé $\text{Na}_2\text{ZnSnS}_4$ (NZTS), à savoir la stabilité structurale, dynamique, mécanique et la stabilité de phase. Après l'étude de la stabilité du matériau en question, nous passerons à la deuxième partie, dans laquelle nous explorons le reste des propriétés étudiées, telles que les propriétés électroniques, optiques (linéaire et non-linéaire), thermodynamiques et thermoélectriques.

Le calcul des propriétés structurales, mécanique, électronique, optiques, thermodynamiques et thermoélectriques du composé $\text{Na}_2\text{ZnSnS}_4$ a été effectué en utilisant la méthode FP-LAPW [1] dans le cadre la théorie de la DFT implémenté dans les codes Wien2k [2] et ELK (ELections in K-space) [3]. Le potentiel d'échange et de corrélation a été traité par l'approximation GGA employant la paramétrisation de Wu-Cohen (WC) [4,5]. Nous avons constaté que le GGA donne de bons résultats pour les propriétés structurales mais sous-estime la bande interdite électronique [6–8], pour cette raison nous avons proposé d'utiliser d'autres approches telles que le potentiel mBJ (modified Becke-Johnson) [9], la fonctionnelle hybride HSE06 (Heyd-Scuseria-Ernzerhof) [10] et la fonctionnelle SCAN (Strongly Constrained Appropriately Normed) [11]. Ces potentiels sont disponibles dans la bibliothèque LIBXC [12].

Dans ce travail, les rayons R_{mt} des sphères muffin-tin sont choisis comme : 2.41, 2.2, 2.24 et 1.8 unités atomiques (a.u.) pour Na, Zn, Sn et S, respectivement. Les fonctions d'onde de valence à l'intérieur des sphères muffin-tin sont étendues jusqu'à $l_{\text{max}}=10$. La densité de charges est développée en série de Fourier jusqu'à $G_{\text{max}} = 12.0 \text{ (a.u.)}^{-1}$. Le paramètre de coupure est pris égal à $R_{\text{mt}}K_{\text{max}} = 8$ tandis que l'échantillonnage de la première zone de Brillouin est effectué avec une grille de Monkhorst-Pack $8 \times 8 \times 8$. Le critère de convergence du calculs auto-cohérent

(SCF) a été fixé à 10^{-5} Ry et 10^{-4} unités de formule pour l'énergie et la densité de charge respectivement.

En addition, les fréquences des phonons ont été calculées à l'aide de la méthode du pseudo-potentiel avec les ondes planes (PP-PW) dans le cadre de la théorie de la perturbation de la fonctionnelle de la densité (DFPT) implémentée dans le code Quantum Espresso (QE) [13]. Pour obtenir une bonne convergence, l'énergie cinétique de coupure de 50 Ry pour les fonctions d'onde électroniques et de 450 Ry pour la densité de charge sont choisies. Dans le calcul des coefficients de transport, nous avons utilisé la théorie semi-classique de Boltzmann implémentée dans le code BoltzTraP (Boltzmann Transport Properties) [14]. Pour ce type de calculs, un échantillonnage de points k très dense est requis. Nous avons utilisé une grille de Monkhorst–Pack $42 \times 42 \times 42$. Finalement, les propriétés thermodynamiques de notre composé sont calculées en utilisant le modèle de Debye quasi-harmonique tel qu'incorporé dans le programme GIBBS2 [15].

Partie 01

Etude de la stabilité structurale, dynamique, mécanique et stabilité de phase

III.2. Stabilité structurale

Avant le calcul de toutes propriétés de NZTS, une optimisation structurale a été effectuée afin de déterminer la structure la plus stable énergétiquement parmi les quatre phases Kesterite (KS) (groupe d'espace I-4, No. 82), Stannite (ST) (groupe d'espace I-42m, No. 121), Wurtzite-Stannite (WS) (groupe d'espace Pmn21, No. 31) et Primitive-Mixed CuAu (PMCA) (groupe d'espace P-42m, No. 111). Ces structures sont présentées sur la Figure III.1.

En examinant les quatre structures, nous pouvons voir que la structure KS est formée par des couches cationiques alternées de NaSn, NaZn, NaSn et NaZn à $z = 0, 1/4, 1/2$ et $3/4$, respectivement (Figure III.1 (a)), tandis que la structure ST présente des couches alternées de ZnSn et de Na_2 (Figure III.1 (b)). Dans les deux structures, l'atome de Sn se trouve au même site. D'autre part, la structure PMCA à deux cellules unitaires est déduite de la structure ST en échangeant les positions des atomes de Zn et de Sn dans la couche de ZnSn à $z = 1/2$ (Figure III.1 (c)). Dans la structure WS, chaque cation alterne avec les anions soufre, qui forment une structure en nid d'abeille à trois dimensions (Figure III.1 (d)). De plus, les atomes de Na, Zn et Sn sont coordonnés de manière tétraédrique par quatre atomes de S (Figure III.3).

L'optimisation structurale a été réalisée par l'étude de la variation de l'énergie totale en fonction du volume de la cellule unitaire. Les courbes obtenues sont ajustées en utilisant l'équation d'état de Birch-Murnaghan [16,17] :

$$E(V) = E_0 + \frac{9V_0B}{16} \left[\left(\left(\frac{V_0}{V} \right)^{2/3} - 1 \right)^3 B' + \left(\left(\frac{V_0}{V} \right)^{2/3} - 1 \right)^2 \left(6 - 4 \left(\frac{V_0}{V} \right)^{2/3} \right) \right] \quad (\text{III-1})$$

où E_0 , V_0 , B et B' sont l'énergie totale d'équilibre, le volume d'équilibre, le module de compressibilité et sa dérivée.

Les résultats obtenus sont rapportés sur la Figure III.2 où l'on peut voir que la phase Kesterite est la plus stable tandis que la phase PMCA est le moins stable. Dans le Tableau 1, nous résumons les paramètres structuraux d'équilibre obtenus pour chaque phase tels que les constantes de réseau (a), les rapports (b/a et c/a), les volumes d'équilibres (V), les modules de compressibilités (B), ses dérivées par rapport à la pression (B') et les positions atomiques (x , y , z). De plus, nous présentons sur la Figure III.3 et dans le Tableau 2 les distances et les angles de liaison entre les atomes dans la phase KS. A partir de ces deux tableaux, nous notons un bon accord entre nos résultats et les données expérimentales [18,19]. Plus précisément, les écarts relatifs entre les paramètres de réseau calculés a et c/a par rapport aux paramètres expérimentaux de He et al. [18] (Bousselm et al.) [19] sont d'environ de -0.03 % (+0.03 %) et +1.35 % (+1.49 %) respectivement, qui constituent une base solide pour la fiabilité de l'analyse ultérieure des propriétés de ce composé.

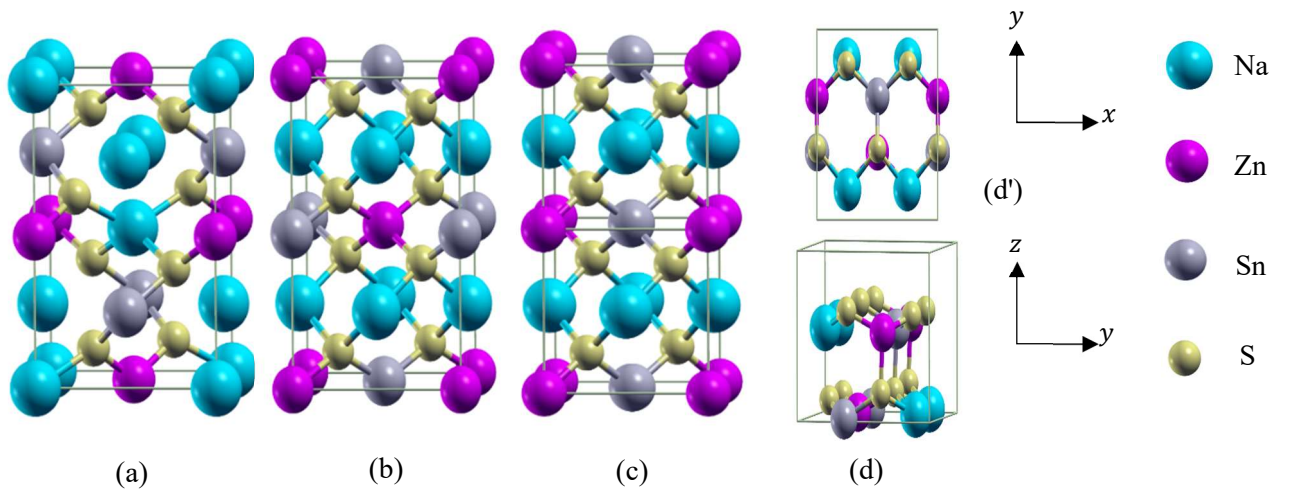


Figure III.1. Structures cristallines de NZTS dans les quatre phases : (a) KS, (b) ST, (c) PMCA et (d, d') WS.

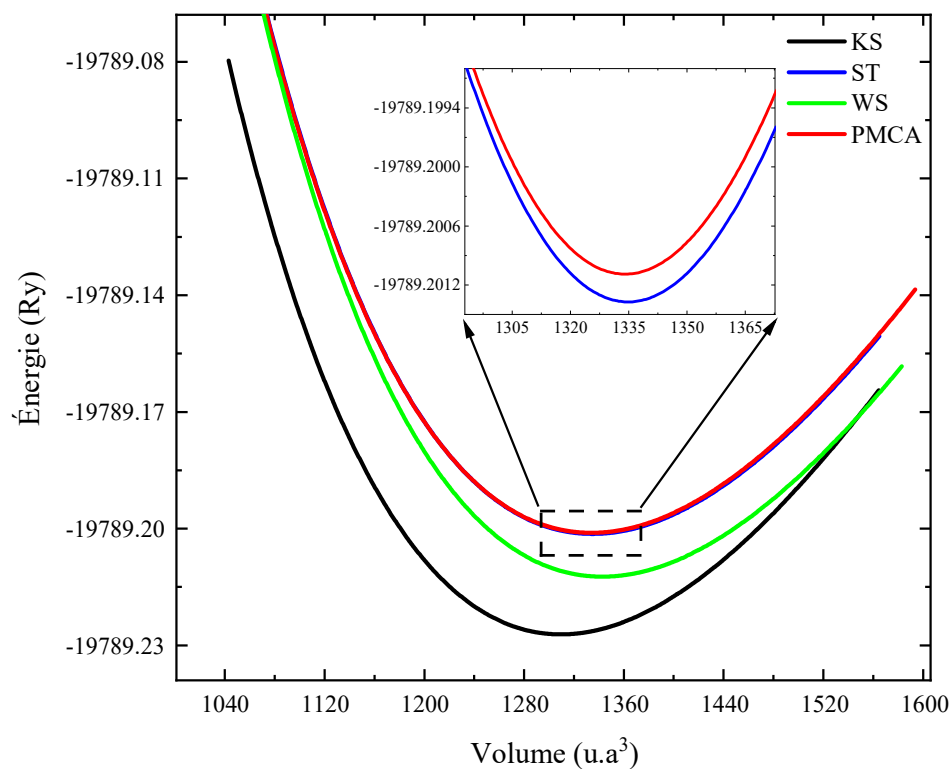


Figure III.2. Énergie totale calculée en fonction du volume pour les structures KS, WS, ST et PMCA du composé NZTS.

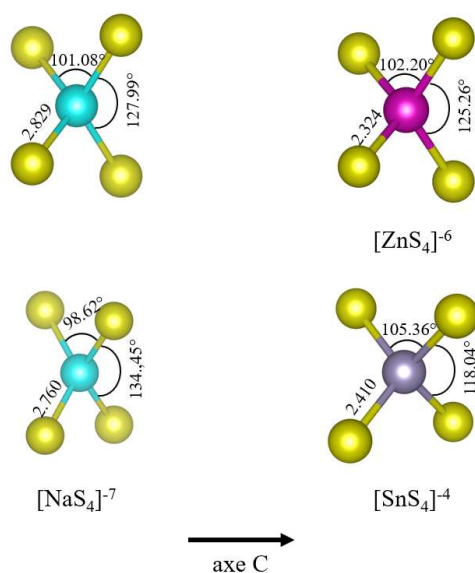


Figure III.3. Environnement de coordination de Na^+ , Zn^{+2} et Sn^{+4} dans NZTS pour la phase KS

Tableau III.1. Paramètres structuraux d'équilibre (a , b/a , c/a , volume d'équilibre (V), module de compressibilité (B) et sa dérivée par rapport à la pression (B') et les positions atomiques). Les valeurs expérimentales sont également indiquées à titre de référence.

Phases	$a(\text{\AA})$	b/a	c/a	$V(\text{\AA}^3)$	$B(\text{GPa})$	B'	Positions atomiques				
							Atomes	Site	x/a	y/b	z/c
KS	6.482	1	1.428	388.106	52.003	4.661	Na (1)	2d	0.5	0	0.25
	6.484 ^a	1 ^a	1.409 ^a	383.942 ^a	-	-	Na (2)	2a	0.5	0.5	0.5
	6.480 ^b	1 ^b	1.407 ^b	382.952 ^b	-	-	Zn	2b	0	0	0.5
							Sn	2c	0	0.5	0.25
							S	8g	0.1975, 0.1967 ^a	0.7502, 0.7463 ^a	0.3843, 0.3833 ^a
ST	5.453	1	2.44	395.636	50.914	4.667	Na	4d	0	0.5	0.25
							Zn	2a	0	0	0
							Sn	2b	0	0	0.5
							S	8i	0.2445	0.2445	0.1056
PMCA	5.453	1	1.22	197.818	50.920	4.674	Na	2f	0	0.5	0.5
							Zn	1a	0	0	0
							Sn	1d	0.5	0.5	0
							S	4n	0.2442	0.2442	0.2112
WS	7.787	1.010	0.834	397.739	50.457	4.660	Na	4b	0.2527	0.1575	0.5333
							Zn	2a	0	0.6466	0.5262
							Sn	2a	0	0.3531	0.0175
							S (1)	4b	0.2548	0.1879	0.1098
							S (2)	2a	0	0.3722	0.6476
							S (3)	2a	0	0.6304	0.1671

^aRef. [18]. ^bRef. [19].

Tableau III.2. Longueurs de liaison et angles de liaison calculées. Les valeurs expérimentales sont également indiquées à titre de référence.

		KS	Expérience ^a (KS)
Longueurs de liaison / Å	Sn-S	2.410×4	$2.379(2) \times 4$
	Zn-S	2.324×4	$2.338(2) \times 4$
	Na1-S	2.829×4	$2.839(2) \times 4$
	Na2-S	2.760×4	$2.748(2) \times 4$
Angle de liaison / deg	S-Sn-S	105.362×4	$105.19(4) \times 4$
		118.044×2	$118.41(8) \times 2$
	S-Zn-S	102.202×4	$101.99(3) \times 4$
		125.261×2	$125.77(8) \times 2$
	S-Na1-S	101.082×4	$100.61(2) \times 4$
		127.994×2	$129.19(6) \times 2$
	S-Na2-S	98.621×4	$98.65(2) \times 4$
		134.445×2	$134.37(6) \times 2$

^aRef. [18].

III.3. Stabilité dynamique

Tous les atomes dans les cristaux ne sont pas fixes, mais ils vibrent autour de leurs positions d'équilibre sous l'effet de l'excitation thermique. Ces vibrations génèrent des quasi-particules appelées phonons. Si les atomes vibrent selon l'axe de leur liaison, la polarisation est dite longitudinale (L), et lorsqu'ils vibrent dans un plan perpendiculaire, la polarisation est transversale (T). De plus, Le nombre de branches dans la courbe de dispersion des phonons dépend de la maille cristalline. Si N est le nombre d'atomes décrivant le motif, il y a alors $3N$ modes de vibrations, 3 acoustiques et $3(N-1)$ optiques [20]. Dans notre cas, le composé NZTS dans la structure Kesterite contient 8 atomes par maille, donc il possède 24 modes de vibrations : 3 acoustiques et 21 optiques.

Pour garantir la stabilité du composé NZTS, nous déterminons ses propriétés dynamiques en explorant la courbe de dispersion des phonons et la densité d'états des phonons. La courbe de dispersion des phonons est illustrée sur la Figure III.4, où seules des fréquences de phonons positives sont observées dans la première zone de Brillouin, indiquant que notre matériau est stable dynamiquement. Un total de

24 branches de phonons peut être observé dans la courbe de phonons, ce qui est cohérent avec la cellule unitaire primitive à 8 atomes. De plus, trois branches acoustiques situées dans la gamme de fréquences les plus basses qui consistent en deux branches acoustiques transversales TA (en rouge) et une branche acoustique longitudinale LA (en noire). Les autres 21 branches optiques (en bleue) se situent dans la gamme de fréquences élevées. Selon la direction Γ -X, les deux modes acoustiques transversaux sont doublement dégénérés. Ainsi, les branches acoustiques et optiques se chevauchent près des points X et Z. De plus, on peut voir qu'au point Γ , il existe six modes optiques doublement dégénérés à 81 cm^{-1} , 112 cm^{-1} , 165 cm^{-1} , 201 cm^{-1} , 288 cm^{-1} et 353 cm^{-1} , et l'existence d'une bande interdite entre les branches optique-optique est claire. A partir de la densité d'états des phonons (Figure III.5), ces écarts sont estimés à : 14 cm^{-1} , 50 cm^{-1} et 21 cm^{-1} . La densité d'états des phonons autour de $25\text{--}200\text{ cm}^{-1}$ est principalement formée par la vibration des trois cations (Na, Zn et Sn) avec une faible contribution de l'anion S. La région autour de $250\text{--}290\text{ cm}^{-1}$ est principalement composée par la vibration du cation Zn et de l'anion S avec une légère contribution du cation Sn. Au-delà de 310 cm^{-1} , la densité d'états de phonons résulte principalement de la vibration du cation Sn et de l'anion S avec une faible contribution du cation Zn.

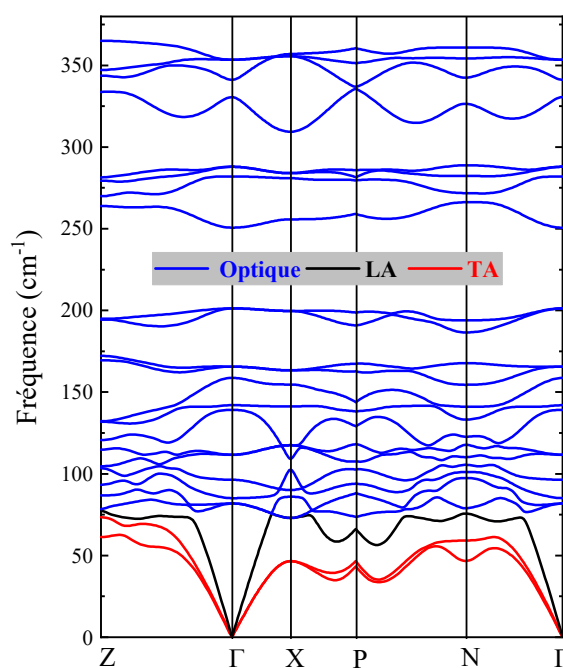


Figure III.4. Dispersion des phonons le long des directions principales de haute symétrie dans la zone de Brillouin de NZTS.

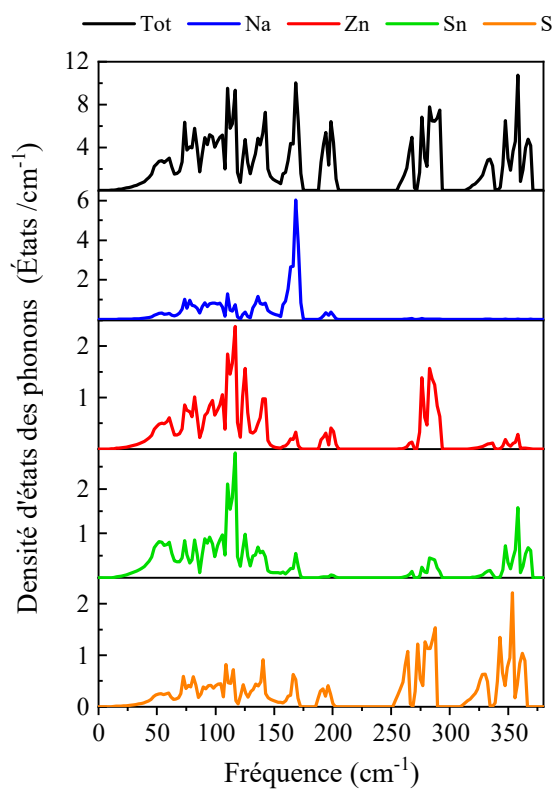


Figure III.5. Densité d'états des phonons de NZTS.

III.4. Stabilité mécanique

Pour le composé NZTS en phase KS, les tenseurs de contraintes ont été calculés pour analyser la stabilité mécanique et déterminer d'autres propriétés élastiques. Les comportements élastiques sont décrits par sa matrice des constantes élastiques du second ordre :

$$C_{ij} = \frac{1}{V_0} \left(\frac{\partial^2 E}{\partial \varepsilon_i \partial \varepsilon_j} \right) \quad (\text{III-2})$$

où E est l'énergie du cristal, V_0 son volume d'équilibre, et ε désigne une déformation.

Pour une déformation homogène arbitraire par une contrainte infinitésimale, l'énergie du cristal est donc donnée par la forme quadratique suivante :

$$E = E_0 + \frac{1}{2} V_0 \sum_{i,j=1}^6 C_{ij} \varepsilon_i \varepsilon_j + O(\varepsilon^3) \quad (\text{III-3})$$

Généralement, en l'absence de charges externes et dans l'approximation harmonique [21], une structure cristalline est stable si et seulement si :

- 1- Tous les modes de phonons ont des fréquences positives pour tous les vecteurs d'onde (vérifiée précédemment dans la stabilité dynamique).
- 2- L'énergie élastique, donnée par la forme quadratique de l'Eq. (III-3), est toujours positif pour $\forall \varepsilon \neq 0$. Cette condition est appelée critère de stabilité mécanique comme déjà noté par Born [22].

La matrice élastique mentionnée dans l'Eq (III-2) (appelée aussi matrice de rigidité) est de taille 6×6 , elle est donc composée de 36 composantes indépendantes. Puisque cette matrice est symétrique, le nombre de constantes élastiques C_{ij} est réduit de 36 à 21. La classe cristalline du matériau considéré apporte des contraintes de symétrie supplémentaires, réduisant le nombre de constantes élastiques indépendantes. Dans le cas des cristaux tétragonaux (T_{II}), comme le composé NZST, le nombre de ces constantes indépendantes est réduit à 7 (C_{11} , C_{12} , C_{13} , C_{16} , C_{33} , C_{44} et C_{66}) [23]. Ces constantes sont calculées et résumées dans le Tableau 3. Nous pouvons remarquer que toutes ces constantes sont positives et vérifient tous les critères nécessaires et suffisants de stabilité mécanique [24] :

$$\begin{cases} C_{11} > |C_{12}|; 2C_{13}^2 < C_{33}(C_{11} + C_{12}) \\ C_{44} > 0; 2C_{16}^2 < C_{66}(C_{11} - C_{12}) \end{cases} \quad (\text{III-4})$$

Tableau III.3. Constantes élastiques calculées (C_{ij} , en GPa) de NZTS.

C_{11}	C_{12}	C_{13}	C_{16}	C_{33}	C_{44}	C_{66}
88.468	49.712	40.881	1.385	33.476	18.508	3.144

Comme on peut le voir, C_{11} est plus grand que C_{33} , ce qui implique que la force de liaison le long des directions $[1\ 0\ 0]$ et $[0\ 1\ 0]$ est plus forte que celle de la liaison le long de la direction $[0\ 0\ 1]$. Ces résultats ont des répercussions sur la contrainte appliquée qui est proportionnelle à la magnitude de la liaison. De plus, $C_{44} > C_{66}$, indiquant que le cisaillement le long du plan $(1\ 0\ 0)$ est plus difficile que le cisaillement le long du plan $(0\ 0\ 1)$. Aussi, C_{44} et C_{66} sont plus petits que C_{11} et C_{33} montrant que ce matériau est plus résistant à la compression qu'à la déformation par cisaillement.

Les constantes élastiques calculées C_{ij} , sont ensuite utilisées pour obtenir les paramètres élastiques suivants :

- (i) Le module de compressibilité B qui représente la réponse du matériau sous pression hydrostatique [25].
- (ii) Le module de cisaillement G qui caractérise la réponse du matériau au changement de forme produit par une force de cisaillement ou une déformation plastique [25].
- (iii) Les modules de Young ($E = 9BG/(3B + G)$) qui renseignent sur la rigidité des matériaux [23].
- (iv) Le coefficient de Poisson ($\sigma = (3B - 2G)/2(3B + G)$) est associé au changement de volume lors de la déformation uniaxiale et au caractère de liaison chimique [26].
- (v) L'indice d'anisotropie élastique universel (A^U), proposé par Ranganathan et Ostoja-Starzewski [27], est un facteur crucial pour évaluer l'anisotropie élastique d'un matériau.

Comme on le sait pour un polycristal, les constantes élastiques C_{ij} ne peuvent pas être obtenues expérimentalement, mais les modules élastiques, tels que le module de compressibilité B et le module de cisaillement G peuvent être mesurés et calculés. Ces modules d'élasticité polycristallins sont déduits des constantes C_{ij} selon deux approches nommées approximations de Voight [28] et de Reuss [29]. Selon ces approximations, les modules B et G sont donnés par :

$$B_V = \frac{1}{9}(2C_{11} + 2C_{12} + 4C_{13} + C_{33}) \quad (\text{III-5})$$

$$G_V = \frac{1}{15}(2C_{11} - C_{12} - 4C_{13} + C_{33} + 6C_{44} + 3C_{66}) \quad (\text{III-6})$$

$$B_R = \frac{1}{2S_{11} + 2S_{12} + 4S_{13} + S_{33}} \quad (\text{III-7})$$

$$G_R = \frac{15}{8S_{11} - 4S_{12} - 8S_{13} + 4S_{33} + 6S_{44} + 3S_{66}} \quad (\text{III-8})$$

$$S = C^{-1} \quad (\text{III-9})$$

où S_{ij} sont les compliances élastiques.

Une troisième approche, celle de Hill, consiste à utiliser la moyenne arithmétique de ces deux approches [30] :

$$B_{VRH} = \frac{B_V + B_R}{2} \quad (\text{III-10})$$

$$G_{VRH} = \frac{G_V + G_R}{2} \quad (\text{III-11})$$

En utilisant les relations mentionnées ci-dessus, les modules de compressibilité calculés (B_V , B_R , B_{VRH}), les modules de cisaillement (G_V , G_R , G_{VRH}), l'indice d'anisotropie élastique universel (A^U), le module de Young (E), la constante de Lamé (λ), le coefficient de Poisson (σ) et le coefficient de Pugh (B/G) de NZTS sont listés dans le Tableau 4. En examinant ce Tableau, nous pouvons noter les remarques suivantes :

- 1- La valeur du module de compressibilité B_V est proche de celle obtenue par l'équation d'état de Birch-Murnaghan. Ainsi, on comprend que cette valeur correspond à la valeur supérieure du module de compressibilité donné par l'approximation de Voigt. La valeur B_R correspond donc à la valeur inférieure [30]. Nous remarquons que le module de compressibilité B obtenu est inférieur à 100 GPa, ce qui signifie que, selon certains auteurs [31], ce

composé peut être classé comme un matériau doux. De plus, le module de compressibilité B est supérieur au module de cisaillement G ce qui indique que la stabilité mécanique de ce matériau est plus sensible au paramètre G [32].

- 2- Le module de Young E est défini comme le rapport entre la contrainte linéaire et la déformation linéaire. La valeur de E est d'environ 27 GPa, ce qui montre les caractéristiques de faible rigidité du matériau NZTS [33].
- 3- La nature des forces interatomiques dans les solides est déterminée en fonction de la valeur critique du coefficient de Poisson $\sigma=0.26$ [34,35]. Notre valeur est de 0,389 conduisant à une force centrale dans le composé NZTS.
- 4- Le critère empirique de Pugh [36] stipule qu'un solide avec un rapport $B/G > 1.75$ ($\sigma > 0.26$) est ductile, sinon il est fragile [7]. Nos résultats montrent que NZTS est un matériau ductile avec un $B/G = 4.126$.
- 5- L'anisotropie du cristal est déterminée à l'aide de l'indice d'anisotropie élastique universel A^U proposé par Ranganathan et Ostoja-Starzewski [27] :

$$A^U = 5 \frac{G_V}{G_R} + \frac{B_V}{B_R} - 6 \quad (\text{III-13})$$

Ce paramètre A^U reflète le caractère de liaison dans différentes directions et il est corrélé à la possibilité d'induire des microfissures dans les matériaux [34]. $A^U = 0$, indique que le cristal est isotrope, sinon le matériau présente une anisotropie élastique. Dans notre cas, $A^U = 5.487$ montrant que notre composé présente une grande anisotropie élastique.

Tableau III.4. Paramètres élastiques calculés : modules de compressibilité (B_V , B_R , B_{VRH} , en GPa), modules de cisaillement (G_V , G_R , G_{VRH} , en GPa), indice d'anisotropie élastique universel (A^U), module de Young (E , en GPa), constante de Lamé (λ , en GPa), coefficient de Poisson (σ) et coefficient de Pugh (B/G) de NZTS.

B_V	B_R	B_{VRH}	G_V	G_R	G_{VRH}	A^U	E	λ	σ	B/G
52.595	30.840	41.717	13.294	6.796	10.045	5.487	27.896	35.020	0.389	4.126

III.5. Stabilité de phase

Dans des conditions de croissance à l'équilibre thermodynamique, pour former un NZTS stœchiométrique stable, les potentiels chimiques des éléments constitutifs doivent satisfaire [37] :

$$\sum_{\alpha} n_{\alpha} \Delta\mu_{\alpha} = \Delta H_f^{\text{NZTS}} \quad (\text{III-14})$$

où n_{α} représente le nombre d'atomes de l'espèce α par formule unitaire du composé donné et $\Delta\mu_{\alpha}$ détermine la condition de croissance α -riche/ α -pauvre par rapport à une phase cristalline définie par [38] :

$$\Delta\mu_{\alpha} = \mu_{\alpha} - \mu_{\alpha}^0 \quad (\text{III-15})$$

avec μ_{α} est le potentiel chimique de l'espèce α et μ_{α}^0 est le potentiel chimique de référence de l'espèce constitutive dans sa phase élémentaire standard. ΔH_f^{NZTS} est l'enthalpie de formation à l'équilibre du matériau NZTS, qui est égale à :

$$2\Delta\mu_{\text{Na}} + \Delta\mu_{\text{Zn}} + \Delta\mu_{\text{Sn}} + 4\Delta\mu_{\text{S}} = \Delta H_f^{\text{NZTS}} = -7.169 \text{ eV} \quad (\text{III-16})$$

Pour éviter l'apparition de phases secondaires probables telles que les composés binaires NaS, Na₂S, NaS₂, ZnS, SnS et SnS₂ et ternaires tels que Na₄SnS₄, les contraintes suivantes doivent également être vérifiées [38] :

$$\text{NaS: } \Delta\mu_{\text{Na}} + \Delta\mu_{\text{S}} < \Delta H_f^{\text{NaS}} = -1.742 \text{ eV} \quad (\text{III-17})$$

$$\text{Na}_2\text{S: } 2\Delta\mu_{\text{Na}} + \Delta\mu_{\text{S}} < \Delta H_f^{\text{Na}_2\text{S}} = -3.334 \text{ eV} \quad (\text{III-18})$$

$$\text{NaS}_2: \Delta\mu_{\text{Na}} + 2\Delta\mu_{\text{S}} < \Delta H_f^{\text{NaS}_2} = -1.883 \text{ eV} \quad (\text{III-19})$$

$$\text{ZnS: } \Delta\mu_{\text{Zn}} + \Delta\mu_{\text{S}} < \Delta H_f^{\text{ZnS}} = -1.863 \text{ eV} \quad (\text{III-20})$$

$$\text{SnS: } \Delta\mu_{\text{Sn}} + \Delta\mu_{\text{S}} < \Delta H_f^{\text{SnS}} = -0.965 \text{ eV} \quad (\text{III-21})$$

$$\text{SnS}_2: \Delta\mu_{\text{Sn}} + 2\Delta\mu_{\text{S}} < \Delta H_f^{\text{SnS}_2} = -1.134 \text{ eV} \quad (\text{III-22})$$

$$\text{Na}_4\text{SnS}_4: 4\Delta\mu_{\text{Na}} + \Delta\mu_{\text{Sn}} + 4\Delta\mu_{\text{S}} < \Delta H_f^{\text{Na}_4\text{SnS}_4} = -9.047 \text{ eV} \quad (\text{III-23})$$

Dans ces conditions, il est également nécessaire de varier $\Delta\mu_{\alpha}$ afin de maintenir la stabilité du composé. Selon l'éq. (III-16), les bornes supérieure et inférieure des potentiels chimiques pour chaque espèce atomique sont :

$$-3.584 \text{ eV} \leq \Delta\mu_{\text{Na}} \leq 0 \text{ eV} \quad (\text{III-24})$$

$$-7.169 \text{ eV} \leq \Delta\mu_{\text{Zn}} \leq 0 \text{ eV} \quad (\text{III-25})$$

$$-7.169 \text{ eV} \leq \Delta\mu_{\text{Sn}} \leq 0 \text{ eV} \quad (\text{III-26})$$

$$-1.792 \text{ eV} \leq \Delta\mu_{\text{S}} \leq 0 \text{ eV} \quad (\text{III-27})$$

Sous ces contraintes, une région de potentiel chimique dans l'espace chimique tridimensionnel $\Delta\mu_{\text{Na}}$, $\Delta\mu_{\text{Zn}}$ et $\Delta\mu_{\text{Sn}}$ ($\Delta\mu_{\text{S}}$ est déduit de l'Eq. (III-16)) devrait être trouvée pour dire si notre composé est thermodynamiquement stable sans formation de phases secondaires possibles dans cette région chimique. Les paysages de potentiel chimique du NZTS stœchiométrique pure, qui sont délimités par l'Eq. (III-16) peuvent être représentés par ce qu'on appelle les triangles de stabilité comme expliqué dans la référence [39]. Chaque triangle correspond à une valeur de $\Delta\mu_{\text{Na}}$ ($\Delta\mu_{\text{Na}} = -1.6, -1.8, -2.0$ et -2.1 eV) comme le montre la Figure III.6. Par conséquent, la formation de NZTS est possible à l'intérieur et sur ces triangles puisque chaque point de ces triangles doit satisfaire l'Eq. (III-16). La région de stabilité de notre composé s'avère très petite pour $\Delta\mu_{\text{Na}} = -1.8$ et -2.0 eV avec $\Delta\mu_{\text{Zn}}$ et $\Delta\mu_{\text{Sn}}$ limités à une petite plage dépendant de la valeur de $\Delta\mu_{\text{Na}}$ comme le montre la Figure III.6 (b)(c), où les phases secondaires probables sont prises en considération. On peut facilement voir que dans cette région, $\Delta\mu_{\text{Sn}}$ est beaucoup plus élevé que $\Delta\mu_{\text{Na}}$, ce qui signifie que des conditions Sn-riche/Na-pauvre sont nécessaires pour la croissance du cristal NZTS stœchiométrique monophasé.

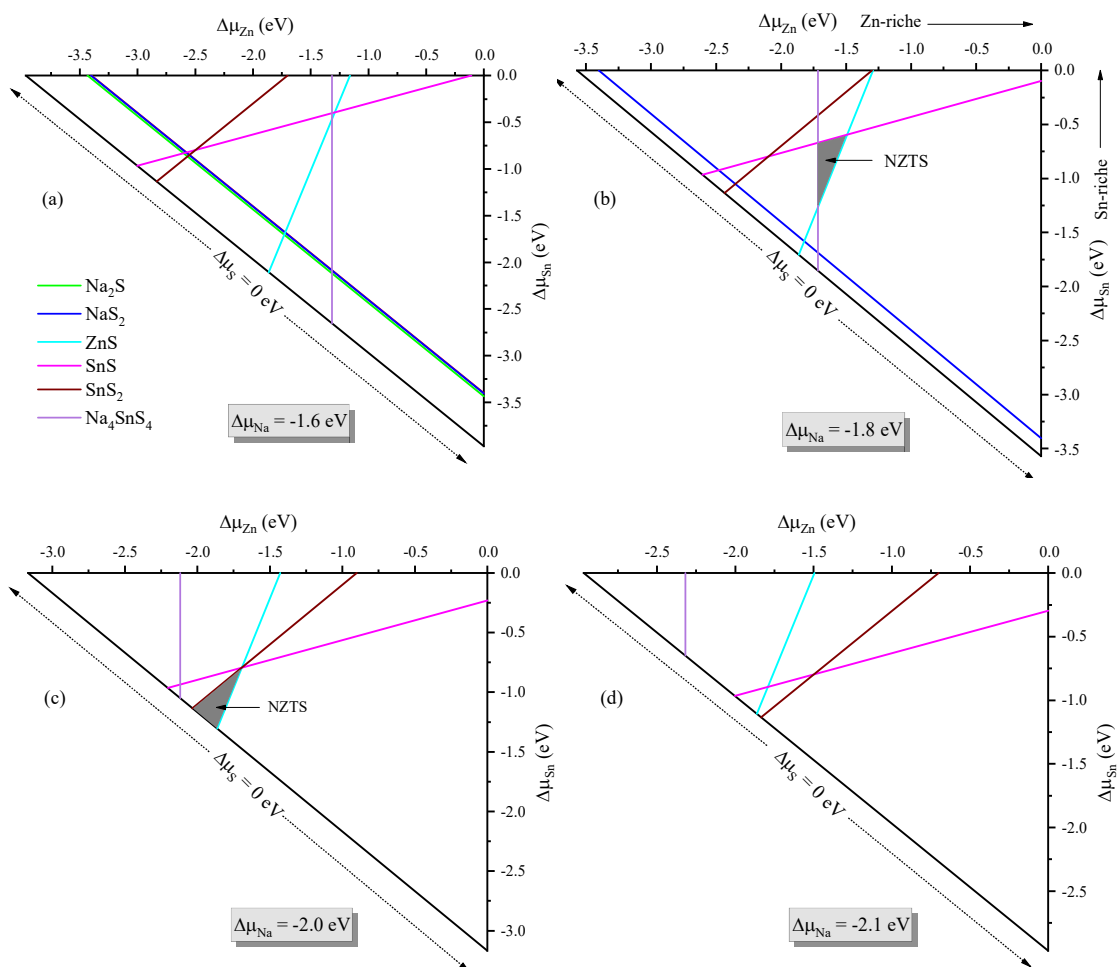


Figure III.6. Régions de potentiel chimique pour NZTS couverte par les potentiels chimiques $\Delta\mu_{\text{Zn}}$ et $\Delta\mu_{\text{Sn}}$ à différents plans $\Delta\mu_{\text{Na}}$: (a) -1.6 eV, (b) -1.8 eV, (c) -2.0 eV et (d) -2.1 eV.

Partie 02

Etude des propriétés électroniques, optiques, thermodynamiques et thermoélectriques

III.6. Propriétés électroniques

III.6.a. Structure de bandes

Les propriétés électroniques de NZTS dans la structure Kesterite à l'équilibre sont calculées en utilisant différentes approximations. Les valeurs du gap fondamental calculée par ces approximations sont données dans le Tableau 5. A partir de ces résultats, nous pouvons voir que les calculs par les approximations HSE06 et TB-mBJ donnent des valeurs de bande interdite de 3.03 eV et 3.18 eV respectivement qui sont considérablement supérieures aux valeurs de bandes interdites de 1.92 eV et 2.22 eV obtenus par les approximations GGA-WC et SCAN respectivement. De plus, en regardant les valeurs expérimentales du gap de 3.10 eV données par He et al. [18] et 3.30 eV trouvés par Bousselm et al. [19], nous pouvons conclure que le TB-mBJ donne un meilleur résultat par rapport aux autres approches dans notre cas. Par conséquent, toutes les propriétés qui sont sensible à la valeur du gap sont calculées à l'aide de l'approximation TB-mBJ. La Figure III.7 représente les structures de bande calculées de NZTS le long des directions de haute symétrie de la première zone de Brillouin suivante : Z(0.5 ;0.5 ;0.5), Γ (0 ;0 ;0), X(0 ;0 ;0.5), P(0.25 ;0.25 ;0.25), N(0 ;0.5 ;0). Cette structure de bandes révèle l'existence d'une bande interdite directe de 3.18 eV au point Γ ce qui montre que le matériau étudié est un semiconducteur à large gap direct.

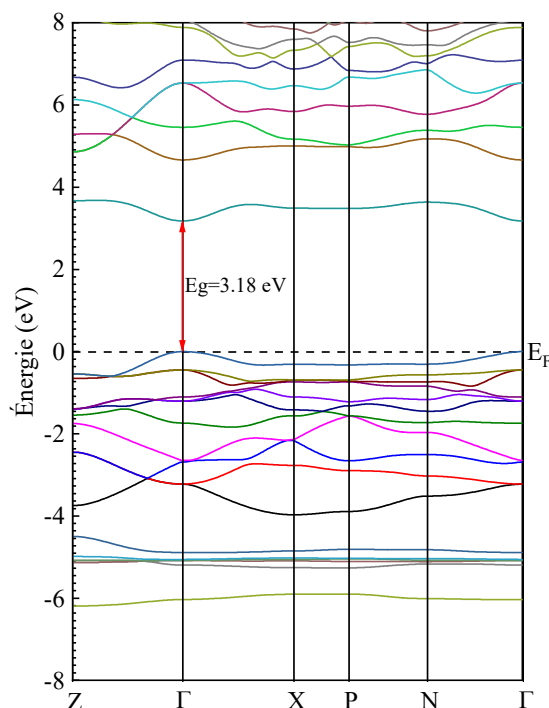


Figure III.7. La structure de bandes de NZTS le long des directions de haute symétrie de la première zone de Brillouin.

Tableau III.5. Le gap fondamental de NZTS.

Phase	Gap fondamental (eV)
KS	3.18 (TB-mBJ)
	3.10 ^a (exp)
	3.32 ^b (exp)
	2.20 ^a (PBE)
	2.14 ^c (PBE+U)
ST	1.45 ^c (PBE+U)

^aRef. [18]. ^bRef. [19]. ^cRef. [40].

III.6.b. Densité d'états

Afin élucider la nature des états électroniques qui composent la structure de bande de NZTS, la densité totale d'états (DOS) et de densité partielle d'états (PDOS) associés sont tracés sur la Figure III.8. On voit que la bande de valence est composé de trois régions. La bande de valence supérieure (VB1) confinée entre -2.1 eV et le niveau de Fermi est majoritairement formée par les hybrides Zn 3p-3d et S 3p, c'est-à-dire il y a une hybridation entre le cation Zn et l'anion S. Le groupe

de bandes de valence (VB2) situé dans la région d'énergie entre -4.5 eV et -2.1 eV, est dû aux états Zn 4s-3d, Sn 5p et S 3p avec une faible contribution des états de Na. Enfin, les bandes les plus énergétiques (VB3) situées entre -6.2 eV et -4.5 eV sont principalement formées par les états Sn 5s et Zn 3d avec les deux pics à environ -5 eV et -6 eV. La bande de conduction (CB) consiste principalement en une hybridation entre les états cation-s et anion-p et est divisée en deux régions séparées. Le minimum de la bande de conduction (CB1) est principalement composé d'un seul pic entre 3.2 eV et 4 eV fortement dominé par Sn 5s et moins par S 3s-3p, donc il y a hybridation entre le cation Sn et l'anion S. La région au-delà de 4.8 eV (CB2) est fortement dominée par les états Sn 5p, légèrement par Zn 4s-3p et avec une faible contribution de Na 3s-2p.

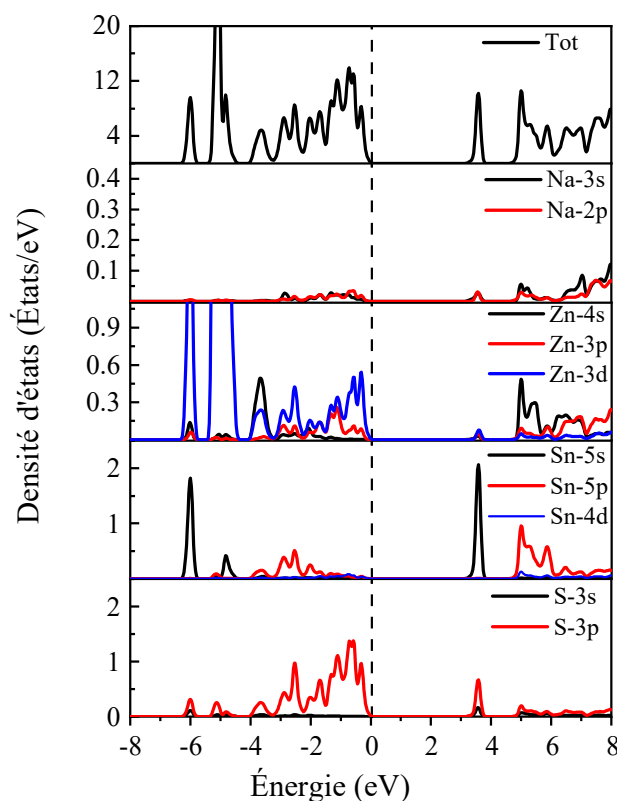


Figure III.8. La densité d'états totales et partielles de NZTS.

III.6.c. Densité de charges électroniques

La densité de charges est un autre moyen qui peut être utilisé pour analyser la nature des liaisons dans les composés. Nous avons donc calculé et tracé la densité de charge électronique du composé NZTS pour parvenir à une bonne compréhension

de la structure électronique. La Figure III.8 montre les distributions de charges dans le plan contenant les atomes Na, Zn, Sn et S. D'après le diagramme de la densité de charges, il apparaît clairement que la densité autour des ions Na est presque nulle, signe qu'ils ont perdu leurs électrons au profit des atomes S. En d'autres termes, la liaison Na-S est de caractère ionique. De plus, une charge partagée peut être identifiée entre S et Zn/Sn en raison de l'hybridation entre les orbitales ; cela conduit à une liaison covalente entre l'atome S et le Zn d'une part et le Sn d'autre part. D'après l'analyse ci-dessus, les liaisons du composé NZTS est de nature mixte : ionique-covalente.

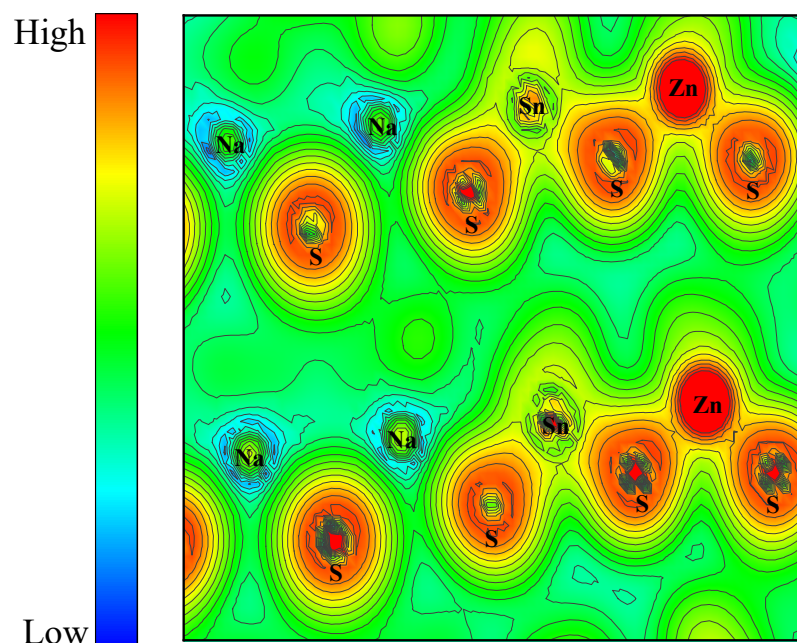


Figure III.9. La densité de charges électroniques du composé NZTS dans le plan (1 0 2).

III.7. Propriétés optiques

L'étude des propriétés optiques des solides s'est avérée être un outil puissant pour comprendre la structure électronique et atomique de ces matériaux. L'absorption optique est souvent utilisée pour déterminer expérimentalement l'énergie du gap des semiconducteurs et des isolants. Cela se fait en interpolant les données du spectre d'absorption en fonction de l'énergie des photons. De plus, toutes les propriétés optiques, à savoir l'indice de réfraction, le coefficient

d'extinction, le coefficient d'absorption sont déduits de la fonction diélectrique complexe $\epsilon^{\alpha\beta}(\omega)$. Cette dernière est elle-même déterminée à partir de la densité d'états jointe. Les propriétés optiques linéaires sont déterminées par la fonction diélectrique complexe en tant que tenseur tridimensionnel [41,42] :

$$\epsilon^{\alpha\beta}(\omega) = \epsilon_1^{\alpha\beta}(\omega) + i\epsilon_2^{\alpha\beta}(\omega) \quad (\text{III-28})$$

où les indices α et β sont les composantes cartésiennes (x, y ou z). $\epsilon_2^{\alpha\beta}(\omega)$ décrit la réponse optique (réponse de polarisation du système) à un champ électromagnétique externe avec un petit vecteur d'onde. Le champ électromagnétique conduit à la transition entre les états occupés et inoccupés. Les spectres d'excitation peuvent être décrits comme une densité conjointe d'états entre les bandes de valence et de conduction. La partie imaginaire $\epsilon_2^{\alpha\beta}(\omega)$ de la fonction diélectrique est donnée par l'équation suivant [43–45] :

$$\epsilon_2^{\alpha\beta}(\omega) = \left(\frac{4\pi^2 e^2}{m^2 \omega^2} \right) \sum_{i,j} \int \langle j | p_\alpha | i \rangle \langle j | p_\beta | i \rangle f_i (1 - f_j) \delta(E_j - E_i - \hbar\omega) d^3k \quad (\text{III-29})$$

où e est la charge de l'électron, m est la masse, i et j sont les états initial et final respectivement, $\langle j | p_\alpha | i \rangle$ et $\langle j | p_\beta | i \rangle$ sont les éléments de la matrice dipolaire correspondant aux directions α et β du cristal (x, y ou z), f_n et E_n sont la fonction de distribution de Fermi et l'énergie des électrons pour le $n^{\text{ième}}$ état respectivement et $\hbar\omega$ est l'énergie du photon incident.

La partie réelle $\epsilon_1^{\alpha\beta}(\omega)$ de la fonction diélectrique complexe $\epsilon^{\alpha\beta}(\omega)$ peut être calculée à partir de la partie imaginaire $\epsilon_2^{\alpha\beta}(\omega)$ par la transformation de Kramers-Kronig [42,46] :

$$\epsilon_1^{\alpha\beta}(\omega) = \delta_{\alpha\beta} + \frac{2}{\pi} P \int_0^\infty \frac{\omega' \epsilon_2^{\alpha\beta}(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \quad (\text{III-30})$$

Les fonctions optiques importantes telles que la réflectivité $R^{\alpha\beta}(\omega)$, le coefficient d'absorption $\alpha^{\alpha\beta}(\omega)$, l'indice de réfraction $n^{\alpha\beta}(\omega)$ et la fonction de perte d'énergie $L^{\alpha\beta}(\omega)$ sont exprimées sous la forme [41,43,47] :

$$R^{\alpha\beta}(\omega) = \left| \frac{\sqrt{\epsilon^{\alpha\beta}(\omega)} - 1}{\sqrt{\epsilon^{\alpha\beta}(\omega)} + 1} \right|^2 \quad (\text{III-31})$$

$$\alpha^{\alpha\beta}(\omega) = \sqrt{2}\omega \left[\sqrt{\varepsilon_1^{\alpha\beta}(\omega)^2 + \varepsilon_2^{\alpha\beta}(\omega)^2} - \varepsilon_1^{\alpha\beta}(\omega) \right]^{1/2} \quad (\text{III-32})$$

$$n^{\alpha\beta}(\omega) = (1/\sqrt{2}) \left[\sqrt{\varepsilon_1^{\alpha\beta}(\omega)^2 + \varepsilon_2^{\alpha\beta}(\omega)^2} + \varepsilon_1^{\alpha\beta}(\omega) \right]^{1/2} \quad (\text{III-33})$$

$$L^{\alpha\beta}(\omega) = \frac{\varepsilon_2^{\alpha\beta}(\omega)}{[\varepsilon_1^{\alpha\beta}(\omega)^2 + \varepsilon_2^{\alpha\beta}(\omega)^2]} \quad (\text{III-34})$$

Notons qu'en raison de la symétrie cristalline, il y a deux composantes des tenseurs de paramètres optiques pour les structures tétraogonales. Aussi, nous négligeons les transitions interbandes indirectes relatives à la diffusion des phonons en supposant qu'elles apportent une petite contribution aux fonctions diélectriques.

III.7.a. Fonction diélectrique

La Figure III.10 montre l'évolution de la partie imaginaire de la fonction diélectrique complexe $\varepsilon_2^{\alpha\alpha}(\omega)$, dans la gamme d'énergie de [0-30] eV. Une vue globale de la courbe représentative des constantes diélectriques imaginaires de NZTS montre une anisotropie claire entre les différentes composantes de la partie imaginaire. Notre analyse de $\varepsilon_2^{\alpha\alpha}(\omega)$ montre que le seuil d'absorption de la fonction diélectrique se produit à une énergie de 3.19 eV. Ce point représentant la transition Γ_v - Γ_c donne le seuil de transitions optiques directes entre l'état le plus élevé de la bande de valence et l'état le plus bas de la bande de conduction, et est en bon accord avec son gap énergétique fondamental.

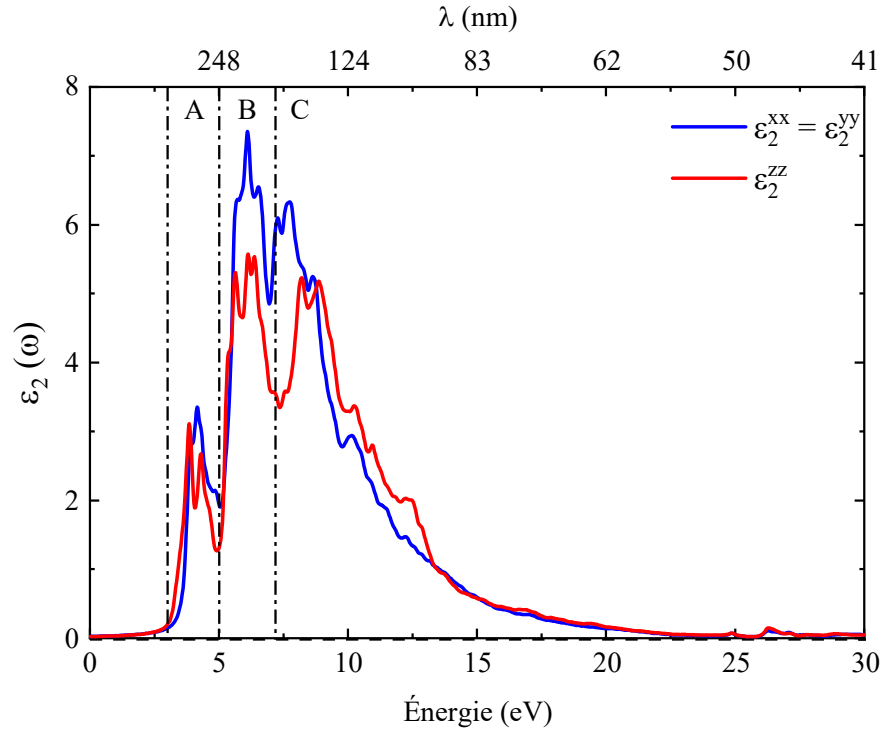


Figure III.10. La partie imaginaire de la fonction diélectrique de NZTS.

Le spectre optique $\epsilon_2^{\alpha\alpha}(\omega)$ du composé NZTS, présente trois pics principaux marqués A, B et C, avec plusieurs petits pics (bosses) situés sur les côtés gauche et droit. De plus, les pics maximums se situent dans la plage d'énergie de 4.0 et 8.0 eV et la position de pic la plus élevée se situe autour de 6.08 eV. La tendance trouvée dans la fonction diélectrique imaginaire en fonction des énergies peut être liée à celle observée dans la densité d'état et la structure de bande en comparant la bande de valence la plus élevée et la bande de conduction la plus basse pour le composé. Ainsi, à partir de la densité d'états, on peut déterminer l'origine des différentes transitions interbandes qui sont responsables des différents pics observés. En effet, le seuil d'absorption fondamental est principalement dû aux transitions électroniques entre les orbitales VB1 et CB1 [48]. La première région commence à partir d'énergies faibles jusqu'à environ 5 eV. L'absorption commence à partir de la valeur de 3.19 eV pour atteindre un maximum à 4.30 eV correspondant au pic A. Cette absorption est principalement due aux transitions électroniques des états VB1 (Zn 3p-3d et S 3p) aux états CB1 (Sn 5s et S 3s-3p). Le pic B situé à 6 eV est attribué aux transitions des états VB1 (Zn 3p-3d et S 3p) aux états CB2 (Sn 5p,

Zn 4s-3p et Na 3s-2p). Enfin, la région C présente deux pics distincts correspondant aux composantes $\epsilon_2^{xx}(\omega)$ et $\epsilon_2^{zz}(\omega)$ de la constante diélectrique situées respectivement à 7.7 eV et 8 eV. Ces pics peuvent être vus comme le résultat de transitions des états VB2 (Zn 4s-3d, Sn 5p et S 3p) aux états CB1 (Sn 5s et S 3s-3p) pour le premier pic et des états VB3 (Sn 5s et Zn 3d) aux états CB1 (Sn 5s et S 3s-3p) pour le deuxième pic.

La partie réelle de la fonction diélectrique $\epsilon_1^{\alpha\beta}(\omega)$ nous renseigne sur la dispersion de la lumière à travers le matériau. Les composantes $\epsilon_1^{xx}(\omega)$ et $\epsilon_1^{zz}(\omega)$ de la constante diélectrique $\epsilon_1^{\alpha\alpha}(\omega)$ peuvent être obtenues à partir de la partie imaginaire de la fonction diélectrique $\epsilon_2^{\alpha\alpha}(\omega)$ par la transformation de Kramers-Kronig définie ci-dessus. La Figure III.11 illustre les spectres calculés de $\epsilon_1^{xx}(\omega)$ et $\epsilon_1^{zz}(\omega)$. Les courbes de $\epsilon_1^{xx}(\omega)$ et $\epsilon_1^{zz}(\omega)$ croisent la ligne d'énergie nulle à (8.26, 16.91) et (9.08, 16.76) respectivement. La fréquence pour laquelle $\epsilon_1^{\alpha\alpha}(\omega)$ s'annule, donne lieu à ce que l'on appelle la fréquence plasma. Ceci devrait être confirmé plus tard par l'étude de la fonction de perte d'énergie $L^{\alpha\beta}(\omega)$.

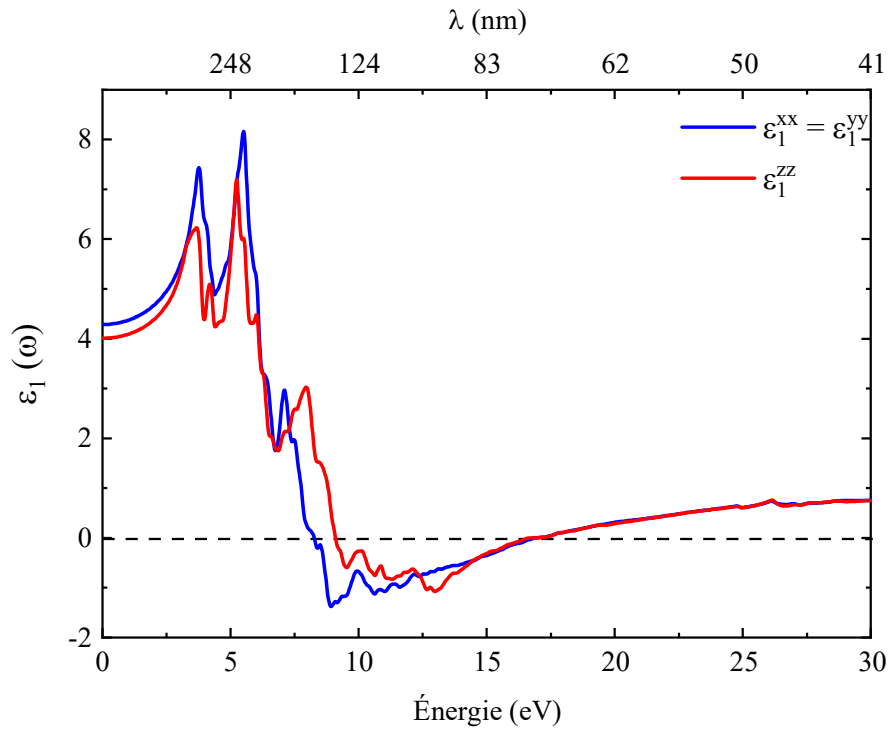


Figure III.11. La partie réelle de la fonction diélectrique de NZTS.

Ces courbes obtenues montrent une polarisation diélectrique remarquable précisément jusqu'à 13 eV qui reflète l'anisotropie de la structure cristalline du composé. Les principaux pics de $\varepsilon_1^{xx}(\omega)$ et $\varepsilon_1^{zz}(\omega)$ se situent respectivement aux alentours de 3.79–3.64, 5.48–5.18 et 7.12–7.12 eV. Il est à noter que la quantité $\varepsilon_1^{\alpha\alpha}(\omega)$ reflète la dispersion et que son passage à la valeur zéro signifie l'absence de la diffusion et donc l'absorption est maximale. Ceci devra être vérifié ultérieurement par l'étude du coefficient d'absorption. La constante diélectrique statique $\varepsilon_1^{\alpha\alpha}(0)$ est obtenue comme limite de la partie réelle de la fonction diélectrique aux énergies proches de zéro. Les constantes diélectriques statiques $\varepsilon_1^{xx}(0)$ et $\varepsilon_1^{zz}(0)$ sont respectivement égales à 4.29 eV et 4.01 eV conduisant à $\varepsilon(0) = 4.20$. Ceci nous permet de calculer l'anisotropie uniaxiale donnée par l'expression suivante [49] :

$$\delta\varepsilon = \frac{(\varepsilon_0^\perp - \varepsilon_0^\parallel)}{\varepsilon(0)} \quad (\text{III-35})$$

$\varepsilon_0^\perp$ et $\varepsilon_0^\parallel$ étant les valeurs statiques du diélectrique perpendiculaire et parallèle respectivement. Pour notre composé, la valeur obtenue est $\delta\varepsilon = 0.066$.

A noter que la petite valeur de la band interdite donne une grande valeur de $\varepsilon_1^{\alpha\alpha}(0)$, ceci peut s'expliquer par le modèle de Penn donné par l'expression [50] :

$$\varepsilon_1(0) \approx 1 + \left(\frac{\hbar\omega_p}{E_g} \right)^2 \quad (\text{III-36})$$

Par conséquent, la valeur de la bande interdite peut être facilement déterminée en utilisant les valeurs de $\varepsilon_1^{\alpha\alpha}(0)$ et l'énergie de plasma $\hbar\omega_p$.

III.7.b. Coefficient d'absorption

Le coefficient d'absorption optique $\alpha^{\alpha\beta}(\omega)$ est l'un des critères d'évaluation les plus importants pour les propriétés optiques. La Figure III.12 présente le spectre d'absorption dépendant de l'énergie calculés pour le NZTS dans chaque direction de polarisation jusqu'à 30 eV. Pour les deux directions de polarisation, le coefficient d'absorption commence à partir du seuil d'absorption (3.14 eV) puis augmente avec l'augmentation de l'énergie pour atteindre des valeurs maximales dans la gamme d'énergie de 8 eV à 13 eV dans l'ultraviolet ; ce qui signifie que ce matériau n'est pas transparent et peut donc servir de bouclier potentiel contre les rayonnements

ultraviolets. L'absorption maximale est trouvée à 8.78 eV et 12.56 eV pour $\alpha^{xx}(\omega)$ et $\alpha^{zz}(\omega)$ respectivement ce qui correspond à une diminution brutale de $\epsilon_2^{\alpha\alpha}(\omega)$.

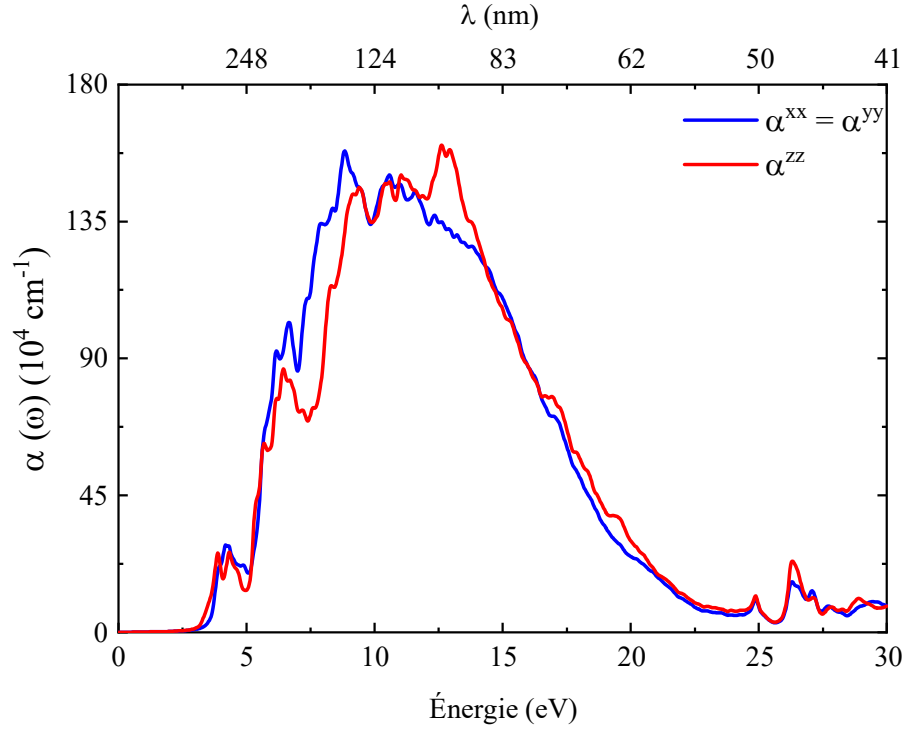


Figure III.12. Le coefficient d'absorption de NZTS.

III.7.c. Réflectivité

La réflectivité optique $R^{\alpha\beta}(\omega)$ représente le rapport de la puissance incidente sur la puissance réfléchie. La Figure III.13 montre la dépendance de réflectivité $R^{\alpha\alpha}(\omega)$ de l'énergie pour le composé NZTS jusqu'à 30 eV. Dans la gamme d'énergie de [0-8] eV, la réflectivité augmente avec l'énergie produisant pratiquement les mêmes pics présents dans la courbe $\epsilon_2^{\alpha\alpha}(\omega)$. Dans cet intervalle d'énergie, $\epsilon_1^{\alpha\alpha}(\omega)$ est positif. Entre 8 eV et 15 eV, la réflectivité atteint une valeur maximale le long de chaque direction tandis que son $\epsilon_1^{\alpha\alpha}(\omega)$ correspondant est inférieure à zéro caractérisant la réflectivité métallique. La réflectivité maximale est de 43 % à 13.21 eV. La réflectivité à fréquence nulle est de $R^{xx}(0) = 12\%$ et $R^{zz}(0) = 11\%$. Au-delà de 15 eV, la réflectivité diminue et s'annule à une énergie d'environ 30 eV. Enfin, la réflectivité $R^{\alpha\beta}(\omega)$ présente un caractère anisotrope comme le montre clairement la forme de la courbe pour les deux directions de polarisation sur la Figure III.12.

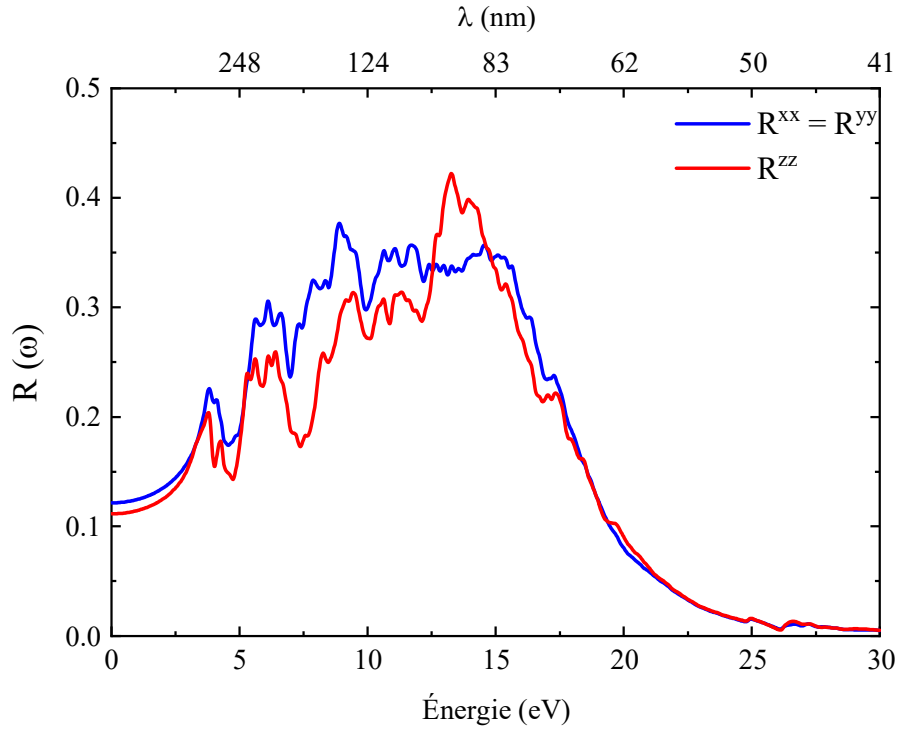


Figure III.13. Les spectres de réflectivité optique de NZTS.

III.7.d. Indice de réfraction

La Figure III.14 montre l'indice de réfraction dépendant de la fréquence $n^{\alpha\beta}(\omega)$ pour les deux directions de polarisation pour NZTS dans l'intervalle spectral jusqu'à 30 eV. L'indice de réfraction présente une anisotropie remarquable et les deux composantes n^{xx} et n^{zz} montrent une tendance similaire par rapport à la constante diélectrique réelle $\epsilon_1^{\alpha\alpha}(\omega)$, avec les mêmes positions des pics principaux. On voit que $n^{\alpha\alpha}(\omega)$ augmente avec l'énergie dans la région spectrale infrarouge et visible. L'indice de réfraction maximal $n^{xx}(2.98)$ et $n^{zz}(2.75)$ correspondent respectivement à l'énergie du photon de 5.28 eV et 5.54 eV. Au-delà de ces pics, $n^{\alpha\alpha}(\omega)$ décroît considérablement jusqu'à sa valeur minimale de 0.37 pour une énergie de 15.69 eV dans l'ultraviolet. Le Tableau 6 résume les résultats obtenus : les constantes de la fonction diélectrique statique, l'anisotropie, l'indice de réfraction statique, la biréfringence et l'énergie pour laquelle la dispersion est nulle pour NZTS. Notons que la valeur statique $\epsilon_1^{\alpha\alpha}(0)$ est en accord avec la relation $n^{\alpha\alpha}(0) = \sqrt{\epsilon_1^{\alpha\alpha}(0)}$.

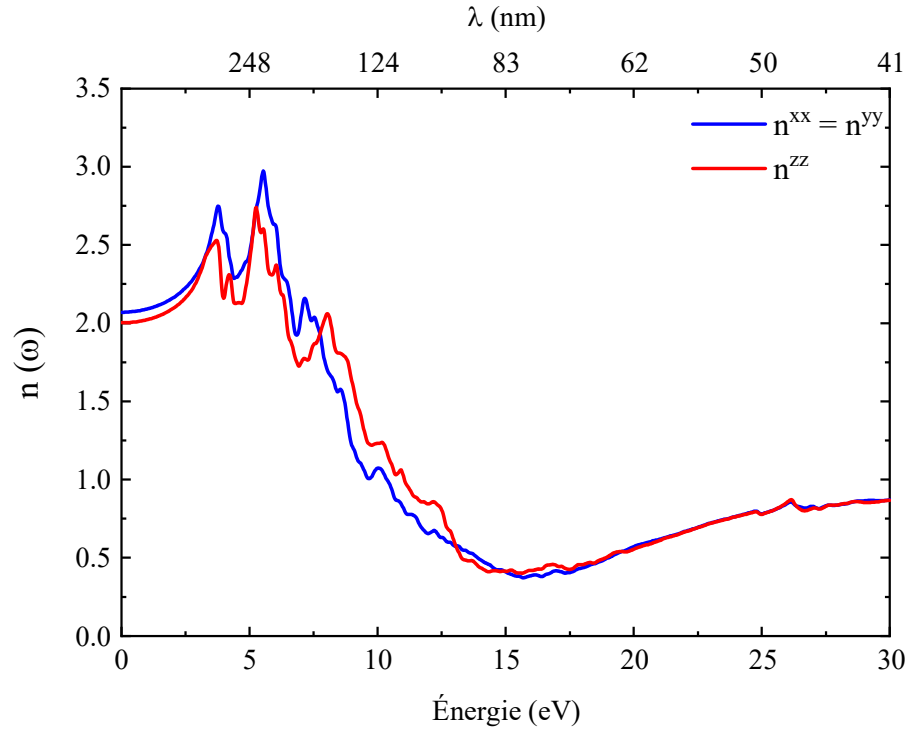


Figure III.14. L'indice de réfraction de NZTS.

III.7.e. Fonction de perte d'énergie

La fonction de perte d'énergie des électrons $L^{\alpha\beta}(\omega)$ du composé NZTS est représentée sur la Figure III.15. Le pic de $L^{\alpha\alpha}(\omega)$ se produit à 18 eV correspondant à sa fréquence plasma ω_p pour laquelle $\epsilon_2^{\alpha\alpha}(\omega) < 1$ et à la dernière racine de $\epsilon_1^{\alpha\alpha}(\omega)$ ($\epsilon_1^{\alpha\alpha}(\omega) = 0$) [51]. ω_p constitue un point de transition où en-dessous de ω_p le matériau se comporte comme un métal et au-dessus de ω_p il agit comme un diélectrique en accord avec la diminution rapide de la réflectivité $R^{\alpha\beta}(\omega)$ au-delà de ω_p .

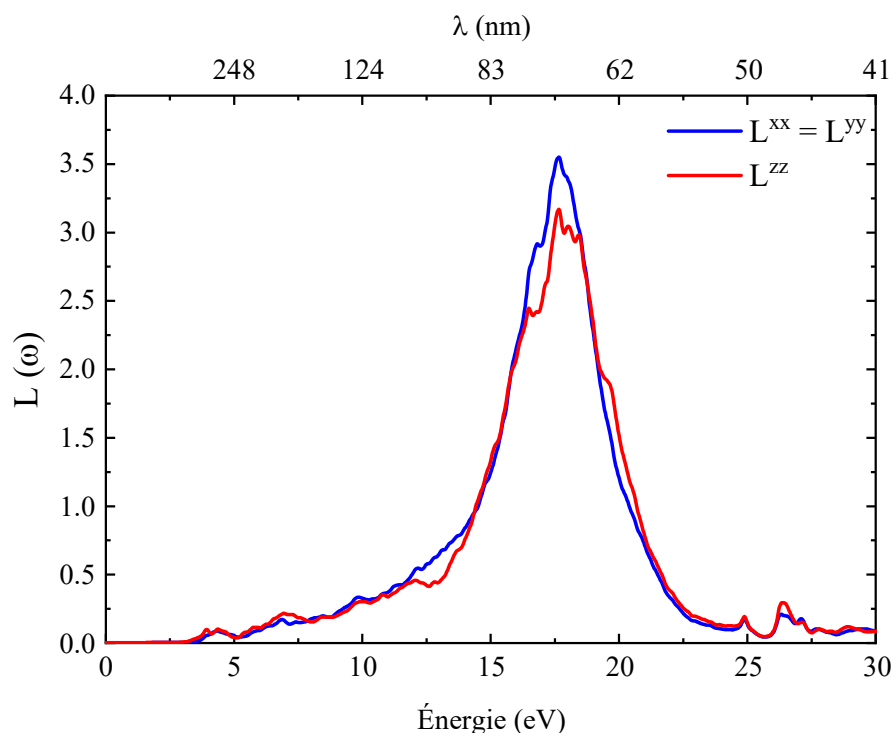


Figure III.15. Les fonctions de perte d'énergie de NZTS.

Tableau III.6. Valeurs des constantes statiques de la fonction diélectrique (ϵ), de l'anisotropie ($\delta\epsilon$), des indices de réfraction (n_0), de la biréfringence ($\Delta n(0)$) et de l'énergie pour laquelle la dispersion est nulle ($E(n=1)$).

$\epsilon_0^\perp$	$\epsilon_0^\parallel$	$\delta\epsilon$	$n_0^\perp$	$n_0^\parallel$	$\Delta n(0)$	$E^\perp$	$E^\parallel$
4.290	4.010	0.067	2.070	2.002	0.068	10.35	11.03

III.7.f. Génération de seconde harmonique (SHG)

L'optique non linéaire est l'étude des propriétés optiques d'un système de matériaux en présence d'une lumière intense, comme les lasers. Les phénomènes d'optiques non linéaires se produisent lorsque la réponse de ce système dépend de manière non linéaire par rapport à la force d'un champ optique appliqué. Par conséquent, l'intensité de la lumière générée par ce phénomène a tendance à augmenter comme le carré de l'intensité de la lumière appliquée.

Dans le cas de l'optique linéaire, la polarisation induite $\vec{P}(t)$ dépend linéairement de l'intensité du champ électrique $\vec{E}(t)$ d'une manière qui peut souvent être décrite par la relation suivant :

$$\vec{P}(t) = \varepsilon_0 \chi^{(1)} \vec{E}(t) \quad (\text{III-37})$$

où la constante de proportionnalité $\chi^{(1)}$ est connue comme la susceptibilité linéaire et ε_0 la permittivité du vide.

En optique non linéaire, la réponse optique peut souvent être décrite en généralisant l'équation (III-37) en exprimant la polarisation $\vec{P}(t)$ comme une série de puissances dans l'intensité du champ $\vec{E}(t)$ comme :

$$\begin{aligned} \vec{P}(t) &= \varepsilon_0 [\chi^{(1)} \vec{E}(t) + \chi^{(2)} \vec{E}^{(2)}(t) + \chi^{(3)} \vec{E}^{(3)}(t) + \dots] \\ &\equiv \vec{P}^{(1)}(t) + \vec{P}^{(2)}(t) + \vec{P}^{(3)}(t) + \dots \end{aligned} \quad (\text{III-38})$$

avec : $\vec{P}^{(1)}(t)$ est la réponse linéaire et $\vec{P}^{(2)}(t) + \vec{P}^{(3)}(t) + \dots$ la réponse non linéaire, $\chi^{(2)}$ et $\chi^{(3)}$ les susceptibilités optiques non linéaires de deuxième et troisième ordre, respectivement. Ces susceptibilités $\chi^{(2)}$ et $\chi^{(3)}$ sont très petites et peuvent être ignorées si le champ appliqué n'est pas intense. En général, les susceptibilités non linéaires dépendent des fréquences des champs appliqués, mais dans notre cas, nous les considérons comme des constantes.

Pour la polarisation de deuxième ordre ($\vec{P}^{(2)}(t)$), trois phénomènes peuvent se produire : la génération de deuxième harmonique (SHG), la génération de fréquence somme (SFG) et la génération de la différence de fréquence (DFG). Dans le premier phénomène, la fréquence ω du faisceau incident est convertie en rayonnement de la fréquence de deuxième harmonique 2ω (Figure III. 16). Le deuxième est analogue à celui de la SHG, sauf que pour ce phénomène, les deux ondes d'entrée sont à des fréquences différentes (Figure III. 17). Le dernier phénomène se produit soit en présence ou en l'absence de ω_2 et dans les deux cas une fréquence ω_3 est généré où $\omega_3 = \omega_1 - \omega_2$ (Figure III. 18).

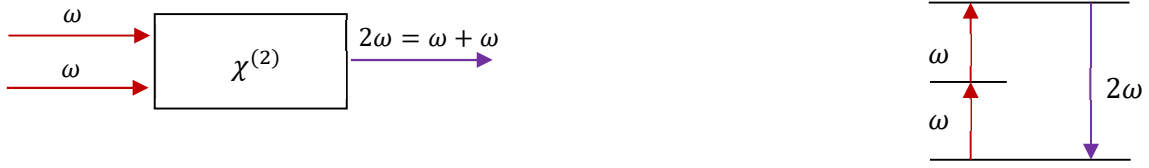


Figure III.16. Schéma montrant le principe du phonème de SHG.

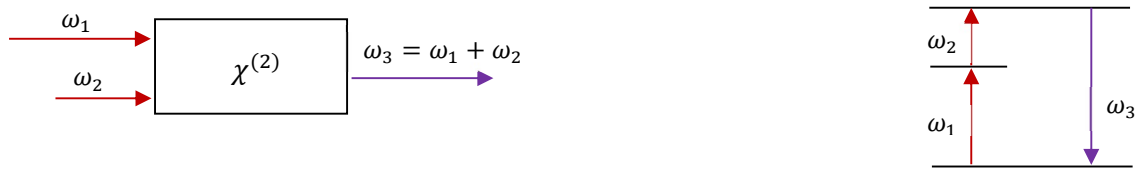


Figure III.17. Schéma montrant le principe du phonème de SFG.

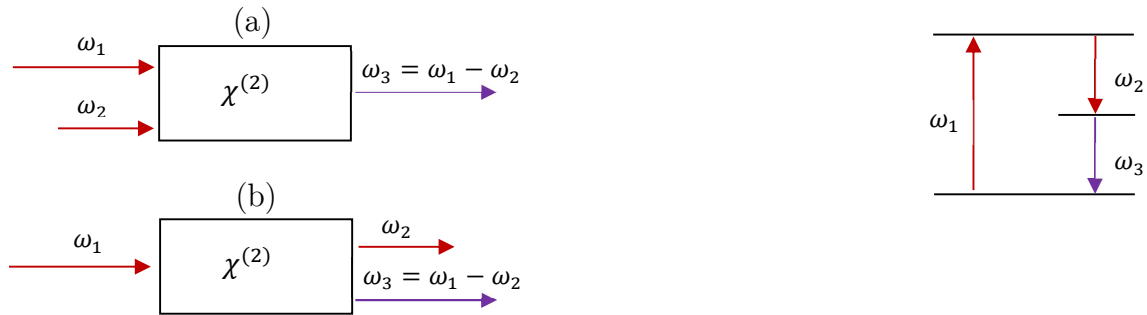


Figure III.18. Schéma montrant le principe du phonème de DFG : (a) en présence de ω_2 , (b) en l'absence de ω_2 .

Dans les conditions de symétrie de Kleinman, le tenseur de polarisabilité du second ordre pour le composé NZTS non-centrosymétrique de symétrie I-4 possède quatre éléments tensoriels non nuls indépendants [52], à savoir $\chi_{123}^{(2)}$, $\chi_{113}^{(2)}$, $\chi_{311}^{(2)}$ et $\chi_{312}^{(2)}$ où 1, 2 et 3 sont les directions de polarisation : 1 = x, 2 = y et 3 = z, telles que :

$$\begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & \chi_{123}^{(2)} & \chi_{113}^{(2)} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \chi_{223}^{(2)} & \chi_{213}^{(2)} & 0 \\ \chi_{311}^{(2)} & \chi_{322}^{(2)} & 0 & 0 & 0 & \chi_{312}^{(2)} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & \chi_{123}^{(2)} & \chi_{113}^{(2)} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -\chi_{113}^{(2)} & \chi_{123}^{(2)} & 0 \\ \chi_{311}^{(2)} & -\chi_{311}^{(2)} & 0 & 0 & 0 & \chi_{312}^{(2)} \end{bmatrix} \quad (\text{III-39})$$

avec : $\chi_{123}^{(2)} = \chi_{213}^{(2)}$, $\chi_{113}^{(2)} = -\chi_{223}^{(2)}$, $\chi_{311}^{(2)} = -\chi_{322}^{(2)}$. Il est bien connu que les propriétés optiques non linéaires sont plus sensibles aux petits changements dans la structure de bande que les propriétés optiques linéaires. En particulier, les susceptibilités optiques non linéaires de second ordre calculées $\chi_{ijk}^{(2)}$ sont très sensibles à la valeur de la bande interdite [53]. Cependant, les calculs de la DFT sous-estiment les valeurs de la bande interdite. Par conséquent, nous sommes amenés à utiliser la correction ciseaux qui a un effet considérable sur la valeur et le signe de $\chi_{ijk}^{(2)}$ [54]. Ainsi, toute anisotropie dans le spectre non linéaire est améliorée par rapport aux propriétés optiques linéaires. Cela est dû à l'existence à la fois de la résonance 2ω en plus de la résonance ω habituelle dans la réponse du second harmonique $\chi_{ijk}^{(2)}$. Les résonances 2ω et ω peuvent être encore séparées en contributions interbandes et intrabandes. La Figure III.19 montre les valeurs absolues des susceptibilités non linéaires. A partir de cette figure, nous pouvons voir que notre composé a une large réponse non linéaire. De plus, nous notons que la composante $\chi_{312}^{(2)}$ est la plus dominante parmi les autres composantes puisqu'elle montre les plus grandes valeurs de $|\chi_{312}^{(2)}|$ qui est égal à 138 pmV^{-1} .

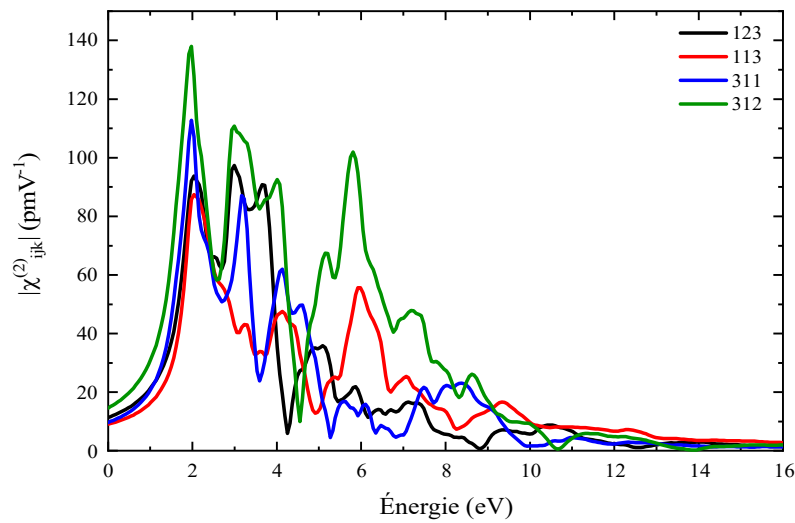


Figure III.19. Valeurs absolues des susceptibilités non linéaires $\chi_{ijk}^{(2)}$.

Afin de mieux comprendre l'origine de l'amplitude relative des contributions intrabandes/interbandes, considérons maintenant la dépendance de la partie imaginaire $\text{Im}\chi_{312}^{(2)}$ sur l'énergie dans l'intervalle de [0-16] eV comme illustré sur la Figure III.20. La structure de $\text{Im}\chi_{312}^{(2)}$ pourrait être comprise en utilisant la structure de $\epsilon_2^{\alpha\beta}(\omega)$ [55]. Contrairement aux spectres optiques linéaires, les caractéristiques de SHG sont très difficiles à identifier à partir de la structure de bande en raison de la présence du terme 2ω en plus du terme ω . Cependant, nous pouvons utiliser les spectres d'optique linéaire pour identifier les différentes résonances impliquées dans les spectres SHG [55]. Comme on peut le voir sur la Figure III.20, les propriétés optiques non linéaires sont plus sensibles aux petits changements de la structure de bandes que les propriétés optiques linéaires. Ainsi, toute l'anisotropie dans la partie linéaire des propriétés optiques est plus prononcée dans les spectres non linéaires. La contribution totale de la génération de deuxième harmonique est nulle en dessous de la moitié de la valeur de la bande interdite fondamentale. Notons que le seuil pour les parties 2ω se produit à la moitié de l'énergie du seuil pour les parties qui coïncide avec la valeur de la bande interdite fondamentale. La première structure dans $\text{Im}\chi_{312}^{(2)}$ entre 1.6 et 4 eV est principalement formée des parties 2ω . La seconde structure entre 4 et 7 eV est associée aux interférences entre les termes ω et 2ω . La dernière structure est principalement due à la résonance ω . Les différentes contributions à la SHG et leurs correspondants dans la fonction diélectrique $\epsilon_2^{\alpha\alpha}(\omega)$ sont résumées dans le Tableau 7.

Tableau III.7. Différents pics apparaissant dans SHG et leurs correspondants dans la fonction diélectrique $\epsilon_2^{\alpha\alpha}(\omega)$

Les pics de $\chi_{312}^{(2)}$	1 (1.98 eV)	2 (2.89 eV)	3 (4.09 eV)	4 (4.61 eV)	5 (5.72 eV)	6 (7.37 eV)	7 (8.52 eV)
La contribution de ϵ_2^{zz}	A(2ω)	D(2ω)	A(ω)+E(2ω)	B(ω)+F(2ω)	C(ω)+G(2ω)	D(ω)+E(ω)	E(ω)+F(ω)

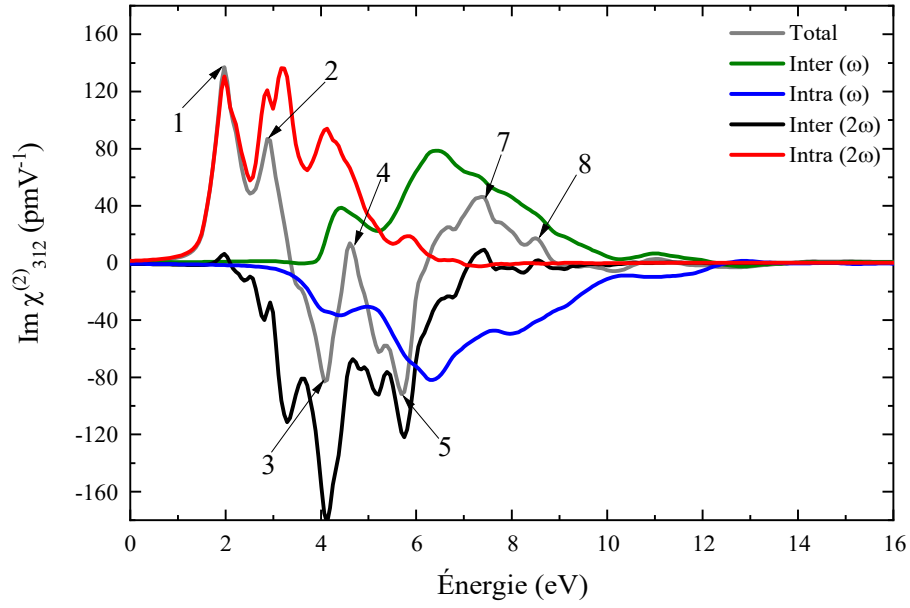


Figure III.20. Spectre total $\text{Im} \chi_{312}^{(2)}$ calculé avec les contributions intra $(2\omega)/(\omega)$ - et inter $(2\omega)/(\omega)$ -bandes.

Pour obtenir une moyenne des quatre composants SHG, d_{eff} a été calculé. La valeur de d_{eff} peut être estimée par l'expression suivante [56] :

$$\langle (d_{\text{eff}})^2 \rangle = \frac{19}{105} \sum_i (d_{iii})^2 + \frac{13}{105} \sum_{i \neq j} d_{iii} d_{ijj} + \frac{44}{105} \sum_{i \neq j} (d_{ijj})^2 + \frac{13}{105} \sum_{ijk, \text{cyclic}} d_{ijj} d_{jkk} + \frac{5}{7} (d_{ijk})^2 \quad (\text{III-40})$$

avec $d_{ijk} = \frac{1}{2} \chi_{ijk}^{(2)}$ où les $\chi_{ijk}^{(2)}$ sont représentés sur la Figure III.21.

Les valeurs statiques des quatre composantes et d_{eff} sont résumées dans le Tableau 8. Le plus grand tenseur pour NZTS est $d_{312} = -6.80 \text{ pmV}^{-1}$, et d_{eff} a été déterminé à 8.92 pmV^{-1} (Figure III.21), ce qui est d'environ les deux tiers de la susceptibilité de second ordre du composé IR NLO AgGaS₂ ($d_{\text{eff}} = 13.7 \text{ pmV}^{-1}$) [57].

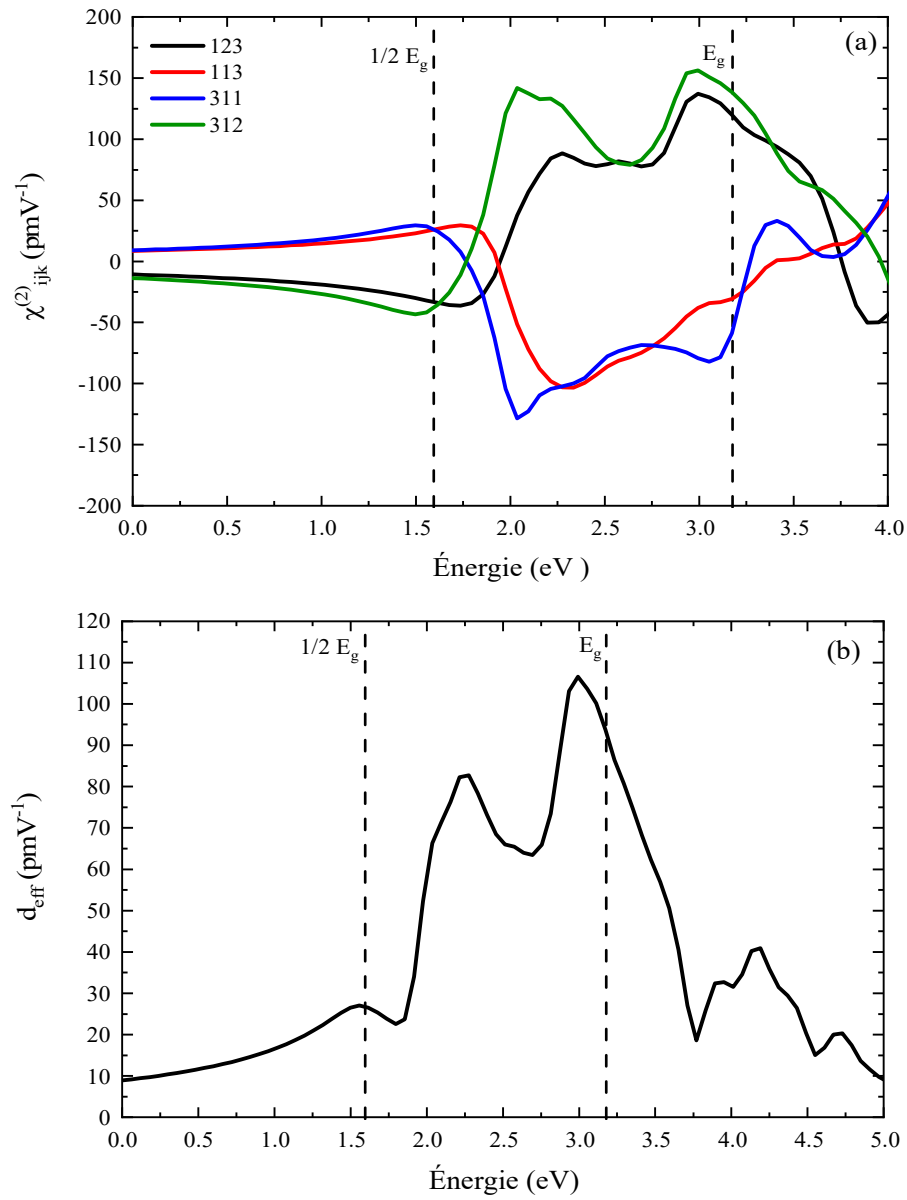


Figure III.21. Susceptibilités non linéaires de second ordre calculées de NZTS. (a) $\chi_{ijk}^{(2)}$; (b) le d_{eff} .

Tableau III.8. Les composantes SHG : d_{123} , d_{113} , d_{311} , d_{312} et d_{eff} en pmV⁻¹ en dessous de la limite statique ($\omega=0$).

d_{123}	d_{113}	d_{311}	d_{312}	d_{eff}
-5.35	4.30	4.56	-6.80	8.92

D'autre part, pour l'énergie photonique inférieure à 1.6 eV, $\chi_{312}^{(2)}$ est réelle, indiquant un caractère purement dispersif de $\chi_{312}^{(2)}$ et suggérant par conséquent que NZTS a une application potentielle dans dispositifs optiques non linéaires.

Rappelons que la partie absorbante (imaginaire) du $\chi_{312}^{(2)}$ est nulle en dessous de la moitié de la bande interdite (soit 1,6 eV) tandis que la partie réelle du $\chi_{312}^{(2)}$ reste non nulle et négative et augmente régulièrement en amplitude jusqu'à atteindre un pic au bord d'absorption de ($\sim 1.6-1.7$) eV (Figure III.22). Entre 2.0 et 4.1 eV, la partie réelle de $\chi_{312}^{(2)}$ devient positive et forme un large profil à double pic. Au-delà de 4.1 eV, $\chi_{312}^{(2)}$ redevient négative et son amplitude diminue progressivement au fur et à mesure que l'énergie des photons augmente.

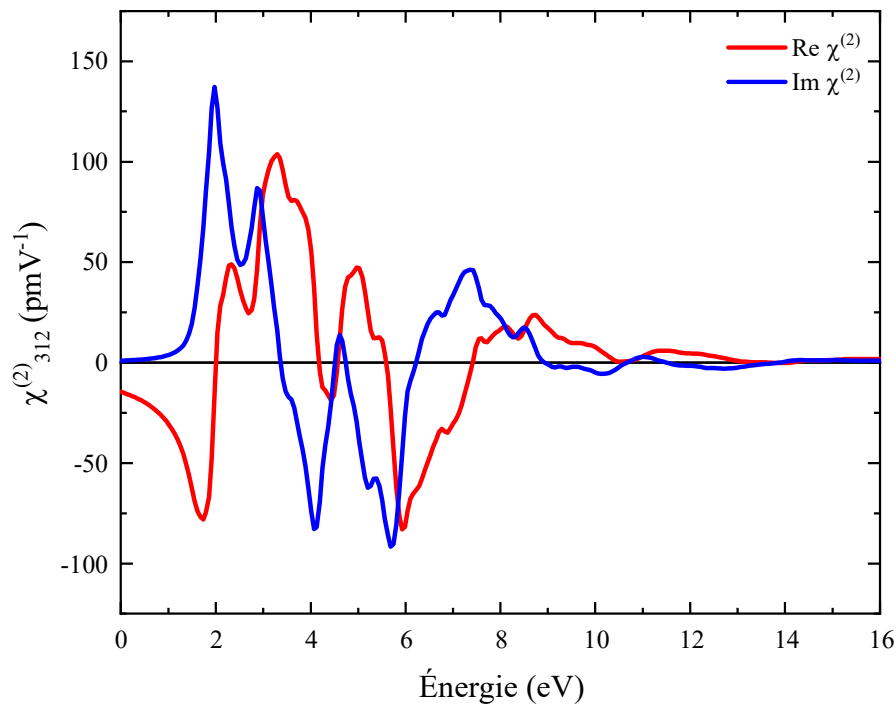


Figure III.22. Courbe de dispersion des parties réelle et imaginaire calculées de $\chi_{312}^{(2)}$.

III.8. Propriétés thermodynamiques

La détermination des propriétés thermodynamiques des matériaux est très importante pour fournir des données essentielles pour l'optimisation des procédés de production de ces matériaux et pour leurs applications. Ces propriétés, telles que le coefficient de dilatation thermique (α), les capacités calorifiques C_V et C_P , les modules de compressibilités isothermes et adiabatiques B_T et B_s , la température de Debye Θ_D , le paramètre de Grüneisen γ et l'entropie S ont été déterminées à l'aide

du modèle quasi-harmonique de Debye mis en œuvre dans le code GIBBS2 [15] dans la plage de température de 0 à 900 K et sous l'influence d'une pression de 0 à 30 GPa.

Lorsqu'un système est porté à une température T , et subit une pression hydrostatique constante P , l'état d'équilibre de la phase cristalline correspond alors à la minimisation de la fonction de Gibbs hors équilibre $G^*(V, P, T)$ comme suit [58]:

$$G^*(V, P, T) = E(V) + PV + A_{vib}[\Theta_D(V), T] \quad (\text{III-41})$$

où $E(V)$ représente l'énergie totale pour différents volumes de cellules primitives V , PV est la constante hydrostatique, $\Theta_D(V)$ est la température de Debye et A_{vib} est l'énergie vibrationnelle libre de Helmotz qui peut être écrite en utilisant le modèle de Debye de la densité de phonons des états comme [59,60] :

$$A_{vib}(\Theta_D(V), T) = nk_B T \left[\frac{9\Theta_D}{8T} + 3 \ln \left(1 - e^{-\frac{\Theta_D}{T}} \right) - D \left(\frac{\Theta_D}{T} \right) \right] \quad (\text{III-42})$$

où n est le nombre d'atomes par unité de formule, k_B est la constante de Boltzmann et $D \left(\frac{\Theta_D}{T} \right)$ représente l'intégrale de Debye donnée par :

$$D \left(\frac{\Theta_D}{T} \right) = 3 \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^3 \int_0^{\frac{\Theta_D}{T}} \frac{x^3}{e^x - 1} dx \quad (\text{III-43})$$

La température de Debye Θ_D , s'exprime par [61] :

$$\Theta_D = \frac{\hbar}{k_B} \left[\frac{3n}{4\pi V} \right]^{\frac{1}{3}} v_m \quad (\text{III-44})$$

où $\hbar$ est la constante de Planck réduite et v_m est la vitesse moyenne du son qui peut être déterminée à l'aide de l'équation suivante [61] :

$$v_m = \frac{1}{3} \left[\frac{2}{v_t^3} + \frac{2}{v_l^3} \right]^{-\frac{1}{3}} \quad (\text{III-45})$$

où v_t et v_l sont les vitesses du son transversale et longitudinale, respectivement données par [62] :

$$v_t = \sqrt{\frac{G}{\rho}} \quad (\text{III-46})$$

$$v_l = \sqrt{\frac{3B + 4G}{3\rho}} \quad (\text{III-47})$$

Où ρ est la masse volumique, B et G sont respectivement le module de compressibilité et le module de cisaillement, qui peuvent être évalués à partir des constantes élastiques calculées.

Lorsque l'équilibre est atteint pour un P et un T donnés, les propriétés thermiques sont également calculées à partir des relations thermodynamiques standard. Les grandeurs thermodynamiques telles que l'entropie (S), la capacité calorifique C_V (à volume constant) et C_P (à pression constante) sont calculées dans le modèle quasi-harmonique par les équations suivantes [63] :

$$C_V = \left(\frac{\partial G}{\partial V} \right)_V = 3nk_B \left[4D \left(\frac{\Theta_D}{T} \right) - \frac{3\Theta_D/T}{e^{-\frac{\Theta_D}{T}} - 1} \right] \quad (\text{III-48})$$

$$S = nk_B \left[4D \left(\frac{\Theta_D}{T} \right) - 3 \ln (1 - e^{-\frac{\Theta_D}{T}}) \right] \quad (\text{III-49})$$

Le paramètre de Grüneisen γ ne dépend que du volume ; cependant, la dérivation doit être effectuée pour chaque volume d'équilibre à chaque température et pression. Il est calculé selon la relation [64] :

$$\gamma = - \frac{d \ln \Theta_D(V)}{d \ln V} \quad (\text{III-50})$$

Une fois γ connu, le coefficient de dilatation thermique α , la capacité calorifique à pression constante (C_P) et le module de compression adiabatique (B_S) peuvent être déterminés comme suit [64] :

$$\alpha = \frac{\gamma C_V}{B_T V} \quad (\text{III-51})$$

$$C_P = C_V (1 + \gamma \alpha T) \quad (\text{III-52})$$

$$B_S = B_T (1 + \gamma \alpha T) \quad (\text{III-53})$$

où B_T est le module de compressibilité isotherme défini comme [65] :

$$B_T = -V \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T \quad (\text{III-54})$$

Toutes ces propriétés sont étudiées dans la gamme de température de 0 à 900 K et sous l'effet d'une pression dans la gamme 0-30 GPa.

III.8.a. Volume du réseau

La variation du volume en fonction de la température à différentes pressions pour le NZTS est représentée sur la Figure III.23. On remarque que le volume

augmente légèrement avec l'augmentation de la température. On note également que l'augmentation de la pression réduit l'effet de la température sur le volume.

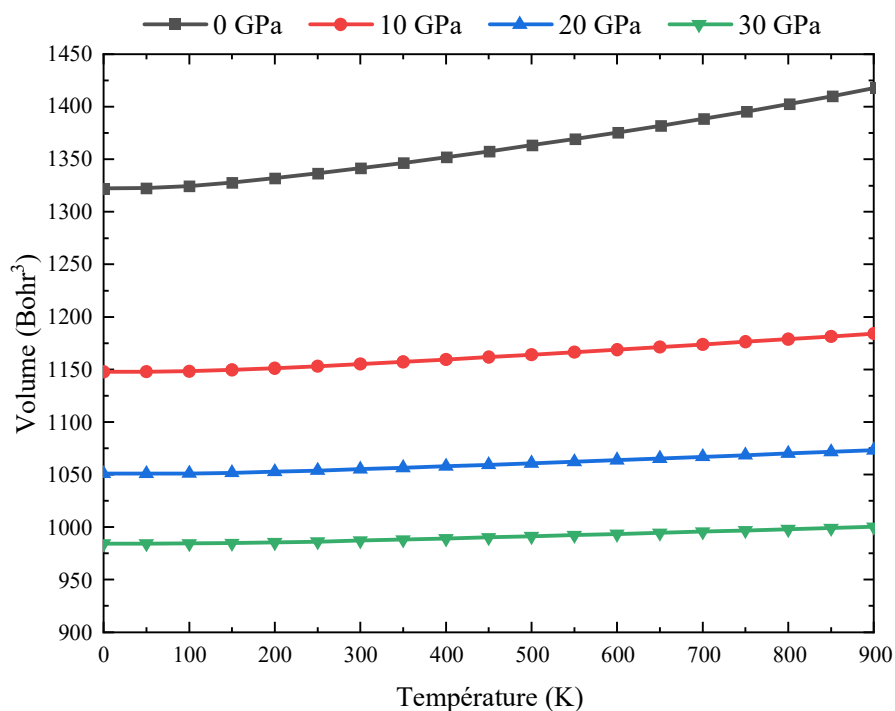


Figure III.23. La relation entre le volume du réseau et la température à différentes pressions pour NZTS.

III.8.b. Module de compressibilité

Le module de compressibilité B (GPa) est une propriété qui permet de mesurer l'énergie nécessaire pour produire une déformation donnée. La Figure III.24 présente la variation du module de compressibilité en fonction de la température pour 0, 10, 20 et 30 GPa. Le module de compressibilité diminue légèrement avec l'augmentation de la température. B augmente avec la pression à une température donnée. Cela est dû à l'effet inverse de la température et de la pression sur le volume de la cellule où la température peut provoquer la dilatation et la pression peut supprimer cet effet.

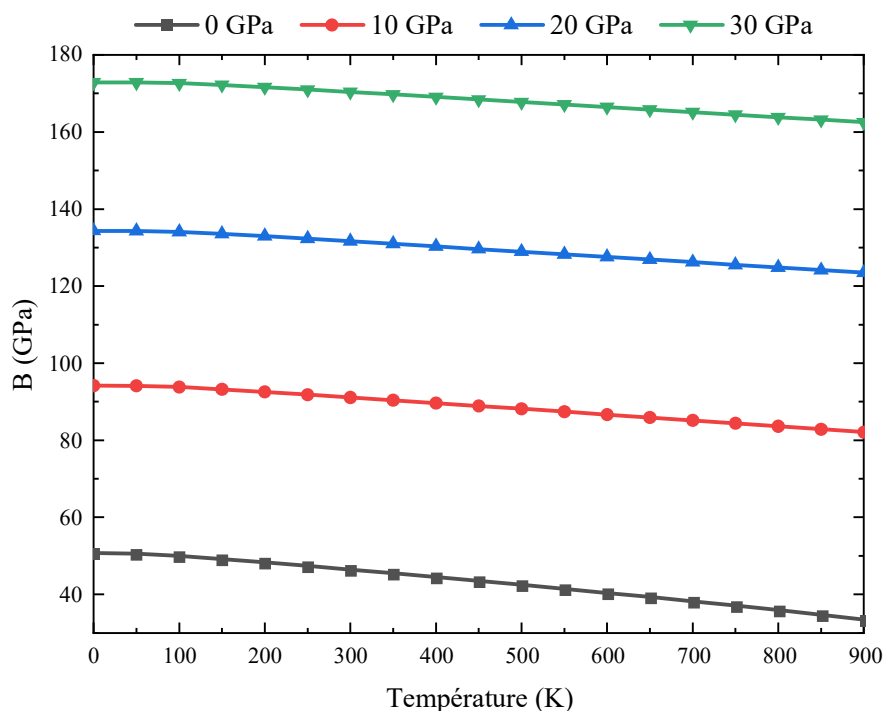


Figure III.24. La relation entre le module de compressibilité et la température à différentes pressions pour NZTS.

III.8.c. Température de Debye

La température de Debye Θ_D est un paramètre fondamental important lié à de nombreuses propriétés physiques des solides, telles que la capacité calorifique et la température de fusion. La température de Debye étant un paramètre typique de chaque matériau qui correspond qualitativement à la température caractéristique à laquelle les phonons d'énergie plus élevée vont commencer à être excités. De plus, à des températures inférieures à la température de Debye, nous prenons en compte les effets harmoniques et quantiques dans l'examen des propriétés thermodynamiques, mais à des températures supérieures à Θ_D , des effets anharmoniques apparaissent et les effets quantiques sont négligés [65]. De plus, la température de Debye peut être utilisée pour estimer la dureté des solides, également connue sous le nom de dureté de Debye [66]. La Figure III.25 montre la variation de la température de Debye en fonction de la température à différentes pressions. On voit clairement que la température de Debye augmente avec la pression à une température donnée et montre une légère diminution, presque linéaire, avec la température à une pression donnée. La raison de cet effet opposé

est due au fait qu'il existe une relation directe entre la température de Debye et le module de compressibilité et que tout changement de module de compressibilité affecte celui de la température de Debye. Le changement de la température n'a pas d'effet significatif sur Θ_D , contrairement à la pression. A température ambiante et $P = 0$ GPa, la température de Debye présente une valeur plus élevée de 345,53 K [67].

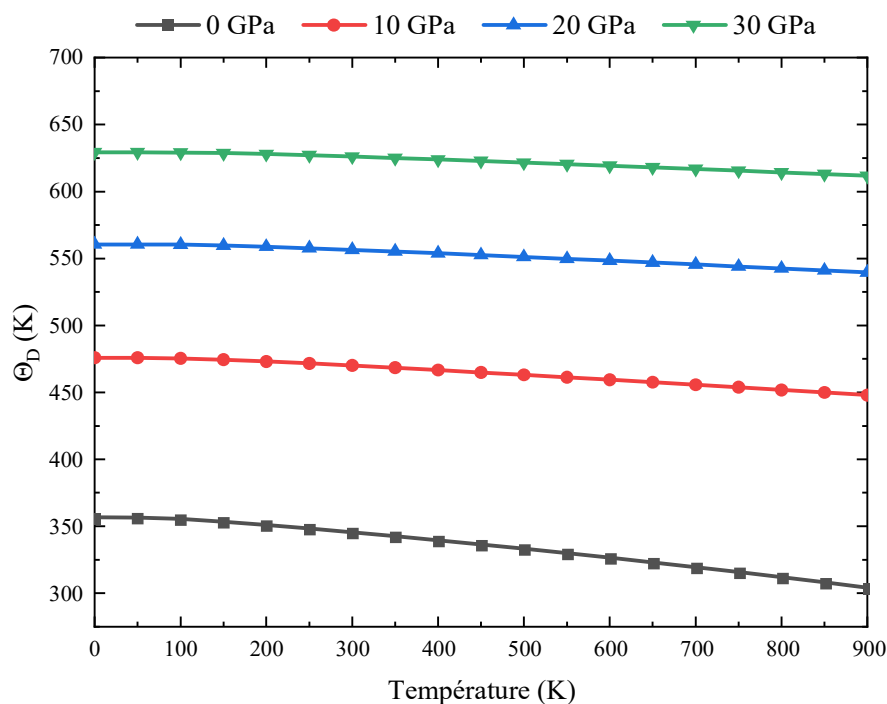


Figure III.25. Variation de la température de Debye en fonction de la température à différentes pressions pour NZTS.

III.8.d. Coefficient de dilatation thermique

La dilatation thermique est la tendance de la matière à changer de volume en réponse à un changement de température. La variation du coefficient de dilatation thermique α en fonction de la température à différentes pressions pour NZTS est illustrée sur la Figure III.26. En dessous de 200 K, la dilatation thermique $\alpha(T)$ augmente fortement puis tend progressivement vers une augmentation linéaire au-dessus de cette température pour une pression donnée. De plus, on note que cette tendance est ralentie à des pressions plus élevées où $\alpha(T)$ devient presque constant au-dessus de 200 K à 30 GPa.

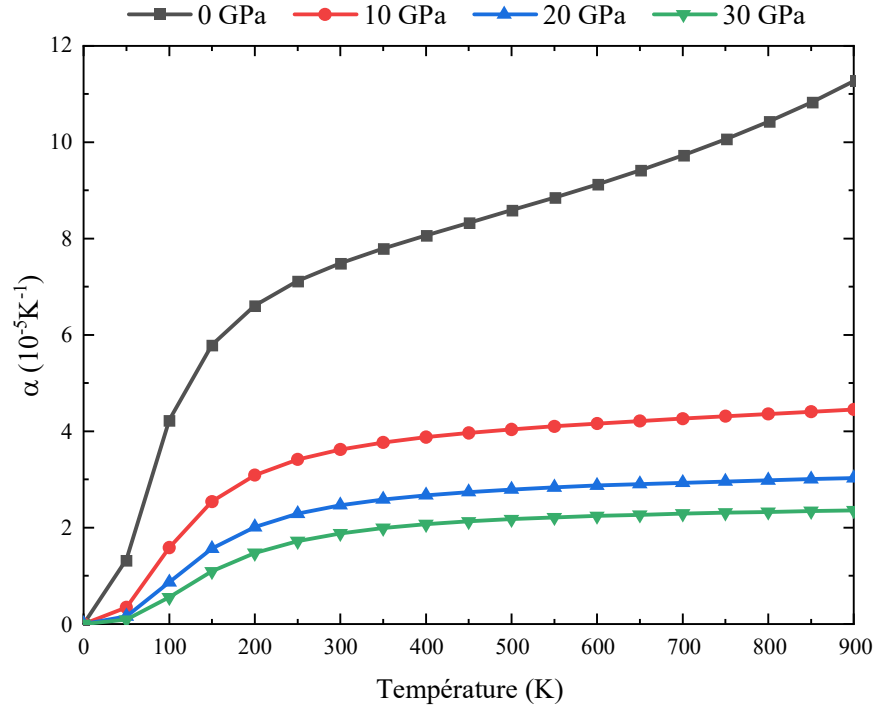


Figure III.26. Le coefficient de dilatation thermique en fonction de la température à différentes pressions pour NZTS.

III.8.e. Capacités calorifiques

La capacité calorifique à volume constante C_V d'un matériau est un autre paramètre thermodynamique important qui non seulement donne un aperçu des propriétés vibratoires essentielles du solide, mais est également requis pour de nombreuses applications. La Figure III.27 montre la variation de C_V en fonction de la température à différentes pressions. On note que pour les basses températures (jusqu'à 200 K), C_V est proportionnel à T^3 selon la relation suivante du modèle de Debye [68] :

$$C_V = \frac{12\pi^4}{5} N k_B \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^3 = a T^3 \quad (\text{III-55})$$

avec $N = n \cdot N_A$, où n est le nombre d'atomes dans la formule chimique, N_A est le nombre d'Avogadro, k_B est la constante de Boltzmann. Au-delà de 200 K, C_V augmente lentement jusqu'à atteindre la limite classique de Dulong-Petit ($199 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$) qui est commune à tous les solides à haute température. On note que C_V diminue avec l'augmentation de la pression.

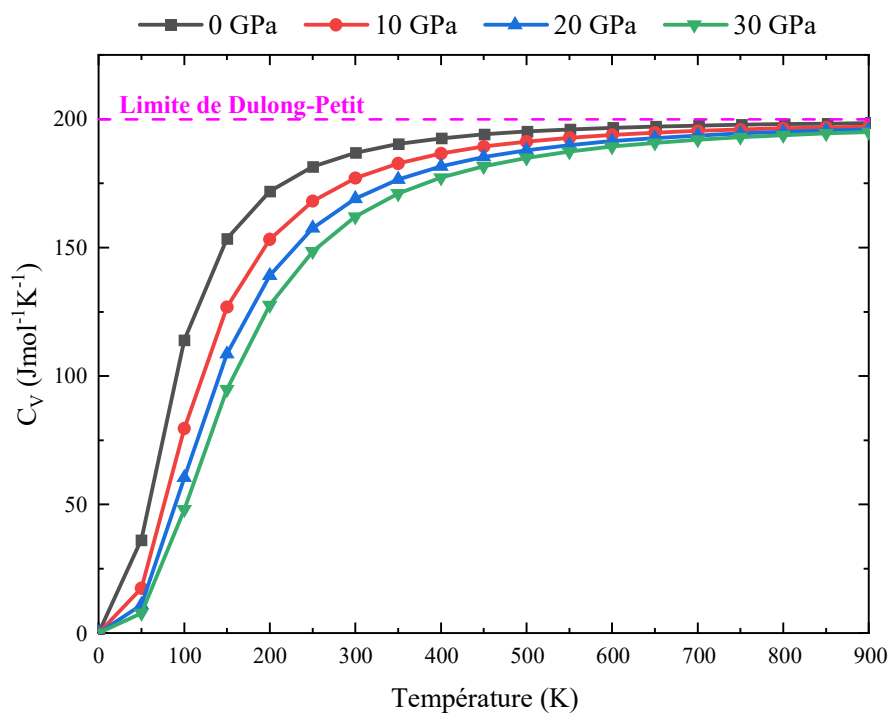


Figure III.27. La capacité calorifique C_V en fonction de la température T à différentes pressions pour NZTS.

La variation de la capacité calorifique à pression constante C_P en fonction de la température à différentes pressions est illustrée sur la Figure III.28. À basse température, C_P a le même comportement que C_V . Cependant, pour les températures élevées, C_P affiche une tendance différente de celle de C_V dans la mesure où il ne tend pas vers une valeur constante mais continue d'augmenter.

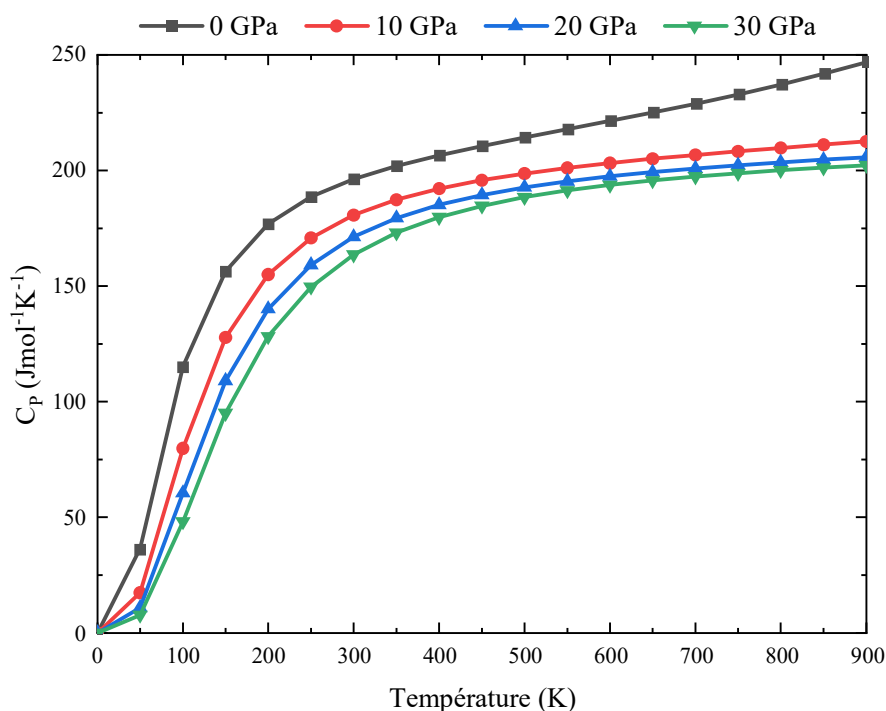


Figure III.28. La capacité calorifique C_p en fonction de la température T à différentes pressions pour NZTS.

III.8.f. Entropie

La dispersion de l'énergie et de la matière est décrite par l'entropie S . A l'échelle microscopique, l'entropie peut être définie comme une mesure du désordre d'un système. La variation de l'entropie par rapport à la température jusqu'à 900 K à différentes pressions est représentée sur la Figure III.29. Nous observons que S augmente fortement avec l'augmentation de la température et diminue avec l'augmentation de la pression. L'augmentation de l'entropie peut s'expliquer par l'augmentation de l'énergie vibratoire lorsque la température augmente. En addition, il est clair qu'à des températures plus élevées, l'entropie devient plus sensible aux changements de pression. De plus, ce comportement monotone confirme nos résultats concernant la température de fusion trouvée par l'étude des propriétés élastiques.

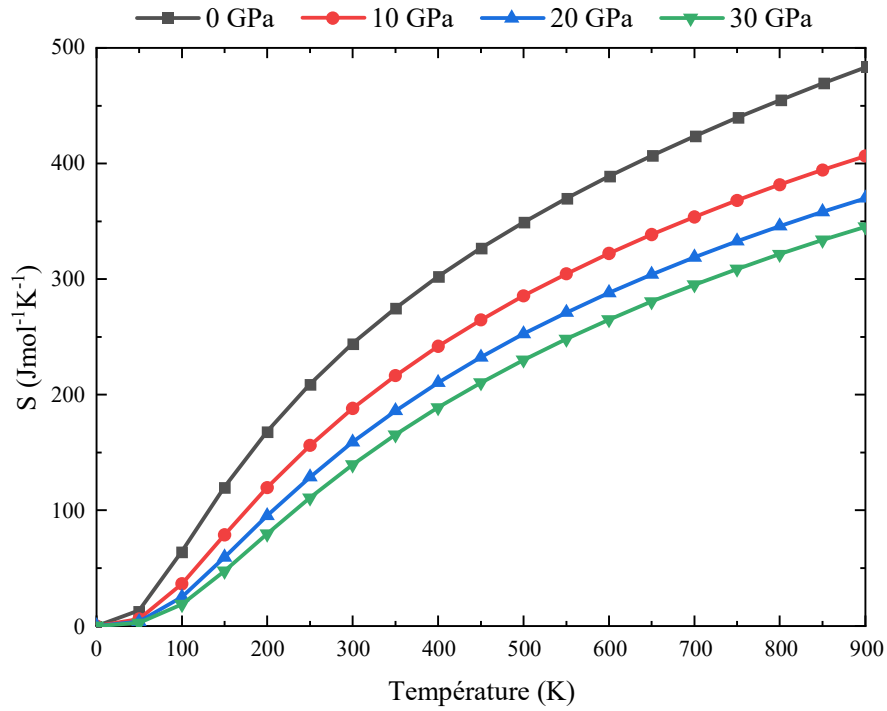


Figure III.29. Variation de l'entropie en fonction de la température à différentes pressions pour NZTS.

Finalement, le Tableau 9 résume une sélection des propriétés thermiques prédites pour NZTS à 0 K et 300 K de température pour des pressions allant jusqu'à 30 GPa.

Tableau III.9. Paramètres thermiques à 0 et 300 K et pour deux pressions 0 et 30 GPa : Coefficient de dilatation thermique (10^{-5}K^{-1}), capacité calorifique à volume constante C_V ($\text{Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$) et capacité calorifique à pression constante C_P ($\text{Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$), modules compressibilité isothermes et adiabatiques B_T (GPa) et B_s (GPa), température de Debye Θ_D (K), paramètre de Grüneisen γ et entropie S ($\text{Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$).

T	P	α	C_v	C_p	B_T	B_s	Θ_D	γ	S
0	0	0	0	0	50.70	50.70	356.68	2.19	0
	30	0	0	0	172.86	172.86	629.36	1.74	0
300	0	7.95	188.38	198.38	46.44	48.43	345.53	2.23	244.33
	30	1.88	162.04	162.62	170.40	172.07	626.17	1.74	139.41

III.9. Propriétés thermoélectriques

Les dispositifs thermoélectriques sont utilisés pour la conversion directe de la chaleur en électricité. Par conséquent, les matériaux thermoélectriques jouent un rôle clé dans le développement de technologies durables et économes en énergie. Un matériau thermoélectrique idéal doit présenter (i) une conductivité électrique élevée, (ii) un coefficient Seebeck élevé et (iii) une faible conductivité thermique [69]. Le coefficient Seebeck élevé assure un grand rapport potentiel/thermovoltage, la conductivité électrique élevée est nécessaire pour minimiser l'effet de Joule, et la faible conductivité thermique est nécessaire pour créer un grand gradient de température

Les tenseurs de transport thermoélectriques peuvent être évalués sur la base de la structure de bande calculée précédemment en utilisant la théorie de transport semi-classique de Boltzmann dans l'Approximation de Temps de Relaxation constant (RTA) et l'approche de la bande rigide telle qu'implémentée dans le code BoltzTraP [14]. Ce code requiert l'énergie de la structure de bande ainsi que la symétrie de groupe d'espace du réseau. Par la suite, le tenseur de conductivité électrique peut être obtenu en effectuant le développement de Fourier comme [70]:

$$\sigma_{\alpha\beta}(\varepsilon) = \frac{e^2}{N} \sum_{i,k} \tau_{i,k} v_{\alpha}(i,k) v_{\beta}(i,k) \delta(\varepsilon - \varepsilon_{i,k}) \quad (\text{III-56})$$

où α et β symbolisent les indices tensoriels, e représentent la charge électronique, $\tau_{i,k}$ le temps de relaxation des électrons, N est le nombre de points k , $\varepsilon(k)$ et $v_{\alpha}(i,k)$ est la composante α de la vitesse de groupe pour un électron dans une bande énergie de l'indice i suivant le vecteur d'onde k , donnée par [71]:

$$v_{\alpha}(i,k) = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial \varepsilon_{i,k}}{\partial k_{\alpha}} \quad (\text{III-57})$$

avec $\hbar$ est la constante de Planck réduite.

Si le tenseur de conductivité électrique donnée par l'Eq (III-56) est connu, on peut calculer les quantités thermoélectriques telles que la conductivité électrique

σ , le coefficient de Seebeck S et la conductivité thermique électronique κ^{el} par leurs expressions finales données comme suit [70]:

$$\sigma_{\alpha\beta}(T; \mu) = \frac{1}{\Omega} \int \sigma_{\alpha\beta}(\varepsilon) \left[-\frac{\partial f_{\mu}(T; \mu)}{\partial \varepsilon} \right] d\varepsilon \quad (\text{III-58})$$

$$S_{\alpha\beta}(T; \mu) = \frac{1}{eT\Omega\sigma_{\alpha\beta}(T; \mu)} \int \sigma_{\alpha\beta}(\varepsilon)(\varepsilon - \mu) \left[-\frac{\partial f_{\mu}(T; \mu)}{\partial \varepsilon} \right] d\varepsilon \quad (\text{III-59})$$

$$\kappa_{\alpha\beta}^{el}(T; \mu) = \frac{1}{e^2 T} \int \sigma_{\alpha\beta}(\varepsilon)(\varepsilon - \mu)^2 \left[-\frac{\partial f_{\mu}(T; \mu)}{\partial \varepsilon} \right] d\varepsilon \quad (\text{III-60})$$

où Ω et f sont le volume de la cellule unitaire et la fonction de Fermi respectivement.

III.9.a. Coefficient de Seebeck

Le coefficient Seebeck joue un rôle important dans la caractérisation et la quantification de l'efficacité des matériaux thermoélectriques. Les matériaux ayant un grand coefficient Seebeck ont un grand facteur de mérite, ce qui signifie une plus grande efficacité pour convertir la chaleur en énergie électrique et vice versa. Les semiconducteurs sont des matériaux à faible concentration de porteurs et présentent de grands coefficients Seebeck. Le coefficient de Seebeck calculé est illustré dans la Figure III.30. À partir de cette figure, nous remarquons que ce coefficient change de manière significative avec les changements de température. De 50 à 250 K, le coefficient Seebeck diminue rapidement de 266 à 250 μVK^{-1} . À partir de 250 K et jusqu'à 450 K, le coefficient Seebeck reste presque constant. Au-delà de 450 K, le coefficient Seebeck diminue fortement jusqu'à atteindre la valeur minimale de 227 μVK^{-1} .

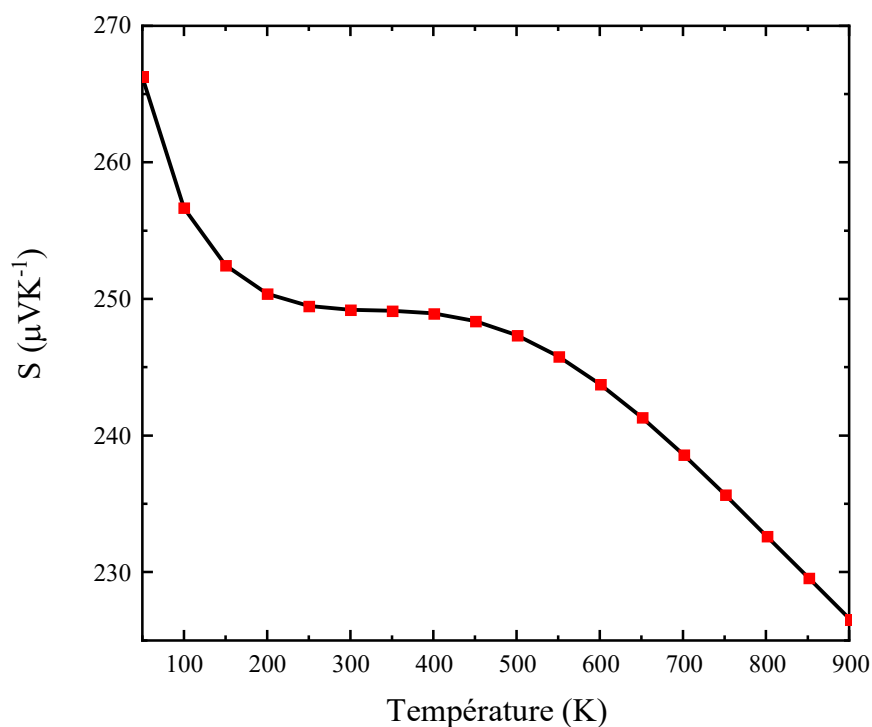


Figure III.30. Variation du coefficient de Seebeck en fonction de la température.

III.9.b. Conductivité électrique

Dans les semiconducteurs, les électrons et les trous sont responsables de la conduction électrique. La conductivité électrique calculée de NZTS est présentée dans la Figure III.31. Il est clair que la conductivité électrique augmente presque linéairement avec la température. La valeur minimale obtenue est de $0,03 \times 10^{18} \Omega^{-1} \text{m}^{-1} \text{s}^{-1}$ à 50 K, et la valeur maximale est de $2,64 \times 10^{18} \Omega^{-1} \text{m}^{-1} \text{s}^{-1}$ à 900 K. A 300 K (température ambiante), la conductivité électrique de notre matériau est de $0,53 \times 10^{18} \Omega^{-1} \text{m}^{-1} \text{s}^{-1}$.

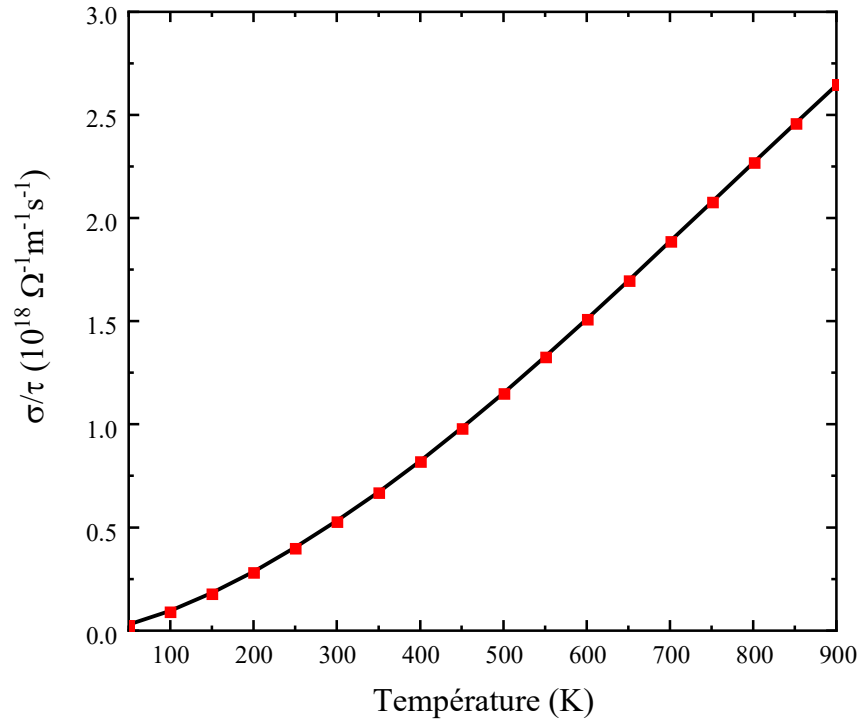


Figure III.31. Variation de la conductivité électrique en fonction de la température.

III.9.c. Conductivité thermique

La conductivité thermique est la capacité d'un matériau à conduire la chaleur. La conductivité thermique d'un matériau est due à deux raisons, (i) le mouvement des électrons et des trous qui est la conductivité thermique électronique et (ii) la vibration du réseau (phonons) qui est la conductivité thermique du réseau. La mesure de la conductivité thermique électronique est importante, tandis que la conductivité thermique est généralement calculée comme la différence entre la conductivité thermique total et la conductivité thermique électronique en utilisant la donnée expérimentale de conductivité électrique. La détermination de la conductivité thermique totale présente un grand intérêt car elle contribue aux performances des matériaux thermoélectriques. Cependant, le code BoltzTraP peut estimer seulement la partie électronique de la conductivité thermique. La Figure III.32 montre la conductivité thermique électronique de NZTS. Comme la conductivité électrique, nous avons remarqué que la conductivité thermique électronique augmente avec l'augmentation de la température. À la température

ambiante, la conductivité thermique est égale à $0,12 \times 10^{14} \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}\text{s}^{-1}$, et la valeur maximale trouvée est égale à $1,53 \times 10^{14} \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}\text{s}^{-1}$ à la température de 900 K.

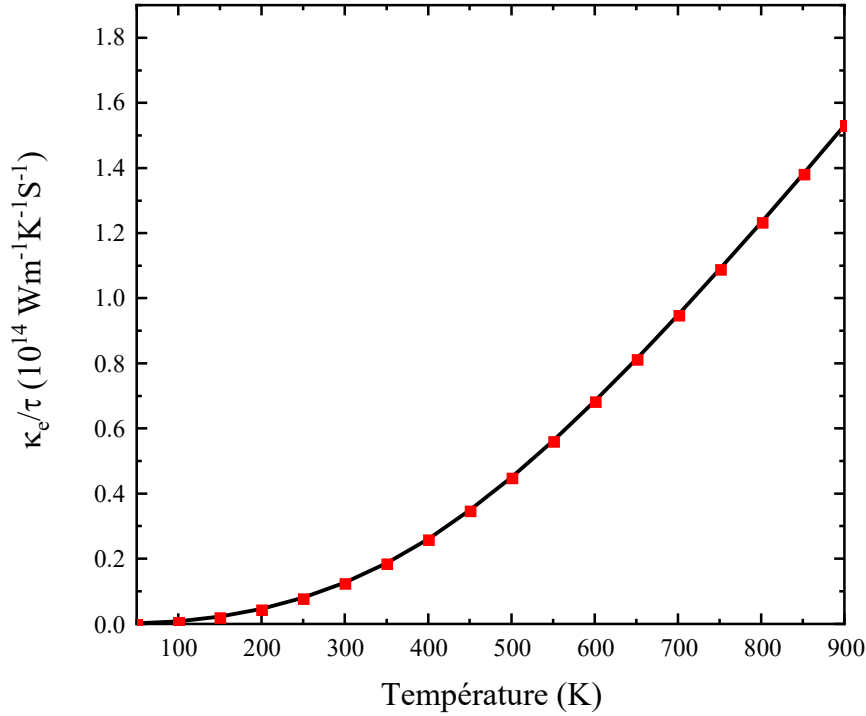


Figure III.32. Variation de la conductivité thermique électronique en fonction de la température.

III.9.d. Facteur de mérite

La performance thermoélectrique d'un matériau dans une température T peut être mesurée par une quantité sans dimension connue sous le nom de facteur de mérite (ZT), donnée par l'expression suivante [69,71] :

$$ZT = \frac{S^2 \sigma}{\kappa_e + \kappa_l} T \quad (\text{III-61})$$

avec S , σ , κ_e et κ_l sont le coefficient de Seebeck, la conductivité électrique, la conductivité thermique électronique et du réseau respectivement.

Pour les matériaux thermoélectriques idéaux, ZT doit être ≥ 1 pour obtenir un rendement de conversion $> 10 \%$ [69]. La Figure III.33 présente le facteur de mérite (ZT) de notre composé. Jusqu'à 400 K, la valeur de ZT est presque constante. Au-delà de 400 K, il y a une augmentation progressive avec l'augmentation de la température jusqu'à la valeur maximale calculée $ZT \sim 0,799$

à 900 K. A partir de ce résultat, on peut dire que notre composé est un candidat potentiel dans les applications thermoélectrique.

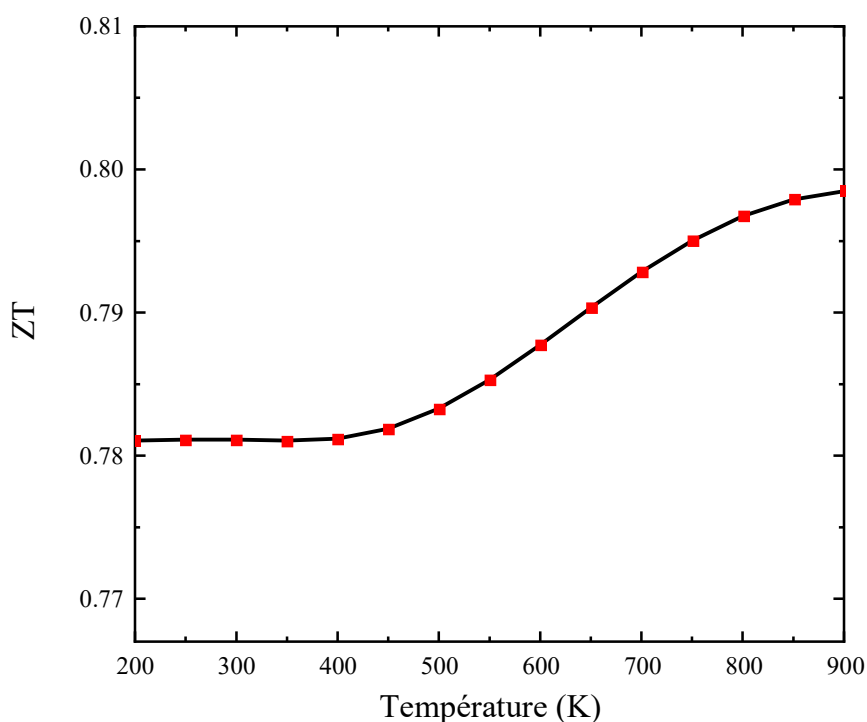


Figure III.33. Variation du facteur de mérite en fonction de la température.

III.10. Conclusion

Nous avons réalisé une étude *ab initio* des propriétés structurales, dynamiques, élastiques, électroniques, optiques, thermodynamiques et thermoélectriques du composé $\text{Na}_2\text{ZnSnS}_4$ dans la structure Kesterite en utilisant la méthode FP-LAPW et les approximations GGA-WC et TB-mBJ. Les paramètres de réseau d'équilibre optimisés tels que les paramètres de réseau (a , b and c) sont en accord raisonnable avec les valeurs expérimentales disponibles. Le matériau s'avère dynamiquement et mécaniquement stable, ductile et présente une anisotropie élastique importante. La structure de bande calculée et la densité d'états montrent que le composé $\text{Na}_2\text{ZnSnS}_4$ est un semiconducteur avec une large bande interdite directe (Γ - Γ) d'environ 3.18 eV qui est plus proche de la valeur expérimentale. D'autre part, le diagramme de la densité de charge calculé montre que $\text{Na}_2\text{ZnSnS}_4$ est caractérisé par une liaison mixte ionique-covalente. Les

propriétés optiques linéaires telles que la fonction diélectrique complexe, la réflectivité, le coefficient d'absorption, l'indice de réfraction et la fonction de perte d'énergie sont également calculées et analysées. Ces grandeurs présentent des anisotropies optiques dans les deux directions de polarisation. Pour les propriétés optiques non linéaires, la susceptibilité complexe totale de toutes les composantes non nulles de $\chi_{ijk}^{(2)}(\omega)$ est calculée et il a été constaté que $\chi_{312}^{(2)}(\omega)$ est la composante prédominante. La valeur de $|\chi_{312}^{(2)}|$ s'est avéré être de 138 pmV^{-1} . Sur la base du modèle quasi-harmonique de Debye, la dépendance de la température de Debye, le module de compressibilité, l'entropie et les capacités calorifiques à la température à différentes pressions jusqu'à 30 GPa sont obtenus et discutés. Nous avons trouvé que le NTZS a des applications thermoélectrique potentiel.

Références bibliographiques

- [1] Blaha P, Schwarz K, Sorantin P and Trickey S B 1990 Full-potential, linearized augmented plane wave programs for crystalline systems *Comput Phys Commun* **59** 399–415
- [2] Blaha P, Schwarz K, Tran F, Laskowski R, Madsen G K H and Marks L D 2020 WIEN2k: An APW+ lo program for calculating the properties of solids *J Chem Phys* **152** 74101
- [3] Dewhurst K, Sharma S, Nordstrom L, Cricchio F, Bultmark F, Gross H, Ambrosch-Draxl C, Persson C, Brouder C and Armiento R 2016 The elk FP-LAPW code *ELK*, <http://elk.sourceforge.net>
- [4] Wu Z and Cohen R E 2006 More accurate generalized gradient approximation for solids *Phys Rev B* **73** 235116
- [5] Tran F, Laskowski R, Blaha P and Schwarz K 2007 Performance on molecules, surfaces, and solids of the Wu-Cohen GGA exchange-correlation energy functional *Phys Rev B* **75** 115131
- [6] Khan H A A, Ullah S, Rehman G, Khan S and Ahmad I 2021 First principle study of band gap nature, spontaneous polarization, hyperfine field and electric field gradient of desirable multiferroic bismuth ferrite (BiFeO₃) *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **148** 109737
- [7] Khandy S A and Chai J-D 2020 Thermoelectric properties, phonon, and mechanical stability of new half-metallic quaternary Heusler alloys: FeRhCrZ (Z= Si and Ge) *J Appl Phys* **127** 165102
- [8] Khandy S A and Chai J-D 2021 Origin of pseudo gap and thermoelectric signatures of semimetallic Ru₂TaGa: structural stability from phonon dynamics, mechanical, and thermodynamic predictions *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **154** 110098
- [9] Tran F and Blaha P 2009 Accurate band gaps of semiconductors and insulators with a semilocal exchange-correlation potential *Phys Rev Lett* **102** 226401
- [10] Heyd J, Scuseria G E and Ernzerhof M 2003 Hybrid functionals based on a screened Coulomb potential *J Chem Phys* **118** 8207–15
- [11] Sun J, Ruzsinszky A and Perdew J P 2015 Strongly constrained and appropriately normed semilocal density functional *Phys Rev Lett* **115** 036402
- [12] Marques M A L, Oliveira M J T and Burnus T 2012 Libxc: A library of exchange and correlation functionals for density functional theory *Comput Phys Commun* **183** 2272–81

- [13] Giannozzi P, Baroni S, Bonini N, Calandra M, Car R, Cavazzoni C, Ceresoli D, Chiarotti G L, Cococcioni M and Dabo I 2009 QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials *Journal of physics: Condensed matter* **21** 395502
- [14] Madsen G K H and Singh D J 2006 BoltzTraP. A code for calculating band-structure dependent quantities *Comput Phys Commun* **175** 67–71
- [15] Otero-de-la-Roza A, Abbasi-Pérez D and Luaña V 2011 Gibbs2: A new version of the quasiharmonic model code. II. Models for solid-state thermodynamics, features and implementation *Comput Phys Commun* **182** 2232–48
- [16] Birch F 1947 Finite Elastic Strain of Cubic Crystals *physical review* **71** 809–24
- [17] Murnaghan F D 1944 The compressibility of media under extreme pressures *Proc Natl Acad Sci U S A* **30** 244
- [18] He J, Guo Y, Huang W, Zhang X, Yao J, Zhai T and Huang F 2018 Synthesis, crystal structure, and optical properties of noncentrosymmetric $\text{Na}_2\text{ZnSnS}_4$ *Inorg Chem* **57** 9918–24
- [19] Bousselmi G, Khemiri N, Benali A, Graca M P F, Santos R F, Costa B F O and Kanzari M 2020 Synthesis and study of structural, optical, and electrical properties of nontoxic and earth-abundant $\text{Na}_2\text{ZnSnS}_4$ material *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* **31** 18858–69
- [20] Kittel C, McEuen P and McEuen P 1996 *Introduction to solid state physics* vol 8 (Wiley New York)
- [21] Grimvall G, Magyari-Köpe B, Ozoliņš V and Persson K A 2012 Lattice instabilities in metallic elements *Rev Mod Phys* **84** 945
- [22] Born M 1940 On the stability of crystal lattices. I *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society* vol 36 (Cambridge University Press) pp 160–72
- [23] Nye J F 1985 *Physical properties of crystals: their representation by tensors and matrices* (Oxford university press)
- [24] Mouhat F and Coudert F-X 2014 Necessary and sufficient elastic stability conditions in various crystal systems *Phys Rev B* **90** 224104
- [25] Wu S, Naghavi S S, Fecher G H and Felser C 2018 A critical study of the elastic properties and stability of Heusler compounds: Phase change and tetragonal X_2YZ compounds *Journal of Modern Physics* **09** 775–805

- [26] Ravindran P, Fast L, Korzhavyi P A, Johansson B, Wills J and Eriksson O 1998 Density functional theory for calculation of elastic properties of orthorhombic crystals: Application to TiSi_2 *J Appl Phys* **84** 4891–904
- [27] Ranganathan S I and Ostoja-Starzewski M 2008 Universal Elastic Anisotropy Index *Phys Rev Lett* **101** 055504
- [28] Voight W 1928 *Lehrbuch der Kristallphysik* (Leipzig: Teubner)
- [29] Reuss A 1929 Calculation of the yield stress of solid solutions based on the plasticity condition for single crystals *Z. Angew. Math. Mech.* **9** 49
- [30] Hill R 1952 The elastic behaviour of a crystalline aggregate *Proceedings of the Physical Society. Section A* **65** 349
- [31] Shu C, Long J, Li S and Yang W 2015 Theoretical Investigation of the Newly Noncentrosymmetric Superconductor SrAuSi_3 via First Principles *J Supercond Nov Magn* **28** 3235–41
- [32] Shein I R 2011 Stability, structural, elastic, and electronic properties of polymorphs of the superconducting disilicide YIr_2Si_2 *Physica B Condens Matter* **406** 3525–30
- [33] Salma M U and Rahman Md A 2018 Physical properties of ThCr_2Si_2 -type Rh-based compounds ARh_2Ge_2 ($\text{A} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Y}$ and Ba): DFT based first-principles investigation *Int J Mod Phys B* **32** 1850357
- [34] Ledbetter H M 1973 Poisson's ratio for polycrystals *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **34** 721–3
- [35] Ledbetter H M 1976 Poisson's Ratio for Central-Force Polycrystals *Zeitschrift für Naturforschung A* **31** 1539–42
- [36] Pugh S F 1954 XCII. Relations between the elastic moduli and the plastic properties of polycrystalline pure metals *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science* **45** 823–43
- [37] Alahmed Z and Fu H 2007 First-principles determination of chemical potentials and vacancy formation energies in PbTiO_3 and BaTiO_3 *Phys Rev B* **76** 224101
- [38] Sarker P, Al-Jassim M M and Huda M N 2015 Theoretical limits on the stability of single-phase kesterite- $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ *J Appl Phys* **117** 35702
- [39] Chen S, Yang J-H, Gong X-G, Walsh A and Wei S-H 2010 Intrinsic point defects and complexes in the quaternary kesterite semiconductor $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ *Phys Rev B* **81** 245204
- [40] Berman S, Sai Gautam G and Carter E A 2019 Role of Na and Ca as isovalent dopants in $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ solar cells *ACS Sustain Chem Eng* **7** 5792–800

- [41] Wooten F 2013 *Optical properties of solids* (California: Academic press)
- [42] Ambrosch-Draxl C and Sofo J O 2006 Linear optical properties of solids within the full-potential linearized augmented planewave method *Comput Phys Commun* **175** 1–14
- [43] Saha S, Sinha T P and Mookerjee A 2000 Electronic structure, chemical bonding, and optical properties of paraelectric BaTiO₃ *Phys Rev B* **62** 8828
- [44] Saniz R, Ye L-H, Shishidou T and Freeman A J 2006 Structural, electronic, and optical properties of NiAl₃: First-principles calculations *Phys Rev B* **74** 014209
- [45] Liu Q-J, Liu Z-T, Feng L-P and Tian H 2010 First-principles study of structural, elastic, electronic and optical properties of rutile GeO₂ and α -quartz GeO₂ *Solid State Sci* **12** 1748–55
- [46] Holm B, Ahuja R, Yourdshahyan Y, Johansson B and Lundqvist B I 1999 Elastic and optical properties of α - and κ - Al₂O₃ *Phys Rev B* **59** 12777–87
- [47] Issam Z M, Meftah T, Imene H and Amar K 2017 Optical study of quaternary chalcogenides materials: solar cell applications *Proceedings of the 5th International Renewable Energies Conference*
- [48] Khandy S A, Vaid S G, Islam I, Hafiz A K and Chai J-D 2021 Understanding the stability concerns and electronic structure of CsYbX₃ (X= Cl, Br) halidoperovskites for optoelectronic applications *J Alloys Compd* **867** 158966
- [49] le Page Y and Saxe P 2001 Symmetry-general least-squares extraction of elastic coefficients from ab initio total energy calculations *Phys Rev B* **63** 174103
- [50] Ravindra N M, Auluck S and Srivastava V K 1979 On the Penn gap in semiconductors *Physica status solidi (b)* **93** K155–60
- [51] Li C, Wang Z and Wang C 2011 First-principles study of the structural, elastic, electronic and optical properties of the monoclinic BiScO₃ *Physica B Condens Matter* **406** 2028–32
- [52] Masters B R and Boyd R W 2009 Book Review: Nonlinear Optics *J Biomed Opt* **14** 29902
- [53] Yu Y, Zhao B, Zhu S, Gao T, Hou H and He Z 2012 Ab initio study of the linear and nonlinear optical properties of chalcopyrite CdGeAs₂ *J Solid State Chem* **185** 264–70
- [54] Ouahrani T, Reshak A H, Khenata R, Amrani B, Mebrouki M, Otero-de-la-Roza A and Luaña V 2010 Ab-initio study of the structural, linear and nonlinear optical properties of CdAl₂Se₄ defect-chalcopyrite *J Solid State Chem* **183** 46–51

- [55] Sharma S and Ambrosch-Draxl C 2004 Second-harmonic optical response from first principles *Phys Scr* **2004** 128
- [56] Jafarzadeh P, Menezes L T, Cui M, Assoud A, Zhang W, Halasyamani P S and Kleinke H 2019 BaCuSiTe₃: A Noncentrosymmetric Semiconductor with CuTe₄ Tetrahedra and Ethane-like Si₂Te₆ Units *Inorg Chem* **58** 11656–63
- [57] Pal M 2014 *International Conference on Material Science and Material Engineering [MSME2014]* (DEStech Publications, Inc)
- [58] Blanco M A, Francisco E and Luana V 2004 GIBBS: isothermal-isobaric thermodynamics of solids from energy curves using a quasi-harmonic Debye model *Comput Phys Commun* **158** 57–72
- [59] Blanco M A, Pendás A M, Francisco E, Recio J M and Franco R 1996 Thermodynamical properties of solids from microscopic theory: applications to MgF₂ and Al₂O₃ *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM* **368** 245–55
- [60] Flórez M, Recio J M, Francisco E, Blanco M A and Pendás A M 2002 First-principles study of the rocksalt–cesium chloride relative phase stability in alkali halides *Phys Rev B* **66** 144112
- [61] Dar S A, Srivastava V, Sakalle U K, Ahmad Khandy S and Gupta D C 2018 A DFT study on structural, electronic mechanical and thermodynamic properties of 5f-electron system BaAmO₃ *J Supercond Nov Magn* **31** 141–9
- [62] Khandy S A 2021 Inspecting the electronic structure and thermoelectric power factor of novel p-type half-Heuslers *Sci Rep* **11** 1–10
- [63] Jayan K D and Sebastian V 2021 Ab initio DFT determination of structural, mechanical, optoelectronic, thermoelectric and thermodynamic properties of RbGeI₃ inorganic perovskite for different exchange-correlation functionals *Mater Today Commun* **28** 102650
- [64] Khandy S A and Chai J-D 2019 Novel half-metallic L21 structured full-Heusler compound for promising spintronic applications: A DFT-based computer simulation *J Magn Magn Mater* **487** 165289
- [65] Sahafi M H and Mahdavi M 2021 Ab initio investigations on lattice dynamics and thermal characteristics of ThO₂ using Debye–Einstein model *Bulletin of Materials Science* **44** 1–9
- [66] Arikan N, DikiCi Yildiz G, Yildiz Y G and İyigör A 2020 Electronic, elastic, vibrational and thermodynamic properties of HfIrX (X= As, Sb and Bi) compounds: insights from DFT-based computer simulation *J Electron Mater* **49** 3052–62

- [67] Aouimer S, Ameri M, Bensaid D, Moulay N E, Bouyakoub A Z, Boufadi F Z, Ameri I and Al-Douri Y 2019 The Elastic, Electronic and Thermodynamic Properties of a New Cd Based Full Heusler Compounds--A Theoretical Investigation Using DFT Based FP-LMTO Approach. *Acta Phys Pol A* **136**
- [68] Kennedy C A, White M A, Wilkinson A P and Varga T 2007 Heat capacity, lattice dynamics, and thermodynamic stability of the negative thermal expansion material HfMo₂O₈ *Phys Rev B* **75** 224302
- [69] Gayner C and Kar K K 2016 Recent advances in thermoelectric materials *Prog Mater Sci* **83** 330–82
- [70] Reshak A H, Khan S A and Auluck S 2014 Thermoelectric properties of a single graphene sheet and its derivatives *J Mater Chem C Mater* **2** 2346–52
- [71] Cha P-R 2019 The n-and p-type thermoelectric response of a semiconducting Co-based quaternary Heusler alloy: A density functional approach *J Mater Chem C Mater* **7** 7664–71

Conclusion générale

Dans cette thèse, nous nous sommes intéressés à l'étude de la stabilité structurale, dynamique, mécanique et la stabilité de la phase ainsi que des propriétés électroniques, optiques, thermodynamiques et thermoélectriques de chalcogénure quaternaire $\text{Na}_2\text{ZnSnS}_4$ (NZTS) en utilisant la méthode FP-LAPW et la méthode PP-PW basée sur la DFT et la DFPT et les approximations GGA-WC, HSE06, SCAN et mBJ. Nous avons d'abord montré que notre composé est plus stable dans la phase cristalline Kesterite et que les paramètres de réseau obtenus sont en bon accord avec les données expérimentales. Le matériau s'avère dynamiquement et mécaniquement stable, ductile et présente une anisotropie élastique importante. De plus, nous avons trouvé que la formation de NZTS est possible sans l'apparition de phases secondaires probables. Ces résultats préliminaires nous ont permis par la suite d'explorer leurs propriétés optoélectroniques et thermodynamiques. Notre composé a une bande interdite directe (Γ - Γ) d'environ 3.18 eV qui est plus proche de la valeur expérimentale. D'autre part, le diagramme de densité de charges calculé montre que NZTS est caractérisé par une liaison mixte ionique-covalent. Les propriétés optiques linéaires telles que la fonction diélectrique complexe, la réflectivité, le coefficient d'absorption, l'indice de réfraction et la fonction de perte d'énergie sont également calculées et analysées. Ces résultats ont permis de confirmer les valeurs des gaps énergétiques électroniques. Nous nous sommes appuyés sur les résultats de notre densité d'états pour analyser les transitions optiques interbandes. Ces grandeurs présentent des anisotropies optiques dans les directions de polarisation (1 0 0) et (0 0 1). Pour les propriétés optiques non linéaires, la susceptibilité complexe totale de toutes les composantes non nulles de $\chi_{ijk}^{(2)}(\omega)$ est calculée et il a été constaté que $\chi_{312}^{(2)}(\omega)$ est la composante prédominante. La valeur de $|\chi_{312}^{(2)}|$ s'est avéré être de 138 pmV⁻¹. Sur la base des résultats obtenus, la large bande interdite et la présence de liaisons polarisables M-S (M = Na, Zn, Sn) dans NZTS confèrent à ce matériau un seuil d'endommagement laser (LDT) élevé. De plus, et en raison de la grande transparence de ce matériau dans la région infrarouge,

notre matériau peut être un candidat prometteur pour les applications IR NLO. Sur la base du modèle quasi-harmonique de Debye, la dépendance de la température de Debye, le module de compressibilité, l'entropie et les capacités calorifiques à la température à différentes pressions jusqu'à 30 GPa sont obtenus et discutés. On constate que le module de compressibilité augmente avec l'augmentation de la pression et diminue avec l'augmentation de la température. Sur la base de la théorie semi-classique de Boltzmann, nous avons calculé les coefficients de transport tels que le coefficient Seebeck (S), la conductivité électrique (σ/τ), la conductivité thermique électronique (κ_e/τ) et facteur de mérite (ZT). Les résultats obtenus montrent que le NTZS a des applications thermoélectriques potentielle.

Résumé

Les calculs de la théorie fonctionnelle de la densité (DFT) des propriétés structurales, dynamiques, élastiques, électroniques, optiques, thermodynamiques et thermoélectriques du composé $\text{Na}_2\text{ZnSnS}_4$ ont été rapportés à l'aide de la méthode d'onde plane augmentée linéarisée à plein complet (FP-LAPW). Le potentiel d'échange-corrélation est traité par l'approximation du gradient généralisé paramétrisé par Wu and Cohen (GGA-WC) et le potentiel Becke-Johnson modifié par Tran-Blaha (TB-mBJ). L'étude structurale montre que $\text{Na}_2\text{ZnSnS}_4$ est plus stable dans la phase Kesterite. Les études sur les phonons montrent que ce composé est dynamiquement stable. Les constantes élastiques indépendantes sont calculées et utilisées pour confirmer la stabilité mécanique. De plus, nous constatons que notre composé est thermodynamiquement stable et que les conditions riches en Sn/pauvres en Na sont nécessaires pour former un cristal monophasé de $\text{Na}_2\text{ZnSnS}_4$. De plus, les paramètres élastiques tels que le module de cisaillement, le module de Young, le coefficient de Poisson, le facteur d'anisotropie, la constante de Lamé et l'indicateur de Pugh ont également été calculés. L'examen des propriétés électroniques montre que le composé $\text{Na}_2\text{ZnSnS}_4$ a un gap direct de 3,18 eV suivant la direction Γ - Γ . L'exploration des propriétés optiques suggère que $\text{Na}_2\text{ZnSnS}_4$ est un bon candidat pour les applications optiques non linéaires (NLO) avec $d_{\text{eff}} = 8.92 \text{ pmV}^{-1}$. Enfin, sur la base du modèle de Debye quasi-harmonique, les paramètres structuraux, la température de Debye, le coefficient de dilatation thermique, les capacités calorifiques et l'entropie, ont également été estimés sous les effets de la température et de la pression jusqu'à 900 K et 30 GPa, respectivement. En utilisant la théorie semi-classique de Boltzmann, les coefficients de transport ont été calculés et discutés.

Mots-clés : Chalcogénure quaternaire ; FP-LAPW ; Propriétés dynamiques ; Propriétés optiques.

Abstract

The density functional theory (DFT) calculations of structural, dynamical, elastic, electronic, optical, thermodynamic and thermoelectric properties for the $\text{Na}_2\text{ZnSnS}_4$ compound have been reported using the full potential linearized augmented plane wave (FP-LAPW) method. The exchange-correlation potential is treated by mean of Wu and Cohen Generalized Gradient (GGA-WC) and Tran-Blaha modified Becke-Johnson (TB-mBJ) approach. The structural study shows that $\text{Na}_2\text{ZnSnS}_4$ is more stable in the Kesterite phase. Phonon studies show that this compound is dynamically stable. The independent elastic constants are calculated and used to confirm the mechanical stability. Moreover, we find that our compound is thermodynamically stable and the conditions of Sn-rich/Na-poor are necessary to form a single-phase $\text{Na}_2\text{ZnSnS}_4$ crystal. In addition, the elastic parameters such as the shear modulus, Young's modulus, Poisson's ratio, anisotropy factor, Lamé's constant and Pugh indicator have also been calculated. Examination of the electronic properties show that the $\text{Na}_2\text{ZnSnS}_4$ compound has a direct gap of 3.18 eV along the Γ - Γ direction. Exploration of the optical properties suggest that $\text{Na}_2\text{ZnSnS}_4$ is a good candidate for nonlinear optical (NLO) applications with $d_{\text{eff}} = 8.92 \text{ pmV}^{-1}$. Finally, based on the quasi-harmonic Debye model, structural parameters, Debye temperature, thermal expansion coefficient, heat capacities and entropy, have also been estimated under temperature and pressure effects up to 900 K and 30 GPa, respectively. Using semi-classical Boltzmann theory, the transport coefficients were calculated and discussed.

Keywords : Quaternary chalcogenide; FP-LAPW; Dynamical properties; Optical properties.

الملخص

في هذا العمل، قمنا بدراسة نظرية للخصائص البنيوية، الديناميكية، المرنة، الإلكترونية، الضوئية، الديناميكية الحرارية والديناميكية الكهربائية للمركب $\text{Na}_2\text{ZnSnS}_4$ باستخدام طريقة الأمواج المستوية المزادة خطياً في الكمون الكامل (FP-LAPW) تحت إطار نظرية دالية الكثافة (DFT). تم التعامل مع كمون التبادل والارتباط من خلال تقريب التدرج المعمم بتصحيح Wu وCohen (GGA-WC) وتقريب Becke-Johnson المعدل من قبل Tran (TB-mBJ). تظهر الدراسة البنيوية أن $\text{Na}_2\text{ZnSnS}_4$ أكثر استقراراً في بنية Kesterite. تظهر دراسات الفونون أن هذا المركب مستقر ديناميكياً. تم حساب الثوابت المرنة أحادية البلورة واستخدامها لتأكيد الاستقرار الميكانيكي. علاوة على ذلك، وجدنا أن مركبنا مستقر من الناحية الديناميكية الحرارية وأن ظروف Sn-وفير/Na-قليل ضرورية لتكوين بلورة $\text{Na}_2\text{ZnSnS}_4$ دون ظهور مركبات ثانوية. بالإضافة إلى ذلك، تم أيضاً حساب الخصائص المرنة المرنة مثل معامل القص، معامل يونغ، نسبة بواسون، التباين المرن، ثابت لامى ومؤشر بوغ. أظهر فحص الخصائص الإلكترونية أن مركب $\text{Na}_2\text{ZnSnS}_4$ له فاصل طاقي أساسي مباشرة ($\Gamma-\Gamma$) يبلغ حوالي 3.18 eV. يشير استكشاف الخصائص البصرية إلى أن $\text{Na}_2\text{ZnSnS}_4$ مرشح جيد للتطبيقات البصرية غير الخطية مع $d_{\text{eff}} = 8.92 \text{ pmV}^{-1}$. أخيراً، بناءً على نموذج ديبياي، تم تقدير المعلمات البنيوية ودرجة حرارة ديبياي ومعامل التمدد الحراري والقدرات الحرارية والانتروبيا، تحت تأثيرات درجة الحرارة والضغط حتى 900 K و 30 GPa، على التوالي. باستخدام نظرية بولتزمان شبه الكلاسيكية، تم حساب معاملات النقل الحراري ومناقشتها.

الكلمات المفتاحية: كالكوجينيد رباعي؛ FP-LAPW؛ الخصائص الديناميكية؛ الخواص البصرية.

Articles publiés

1. Akil, Z., Zemouli, M., Boutaleb, H., Amara, K., Khelfaoui, F., & Elkeurti, M. (2022). First-principle study of structural, dynamical, elastic, electronic, optical and thermodynamic properties of $\text{Na}_2\text{ZnSnS}_4$ compound. Canadian Journal of Physics, 100(9), 405-422.
2. Kadi, F., Zemouli, M., Boutaleb, H., Akil, Z., Amara, K., & Elkeurti, M. (2022). Structural, elastic, electronic, optic and thermodynamic properties of $\text{Li}_2\text{BaSnX}_4$ (X= S and Se) alloys: A first-principle study. Computational Condensed Matter, 32, e00718.
3. Keteb, M., Boutaleb, H., Zemouli, M., Khelfaoui, F., Amara, K., Akil, Z., ... & Elkeurti, M. (2022). New half-metallic ferromagnetic oxides XBe_3O_4 (X= Li and Na). Computational Condensed Matter, 31, e00665.
4. Daho, N., Benhalima, N., Khelfaoui, F., Sadouki, O., Elkeurti, M., & Akil, Z. (2021). Theoretical investigation on tautomerism and NLO properties of salicylideneaniline derivatives. Canadian Journal of Physics, 99(12), 1095-1104.
5. Boutaleb, H., Khelfaoui, F., Amara, K., Hamlat, M., & Akil, Z. (2020). New stable half-metallic ferromagnetic structure of KO. Phase Transitions, 93(2), 217-227.

First-principles study of structural, dynamical, elastic, electronic, optical, and thermodynamic properties of $\text{Na}_2\text{ZnSnS}_4$ compound

Zoheir Akil , Mostefa Zemouli, Habib Boutaleb, Kadda Amara, Friha Khelfaoui , and Mohammed Elkeurti

Laboratory of Physicochemical Studies, University of Saida Dr. Moulay Tahar, Saida 20000, Algeria

Corresponding author: Zoheir Akil (email: akilzoheirspectro@gmail.com)

Abstract

The structural, dynamical, elastic, electronic, optical, and thermodynamic properties for the $\text{Na}_2\text{ZnSnS}_4$ compound is reported using the density functional theory in the framework of the full-potential linearized augmented plane wave method within the Wu and Cohen generalized gradient and Tran–Blaha modified Becke–Johnson approaches. Calculations shows that $\text{Na}_2\text{ZnSnS}_4$ is more stable in the kesterite phase. Phonon studies indicate that this compound is dynamically stable. The elastic constants are calculated and used to confirm the mechanical stability. Moreover, our compound is thermodynamically stable and the conditions of Sn-rich/Na-poor are necessary to form a single-phase $\text{Na}_2\text{ZnSnS}_4$ crystal. The shear modulus, Young's modulus, Poisson's ratio, anisotropy factor, Lamé's constant, and Pugh indicator have also been calculated. The electronic properties shows that $\text{Na}_2\text{ZnSnS}_4$ has a direct gap (Γ – Γ) of 3.18 eV. The optical properties suggests that $\text{Na}_2\text{ZnSnS}_4$ is a good candidate for nonlinear optical applications. The thermodynamic properties such as Debye temperature, thermal expansion coefficient, heat capacities, and entropy are also estimated under temperature and pressure effects.

Key words: quaternary chalcogenide semiconductor, FP-LAPW, electronic properties, optical properties

Résumé

Les propriétés structurales, dynamiques, élastiques, électroniques, optiques et thermodynamiques du composé $\text{Na}_2\text{ZnSnS}_4$ sont calculés à l'aide de la théorie de la fonctionnelle de la densité (TFD/DFT) dans le cadre de la méthode d'onde plane augmentée linéarisée à potentiel complet (OPAL-PC/FP-LAPW) en utilisant l'approximation du gradient généralisé de Wu et Cohen (MGG-WC/GGA-WC) et l'approche de Becke–Johnson modifiée par Tran–Blaha. Les calculs montre que $\text{Na}_2\text{ZnSnS}_4$ est plus stable dans la phase Késterite. Les études sur phonons indiquent que ce composé est dynamiquement stable. Les constantes élastiques sont calculées et utilisées pour confirmer la stabilité mécanique. De plus, notre composé est thermodynamiquement stable et que les conditions Sn-riche/Na-pauvre sont nécessaires pour former un cristal $\text{Na}_2\text{ZnSnS}_4$ monophasé. Le module de cisaillement, le module de Young, le rapport de Poisson, le facteur d'anisotropie, la constante de Lamé et l'indicateur de Pugh ont également été calculés. Les propriétés électroniques montre que $\text{Na}_2\text{ZnSnS}_4$ a un gap direct (Γ – Γ) de 3.18 eV. Les propriétés optiques suggère que ce composé est un bon candidat pour des applications en optique non linéaire. Les propriétés thermodynamiques tels que la température de Debye, le coefficient d'expansion thermique, les capacités thermiques et l'entropie l'entropie sont également estimées sous les effets de la température et de la pression.

Mots-clés : semiconducteur de chalcogénure quaternaire, OPAL-PC/FP-LAPW, propriétés électroniques, propriétés optiques

1. Introduction

Research in the physics of materials has greatly contributed to the emergence and development of recent new technologies such as spintronics, photovoltaics, and nonlinear optics (NLO). It must be said that the limits between these domains depend only on the value of certain parameters such as the energy gap and also on its magnetic nature. In fact, the spintronics mainly exploits the magnetic nature of the transition metals involved in the formation of compounds or of the s–p interaction caused between nontransitional and

nonmagnetic metals and oxygen [1, 2]. In the photovoltaic field, interest is generally brought to compounds having a band gap around ideally 1.5 eV and having suitable optical and thermoelectric properties [3, 4]. The traditional compounds that have extensively served this field are CuInSe_2 and CuGaSe_2 [5]. These materials are derived from binary II–VI (e.g., ZnS) compounds. By another substitution, one can form quaternary compounds such as $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS). By following this method, we can increase the possibility of the formation of new materials such as quaternary chalcogenides

$I_2-II-IV-VI_4$ that have more functional and useful properties. Subsequently, quaternary compounds such as CZTS [5–7] have been the subject of intensive research in recent years where they have shown good performance in the photovoltaic field due to their energy gap, absorption spectrum, and efficiency. Consequently, several researches have been devoted to find out new compounds having similar or even better performances than CZTS by making substitutions on its elements, with the aim of finding compounds with optimized performance and which respect the environment and are inexpensive and naturally abundant. This substitution could provide compounds having characteristics different from those of the photovoltaic field, and therefore the material could be suitable for other applications such as NLO applications. Obviously, the value of the gap is not the only determining parameter, but another criterion and performance to which the NLO materials must meet are required, e.g., a large NLO coefficient, a wide range of transparency, a high laser damage threshold (LDT), and a high thermal conductivity [8]. Thus, Ag_2ZnSnS_4 was formed by replacing copper with silver [9]. However, since Ag is rare, Berman et al. [10] reported a theoretical study of CZTS and suggested replacing the transition metal (Cu) with an alkali metal (Na) by different doping concentrations. They found that the band gap in Na_2ZnSnS_4 (NZTS) is higher than that in CZTS and the photovoltaic performance of solar cells based on CZTS depends on the doping concentration. On the other hand, and more recently, the NZTS compound was synthesized by He et al. [8] and Bousselem et al. [11]. The obtained results show that NZTS is a promising material in NLO applications [8]. The rarity of physical data in the literature on this material motivates us to explore its structural, dynamical, elastic, electronic, optical, and thermodynamic properties. Therefore, the present work constitutes a theoretical study of quaternary chalcogenide NZTS compound by first-principles theory using the full-potential linearized augmented plane wave (FP-LAPW) method, within the framework of the density functional theory (DFT). Note that this theoretical study has never been the subject of publication and we believe that it will constitute an essential step in understanding and determining the possible applications of this material. This paper is organized as follows: Section 2 succinctly describes the most important technical details of our calculations. In Section 3, the structural, dynamical, elastic, electronic, optical, and thermodynamic properties are presented and analyzed. Section 4 summarizes the results of our work where the main results are briefly exposed.

2. Computational method

The calculation of the structural, dynamical, elastic, optoelectronic, and thermodynamic properties of the NZTS compound was carried out using the FP-LAPW method [12] in the framework of the DFT as implemented in Wien2k [13] and ELK (ELectrons in K-space) [14] codes. The exchange-correlation potential was treated by the generalized gradient approximation (GGA) in the Wu–Cohen scheme (WC) [15, 16]. We have found that the GGA gives good results for the structural properties but underestimates the electronic band gap [17–19]; for this reason, we proposed using other approaches

such as the TB-mBJ (Tran and Blaha modified Becke–Johnson) potential [20], the hybrid functional HSE06 (Heyd–Scuseria–Ernzerhof) [21], and the SCAN (strongly constrained appropriately normed) meta-GGA functional [22] with the adaptive linear mixer in the ELK code. Their potentials are available through an interface to the LIBXC library [23]. Phonon frequencies were calculated using the density functional perturbation theory as implemented in the QE (Quantum Espresso) code [24]. To reach good convergence, the kinetic energy cut-off of 50 Ry for electronic wave functions and 450 Ry for charge density is chosen. The thermodynamic properties of our compound are calculated by using the quasi-harmonic Debye model as incorporated in the GIBBS2 program [25].

In the FP-LAPW, the unit cell is divided into two regions: the first region of muffin-tin spheres with radius R_{mt} and the space between these spheres, called the interstitial region [26]. In the muffin-tin spheres, the basis wave functions are described by atomic functions and in the interstitial region, the basis set functions are plane waves that are controlled by the cut-off parameter $R_{mt}K_{max}$, where R_{mt} is the smallest spherical atomic radius in the unit cell and K_{max} is the magnitude of the largest wave vector. The muffin-tin sphere radii R_{mt} are chosen as 2.41, 2.2, 2.24, and 1.8 atomic units (a.u.) for Na, Zn, Sn, and S, respectively. The valence wave functions inside the spheres are expanded up to $l_{max} = 10$ and $G_{max} = 12.0$ (a.u.)^{1/2}. The cut-off parameter is taken to be $R_{mt}K_{max} = 8$ and the sampling of the first Brillouin zone is performed with an $8 \times 8 \times 8$ Monkhorst–Pack grid. The self-consistent field criterion was set to 10^{-5} Ry and 10^{-4} formula unit for energy and charge density, respectively.

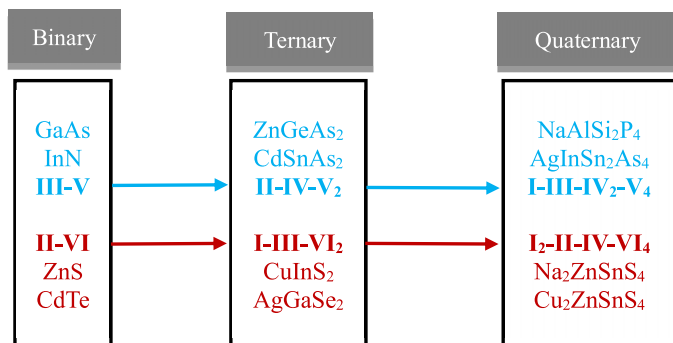
3. Results and discussion

3.1. Structural and phonon properties

We report the structural study of the NZTS compound belonging to the quaternary compound group $I_2-II-IV-VI_4$. These quaternaries are obtained from the zinc-blende structure by substituting the binary II–VI atoms to obtain the I–III–VI₂ chalcopyrite and by substituting the atoms of the latter to yield the quaternary $I_2-II-IV-VI_4$ (Fig. 1). We can also make similar substitutions starting from III–V binary compound to obtain a quaternary with a slightly different formula of I–III–IV₂–V₄ [27–33]. The $I_2-II-IV-VI_4$ compounds crystallize in different crystalline phases, in particular the Kesterite (KS) (space group I-4, No. 82), Stannite (ST) (space group I-42m, No. 121), Wurtzite–Stannite (WS) (space group Pmn2₁, No. 31), and Primitive-Mixed CuAu (PMCA) (space group P-42m, No. 111) phases. Figure 2 illustrates these four crystalline structures in the case of the NZTS material.

Examining the four structures, we can see that the KS structure is formed by alternating cation layers of NaSn, NaZn, NaSn, and NaZn at $z = 0, 1/4, 1/2$, and $3/4$, respectively (Fig. 2a), while the ST structure presents alternating layers of ZnSn and Na₂ (Fig. 2b). In both structures, the Sn atom lies at the same site. On the other hand, the PMCA structure with two-unit cells is deduced from the ST structure by swapping the Zn and Sn atom positions in the ZnSn layer at $z = 1/2$ (Fig. 2c). In the WS structure, each cation alternates with the sulfur

Fig. 1. The schematic plot of the cation mutation from the group III–V and II–VI binary compound semiconductors to the group II–IV–V₂ and I–III–VI₂ ternary compound semiconductors and then to the group I–III–IV₂–V₄ and I₂–II–IV–VI₄ quaternary compound semiconductors.



anions, which form a honeycomb structure in three dimensions (Fig. 2d'). In the case of the NZTS compound, the Na, Zn, and Sn atoms are tetrahedrally coordinated by four S atoms (Fig. 3). The S atoms are tetrahedrally coordinated by two Na atoms, one Zn atom, and one Sn atom.

To determine the most energetically stable structure, we study the variation in the total energy as a function of the unit cell volume for each phase and the obtained curve is fitted by using the Birch–Murnaghan state equation [34, 35]. The obtained results are reported in Fig. 4 where it can be seen that the KS phase structure is the most stable. In Table 1, we summarize the obtained equilibrium structural parameters for the four phases such as the lattice constants a , b/a , the c/a ratio, equilibrium volume, the bulk modulus, its pressure derivative, and the atomic positions. In addition, we present in Table 2 the bond distances and angles between atoms in the KS phase. From these tables, we note a good agreement between our results and the experimental data [8, 11].

To guarantee the stability of the NZTS compound, we determine the dynamical stability by exploring the phonon dispersion curve and phonon density of states (DOSs). The calculated results are illustrated in Fig. 5, where only positive phonon frequencies are seen in the complete first Brillouin zone, indicating the dynamically stable nature of our material. A total of 24 phonon branches can be observed in the phonon curve, which is consistent with the primitive unit cell with 8 atoms. Three acoustic branches are located in the lowest frequency range, which consist of two transverse acoustic (TA) branches (red) and one longitudinal acoustic branch (black). The other 21 optical branches (blue) lie in the higher frequency range. The two TA modes along the Γ –X directions are doubly degenerate. The acoustic and optical branches overlap near the X and Z points. In addition, it can be seen that at Γ point, there are six doubly degenerate optical modes at 81, 112, 165, 201, 288, and 353 cm^{−1}, and the existence of gaps between optical–optical branches is clear. From the phonon DOS (Fig. 6), these gaps are estimated to be: 14, 50, and 21 cm^{−1}. The phonon DOSs around 25–200 cm^{−1} is prevalently formed by the vibration of the three cations (Na,

Zn, and Sn) with a weak contribution from the S anion. The region around 250–290 cm^{−1} is principally composed of vibrations of the Zn cation and S anion with a slight contribution from the Sn cation. Beyond 310 cm^{−1}, the phonon DOSs mainly results from vibrations of the Sn cation and S anion with a low contribution of the Zn cation.

3.2. Phase stability

Under conditions of thermodynamic equilibrium growth, to form a stable stoichiometric NZTS, the chemical potentials of the constituent elements must satisfy [36]

$$\sum_{\alpha} n_{\alpha} \Delta\mu_{\alpha} = \Delta H_f^{\text{NZTS}} \quad (1)$$

where n_{α} represents the number of atoms of species α per unit formula of the given compound and $\Delta\mu_{\alpha}$ determines α -rich/ α -poor growth condition with respect to a bulk phase defined by [37]

$$\Delta\mu_{\alpha} = \mu_{\alpha} - \mu_{\alpha}^0 \quad (2)$$

where μ_{α} is the chemical potential of the species α and μ_{α}^0 is the reference chemical potential of the constituent species α in its standard elementary phase. ΔH_f^{NZTS} is the equilibrium formation enthalpy of the NZTS material, which is found to be equal to

$$2\Delta\mu_{\text{Na}} + \Delta\mu_{\text{Zn}} + \Delta\mu_{\text{Sn}} + 4\Delta\mu_{\text{S}} = \Delta H_f^{\text{NZTS}} = -7.169 \text{ eV} \quad (3)$$

To avoid the occurrence of probable secondary phases such as the binary compounds NaS, Na₂S, NaS₂, ZnS, SnS, and SnS₂ and ternary compounds such as Na₄SnS₄, the following constraints must also be verified [37]:

$$\text{NaS} : \Delta\mu_{\text{Na}} + \Delta\mu_{\text{S}} < \Delta H_f^{\text{NaS}} = -1.742 \text{ eV} \quad (4)$$

$$\text{Na}_2\text{S} : 2\Delta\mu_{\text{Na}} + \Delta\mu_{\text{S}} < \Delta H_f^{\text{Na}_2\text{S}} = -3.334 \text{ eV} \quad (5)$$

$$\text{NaS}_2 : \Delta\mu_{\text{Na}} + 2\Delta\mu_{\text{S}} < \Delta H_f^{\text{NaS}_2} = -1.883 \text{ eV} \quad (6)$$

$$\text{ZnS} : \Delta\mu_{\text{Zn}} + \Delta\mu_{\text{S}} < \Delta H_f^{\text{ZnS}} = -1.863 \text{ eV} \quad (7)$$

$$\text{SnS} : \Delta\mu_{\text{Sn}} + \Delta\mu_{\text{S}} < \Delta H_f^{\text{SnS}} = -0.965 \text{ eV} \quad (8)$$

$$\text{SnS}_2 : \Delta\mu_{\text{Sn}} + 2\Delta\mu_{\text{S}} < \Delta H_f^{\text{SnS}_2} = -1.134 \text{ eV} \quad (9)$$

$$\text{Na}_4\text{SnS}_4 : 4\Delta\mu_{\text{Na}} + \Delta\mu_{\text{Sn}} + 4\Delta\mu_{\text{S}} < \Delta H_f^{\text{Na}_4\text{SnS}_4} = -9.047 \text{ eV} \quad (10)$$

Under these conditions, it is also necessary to vary $\Delta\mu_{\alpha}$ to maintain the stability of the compound. According to eq. (3), the upper and lower bounds of the chemical potentials for each atomic species are

$$-3.584 \text{ eV} \leq \Delta\mu_{\text{Na}} \leq 0 \text{ eV} \quad (11)$$

$$-7.169 \text{ eV} \leq \Delta\mu_{\text{Zn}} \leq 0 \text{ eV} \quad (12)$$

Fig. 2. Crystal structures of $\text{Na}_2\text{ZnSnS}_4$ in the four phases: (a) KS, (b) ST, (c) PMCA, and (d, d') WS.

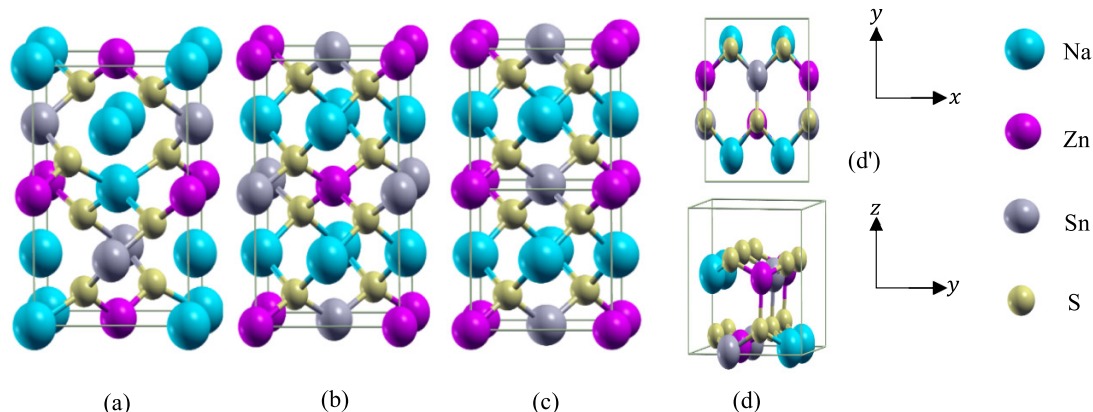


Fig. 3. Coordination environment of Na^+ , Zn^{2+} , and Sn^{4+} in $\text{Na}_2\text{ZnSnS}_4$ for the KS phase.

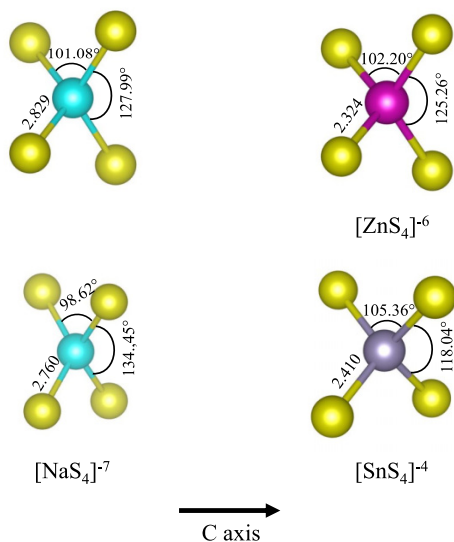
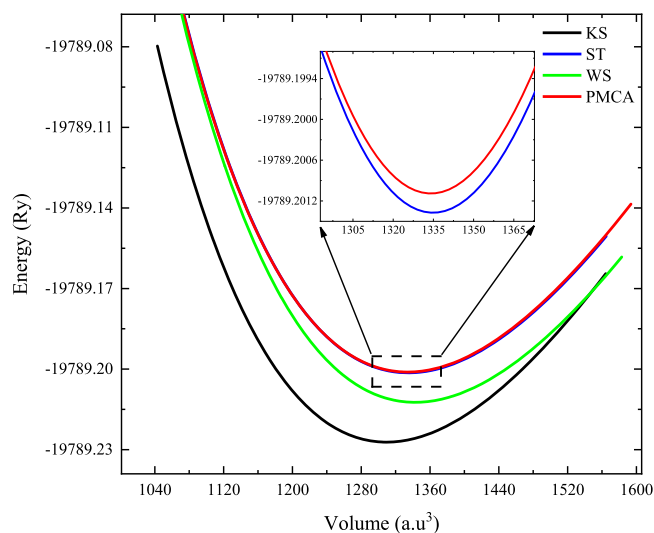


Fig. 4. Computed total energy versus volume for the KS, WS, ST, and PMCA structures of the $\text{Na}_2\text{ZnSnS}_4$ compound.



$$-7.169 \text{ eV} \leq \Delta\mu_{\text{Sn}} \leq 0 \text{ eV} \quad (13)$$

$$-1.792 \text{ eV} \leq \Delta\mu_{\text{S}} \leq 0 \text{ eV} \quad (14)$$

Under these constraints, a chemical potential region in the three-dimensional chemical space $\Delta\mu_{\text{Na}}$, $\Delta\mu_{\text{Zn}}$, and $\Delta\mu_{\text{Sn}}$ ($\Delta\mu_{\text{S}}$ is deduced from eq. (3)) should be found to state whether our compound is thermodynamically stable without the formation of possible secondary phases in this chemical region. The chemical potential landscapes of pristine stoichiometric NZTS, which are bounded by eq. (3), can be represented by the so-called stability triangles as explained in ref. [7]. Each triangle corresponds to a value of $\Delta\mu_{\text{Na}}$ ($\Delta\mu_{\text{Na}} = -1.6, -1.8, -2.0$, and -2.1 eV) as shown in Fig. 7. Consequently, the formation of NZTS is possible inside and on these triangles since each point in these triangles must satisfy eq. (3). The stability region of our compound is found to be very small for $\Delta\mu_{\text{Na}} = -1.8$ and -2.0 eV with $\Delta\mu_{\text{Zn}}$ and $\Delta\mu_{\text{Sn}}$ bounded to a small range depending on the value of $\Delta\mu_{\text{Na}}$ as shown in Figs. 7b and 7c, where the probable secondary phases are taken into consideration. It can be easily seen that in this region $\Delta\mu_{\text{Sn}}$ is much higher than $\Delta\mu_{\text{Na}}$, signifying that (Sn-rich)/(Na-poor) conditions are necessary for the growth of single-phase stoichiometric NZTS crystals.

3.3. Elastic properties

For the NZTS compound in the KS phase, the stress tensors were calculated to analyze the mechanical stability and to determine other mechanical properties. In this phase, due to crystal symmetry, the number of elastic stiffness constants C_{ij} is reduced to 21 from 36. Furthermore, crystal symmetry of tetragonal (T_{II}) crystals reduces these constants to seven independent components (C_{11} , C_{12} , C_{13} , C_{16} , C_{33} , C_{44} , and C_{66}) [38]. The calculated elastic constants are summarized in Table 3. We can notice that all our elastic constants are positives and verify the complete necessary and sufficient criteria of mechanical stability [39]:

$$C_{11} > |C_{12}| \quad C_{44} > 0 \quad C_{66} > 0 \quad C_{13}^2 < C_{33}(C_{11} + C_{12}) \quad (15)$$

Table 1. Equilibrium structural parameters (a , b/a , c/a , equilibrium volume (V), and atomic positions), bulk modulus (B), and its pressure derivative (B').

Phase	a (Å)	b/a	c/a	V (Å ³)	B (GPa)	B'	Atomic position				
							Atom	Site	x/a	y/b	z/c
KS	6.482	1	1.428	388.106	52.003	4.661	Na (1)	2d	0.5	0	0.25
	6.484 ^a	1 ^a	1.409 ^a	383.942 ^a	—	—	Na (2)	2a	0.5	0.5	0.5
	6.480 ^b	1 ^b	1.407 ^b	382.952 ^b	—	—	Zn	2b	0	0	0.5
							Sn	2c	0	0.5	0.25
							S	8g	0.1975, 0.1967 ^a	0.7502, 0.7463 ^a	0.3843, 0.3833 ^a
ST	5.453	1	2.44	395.636	50.914	4.667	Na	4d	0	0.5	0.25
							Zn	2a	0	0	0
							Sn	2b	0	0	0.5
							S	8i	0.2445	0.2445	0.1056
PMCA	5.453	1	1.22	197.818	50.920	4.674	Na	2f	0	0.5	0.5
							Zn	1a	0	0	0
							Sn	1d	0.5	0.5	0
							S	4n	0.2442	0.2442	0.2112
WS	7.787	1.010	0.834	397.739	50.457	4.660	Na	4b	0.2527	0.1575	0.5333
							Zn	2a	0	0.6466	0.5262
							Sn	2a	0	0.3531	0.0175
							S (1)	4b	0.2548	0.1879	0.1098
							S (2)	2a	0	0.3722	0.6476
							S (3)	2a	0	0.6304	0.1671

Note: Experimental values are also shown for reference.

^aRef. [8].

^bRef. [11].

Table 2. Calculated bond lengths and bond angles.

		KS	Experiment ^a (KS)
Bond length (Å)	Sn-S	2.410×4	$2.379(2) \times 4$
	Zn-S	2.324×4	$2.338(2) \times 4$
	Na1-S	2.829×4	$2.839(2) \times 4$
	Na2-S	2.760×4	$2.748(2) \times 4$
Bond angle (deg)	S-Sn-S	105.362×4	$105.19(4) \times 4$
		118.044×2	$118.41(8) \times 2$
	S-Zn-S	102.202×4	$101.99(3) \times 4$
		125.261×2	$125.77(8) \times 2$
	S-Na1-S	101.082×4	$100.61(2) \times 4$
		127.994×2	$129.19(6) \times 2$
	S-Na2-S	98.621×4	$98.65(2) \times 4$
		134.445×2	$134.37(6) \times 2$

Note: Experimental values are also shown for reference.

^aRef. [8].

It can be seen that C_{11} is larger than C_{33} , implying that the bonding strength along the $[1\ 0\ 0]$ and $[0\ 1\ 0]$ directions is stronger than that along the $[0\ 0\ 1]$ direction. These results have repercussions on the applied stress that is proportional to the magnitude of the bond. In addition, $C_{44} > C_{66}$, indicating that shearing along the $(1\ 0\ 0)$ plane is more difficult compared to shearing along the $(0\ 0\ 1)$ plane. Also, C_{44} and C_{66} are smaller than C_{11} and C_{33} , showing that this material is more resistant to compression than to shear deformation.

The calculated elastic constants C_{ij} are then used to obtain the following elastic parameters:

- The bulk modulus B that represents the response of material under hydrostatic pressure [40].
- The shear modulus G that characterizes the response of material to shape change produced by a shearing force or plastic deformation [40].
- Young's modulus ($E = 9BG/(3B + G)$) that provides information on the stiffness of materials [38].
- Poisson's ratio ($\sigma = (3B - 2G)/(2(3B + G))$) is associated with the volume change during uniaxial deformation and with chemical bonding character [41].

Fig. 5. Phonon dispersion along the principal high-symmetry directions in the Brillouin zone of Na₂ZnSnS₄.

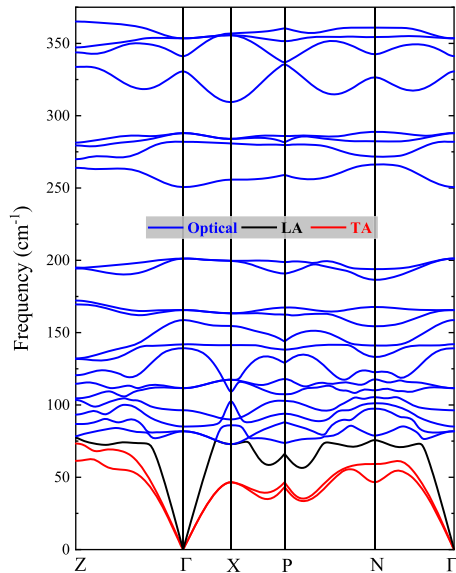
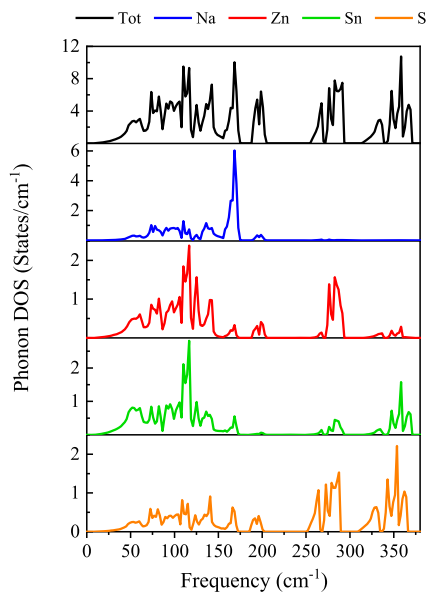


Fig. 6. Phonon densities of states of Na₂ZnSnS₄.



(v) Universal anisotropy index (A^U) is a crucial factor to evaluate the anisotropy elasticity of a material, which was proposed by Ranganathan and Ostoja-Starzewski [42].

As known for a polycrystal, while the elastic constants C_{ij} cannot be experimentally obtained, the elastic moduli, such as the bulk modulus and shear modulus G , can be measured and calculated. These polycrystalline elastic moduli are deduced from the C_{ij} constants according to two approaches named as Voigt [43] and Reuss [44] approximations. The coefficients B and G are given by

$$B_V = \frac{1}{9} (2C_{11} + 2C_{12} + 4C_{13} + C_{33}) \quad (16)$$

$$G_V = \frac{1}{15} (2C_{11} - C_{12} - 4C_{13} + C_{33} + 6C_{44} + 3C_{66}) \quad (17)$$

$$B_R = \frac{1}{2S_{11} + 2S_{12} + 4S_{13} + S_{33}} \quad (18)$$

$$G_R = \frac{15}{8S_{11} - 4S_{12} - 8S_{13} + 4S_{33} + 6S_{44} + 3S_{66}} \quad (19)$$

$$S = C^{-1} \quad (20)$$

where S_{ij} are the elastic compliance constants.

A third approach, that of Hill, consists in using the arithmetic average of the two approaches [45]:

$$B_{VRH} = \frac{B_V + B_R}{2} \quad (21)$$

$$G_{VRH} = \frac{G_V + G_R}{2} \quad (22)$$

Using the abovementioned relations, the calculated bulk moduli (B_V , B_R , B_{VRH}), shear moduli (G_V , G_R , G_{VRH}), elastic universal anisotropy index (A^U), Young's modulus (E), Lamé's constant (λ), Poisson's ratio (σ), and Pugh's ratio (B/G) of NZTS are displayed in Table 4. Examining Table 4, we can note the following remarks:

1. The value of the bulk modulus B_V is close to that obtained by the Birch–Murnaghan equation of state. Thus, it can be understood that this value corresponds to the upper value of the bulk modulus given by the Voigt approximation. The B_R value therefore corresponds to the lower value [45]. We notice that the obtained bulk modulus B is smaller than 100 GPa, which means that, according to some authors [46], this compound can be classified as a soft material. In addition, the bulk modulus B is greater than the shear modulus G that specifies that the mechanical stability of this material is more sensitive to the G parameter [47].
2. Young's modulus E is defined as the ratio of linear stress to linear strain. The value of E is approximately 27 GPa, which shows the low stiffness characteristics of the NZTS material [48].
3. The nature of interatomic forces in solids is determined according to the critical value of Poisson's ratio $\sigma = 0.26$ [49–51]. Our obtained value of σ for NZTS is 0.389, leading to a noncentral force.
4. The empirical Pugh criterion [52] stipulates that a solid with a ratio $B/G > 1.75$ ($\sigma > 0.26$) is ductile; otherwise, it is brittle [18]. Our results show that NZTS is a ductile material with a $B/G = 4.126$.
5. The anisotropy of the crystal is determined by means of the universal anisotropy index A^U proposed by Ranganathan and Ostoja-Starzewski [42]:

$$A^U = 5 \frac{G_V}{G_R} + \frac{B_V}{B_R} - 6 \quad (23)$$

This parameter A^U reflects the bonding character in different directions and it correlates with the possibility to induce microcracks in materials [41]. $A^U = 0$ indicates that the crystal is isotropic; otherwise, the material presents an elastic

Fig. 7. Chemical potential range for $\text{Na}_2\text{ZnSnS}_4$ spanned by $\Delta\mu_{\text{Zn}}$ and $\Delta\mu_{\text{Sn}}$ chemical potentials at different $\Delta\mu_{\text{Na}}$ planes: (a) -1.6 eV, (b) -1.8 eV, (c) -2.0 eV, and (d) -2.1 eV.

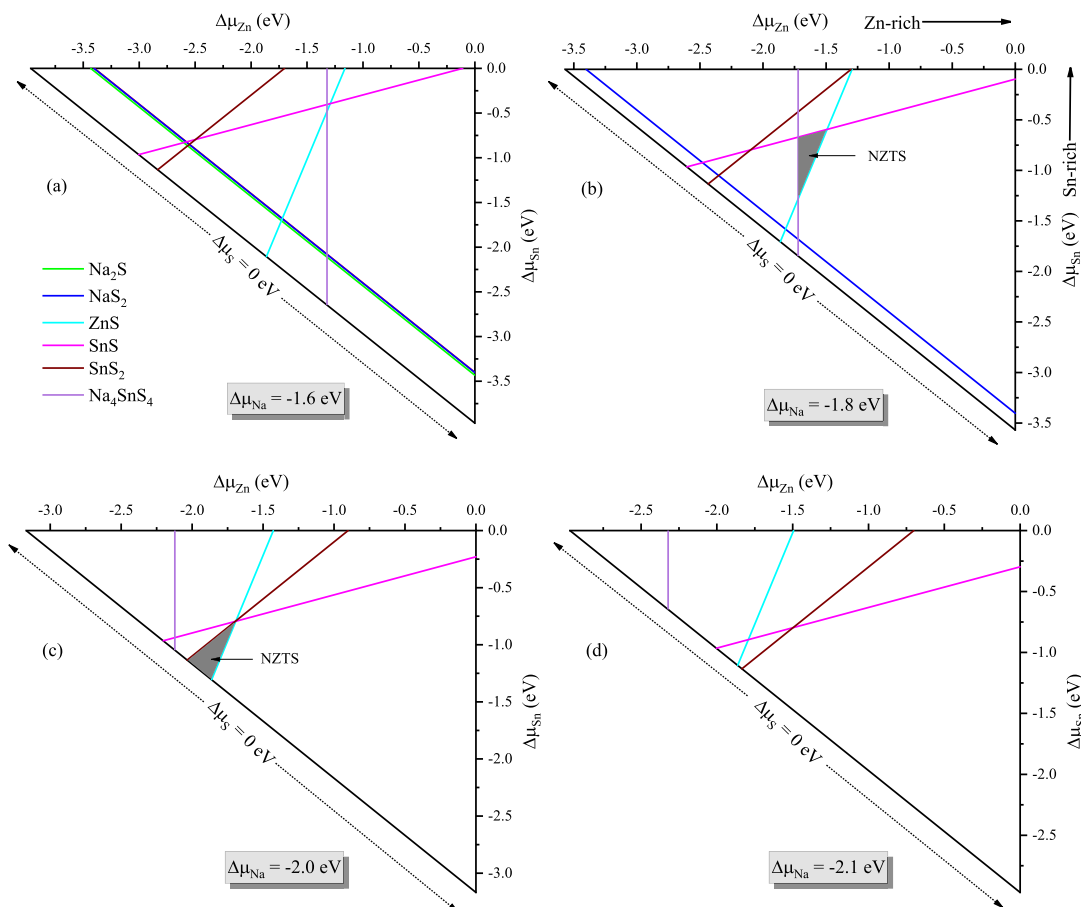


Table 3. Calculated elastic constants (C_{ij} in GPa) of $\text{Na}_2\text{ZnSnS}_4$.

C_{11}	C_{12}	C_{13}	C_{16}	C_{33}	C_{44}	C_{66}
88.468	49.712	40.881	1.385	33.476	18.508	3.144

anisotropy. In our case, $A^U = 5.487$, showing that our compound shows a large anisotropy.

3.4. Electronic properties

3.4.1. Band structure

The electronic calculation of NZTS for the KS structure at its equilibrium structural parameters was performed by using different approximations. The results are given in Table 5. From these results, we can see that the HSE06 and TB-mBJ calculations give band-gap values of 3.03 and 3.18 eV, respectively, which are considerably greater than the band-gap values of 1.92 and 2.22 eV obtained by Wu and Cohen Generalized Gradient (GGA-WC) and SCAN approximations, respectively. Moreover, looking at the experimental gap values of 3.10 eV given by He et al. [8] and 3.30 eV found by Boussemml et al. [11], we can conclude that the TB-mBJ gives a better result compared to the other approaches in our calculation. Therefore, all electronic and optical properties were calcu-

lated using the TB-mBJ. Figure 8 depicts the calculated band structures of NZTS along the principal high-symmetry directions in the Brillouin zone. This band structure reveals the existence of a direct band gap of 3.18 eV in the Γ - Γ direction, which indicates that the studied material is a large direct-gap semiconductor.

3.4.2. Density of states

To explain the nature of the electronic states that compose the band structure of NZTS, the associated total DOSs and the partial density of states diagrams are plotted in Fig. 9. We see that the valence band (VB) is composed of three regions. The upper VB (VB1) confined between -2.1 eV and the Fermi level is prevalently formed by the hybridized Zn 3p-3d and S 3p. There is hybridization of the Zn cation and the S anion. The group of VBs (VB2) situated in the energy region between -4.5 and -2.1 eV is due to Zn 4s-3d, Sn 5p, and S 3p states with an insignificant contribution of Na states. Finally, the lowest energetic bands (VB3) located between -6.2 and -4.5 eV are mainly formed by the Sn 5s and Zn 3d states with the two peaks at about -5 and -6 eV. The conduction band (CB) mainly consists of a hybridization of s-cation and p-anion and is divided into two separated regions. The bottom of the CB (CB1) is mainly composed of a single peak between

Table 4. Calculated elastic parameters: bulk moduli (B_V , B_R , and B_{VRH} , in GPa), shear moduli (G_V , G_R , and G_{VRH} , in GPa), elastic universal anisotropy index (A^U), Young's modulus (E , in GPa), Lamé's constant (λ , in GPa), Poisson's ratio (σ), and Pugh's ratio (B/G) of $\text{Na}_2\text{ZnSnS}_4$.

B_V	B_R	B_{VRH}	G_V	G_R	G_{VRH}	A^U	E	λ	σ	B/G
52.595	30.840	41.717	13.294	6.796	10.045	5.487	27.896	35.020	0.389	4.126

Table 5. Fundamental band gaps of $\text{Na}_2\text{ZnSnS}_4$.

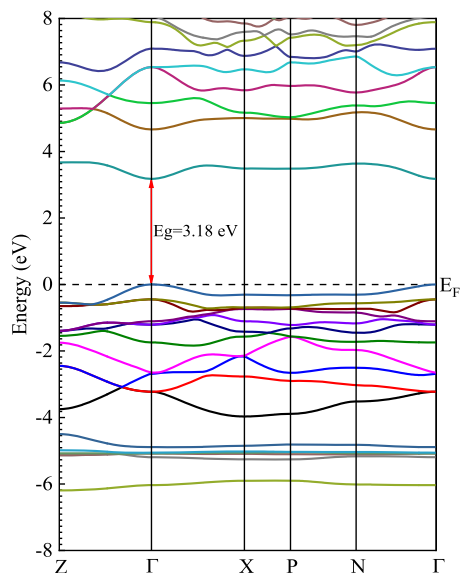
Phase	Fundamental band gap (eV)
KS	1.92 (WC)
	2.22 (SCAN)
	3.03 (HSE06)
	3.18 (TB-mBJ)
	3.10 ^a (Experiment)
	3.30 ^b (Experiment)
	2.20 ^a (PBE)
	2.14 ^c (PBE + U)
ST	1.45 ^c (PBE + U)

^aRef. [8].

^bRef. [11].

^cRef. [10].

Fig. 8. Band structures along the principal high-symmetry directions in the Brillouin zone of $\text{Na}_2\text{ZnSnS}_4$.



3.2 and 4 eV strongly dominated by Sn 5s and less by S 3s–3p. There is hybridization between the Sn cation and the S anion. The region from 4.8 eV and above (CB2) is strongly provided by Sn 5p, less by Zn 4s–3p, and a weak contribution from Na 3s–2p.

3.4.3. The electronic charge density

The charges density is another means that can be used to analyze the nature of the bonds in the compounds. We

Fig. 9. Total and partial densities of states of $\text{Na}_2\text{ZnSnS}_4$.

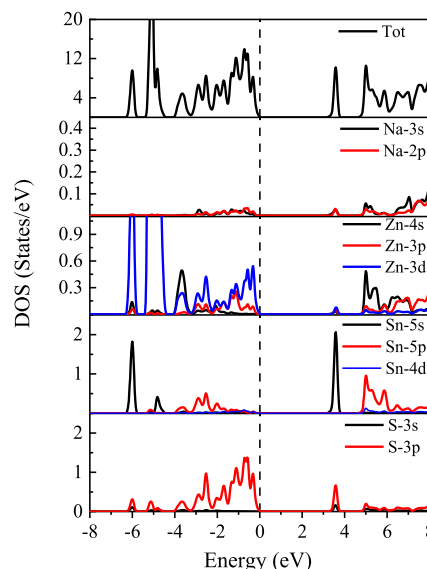
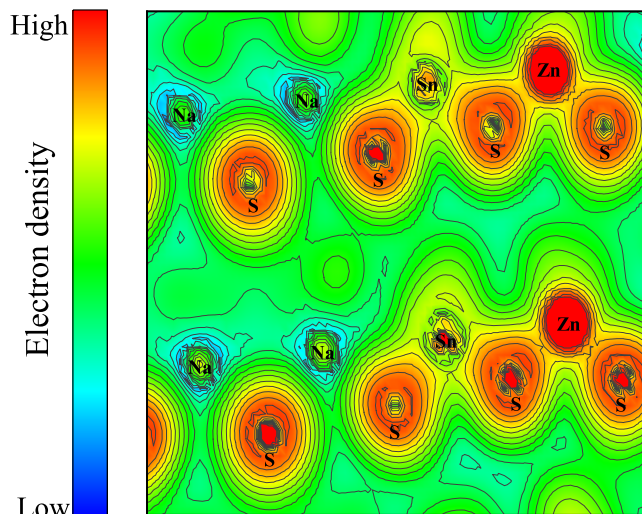


Fig. 10. Electronic charge densities of the $\text{Na}_2\text{ZnSnS}_4$ compound along the (1 0 2) plane.



therefore calculated and mapped the electronic charge density of NZTS compounds to achieve a good understanding of the electronic structure. Figure 9 shows the charge distributions along the main plane (1 0 2) containing Na, Zn, Sn, and S atoms. According to the charge density diagram shown in Fig. 10, it clearly appears that the density around the Na ions is almost zero, which is a sign that they have lost their electron in favor of S atoms. In other words, the Na–S bond is

ionic in character. Furthermore, a shared charge can be identified between S and Sn/Zn due to the hybridization between the orbitals; this leads to covalent bonding between the S atom and Zn on the one hand and Zn on the other. From the above analysis, the bonds of the NZTS compound are characterized by an ionic-covalent mixture.

3.5. Optical properties

The study of the optical properties of solids has been proven to be a powerful tool for understanding the electronic and atomic structure of these materials. Optical absorption is often used to experimentally determine the gap energy of semiconductors and insulators. This is done by interpolating the absorption spectrum data as a function of the energy of the photons. In addition, all the optical properties, namely the reflectivity, the absorption coefficient, the refractive index, and the energy-loss function, are deduced from the complex dielectric function $\varepsilon(\omega)$. The latter is itself determined from the joint DOSs. Linear optical properties are determined by the complex dielectric function as the three-dimensional tensor [53]:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega) \quad (24)$$

$\varepsilon(\omega)$ describes the optical response (polarization response of the system) to an external electromagnetic field with a small wave vector. The electromagnetic field leads to the transition between occupied and unoccupied states. The excitation spectra can be described as a joint DOS between the valence and conduction bands.

The imaginary part $\varepsilon_2(\omega)$ of the dielectric function is given by the following equation [54, 55]:

$$\varepsilon_2(\omega) = \frac{2e^2\pi}{\Omega\varepsilon_0} \sum_{K,V,C} \left| \langle \Psi_K^C | \hat{u} \times r | \Psi_K^V \rangle \right|^2 \delta(E_K^C - E_K^V - E) \quad (25)$$

where Ω is the unit cell volume, and Ψ_K^C and Ψ_K^V are the wave functions of the electron in the conduction and valence bands at the K point, respectively.

The real part $\varepsilon_1(\omega)$ of the complex dielectric function $\varepsilon(\omega)$ is calculated from the imaginary part $\varepsilon_2(\omega)$ by the Kramers-Kronig transformation [56]:

$$\varepsilon_1(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} P \int_0^\infty \frac{\omega' \varepsilon_2(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \quad (26)$$

The important optical functions such as reflectivity $R(\omega)$, absorption coefficient $\alpha(\omega)$, refractive index $n(\omega)$, and energy-loss function $L(\omega)$ are expressed as [53, 57]

$$R(\omega) = \frac{(n-1)^2 + \kappa^2}{(n+1)^2 + \kappa^2} = \left| \frac{\mu-1}{\mu+1} \right|^2 \quad (27)$$

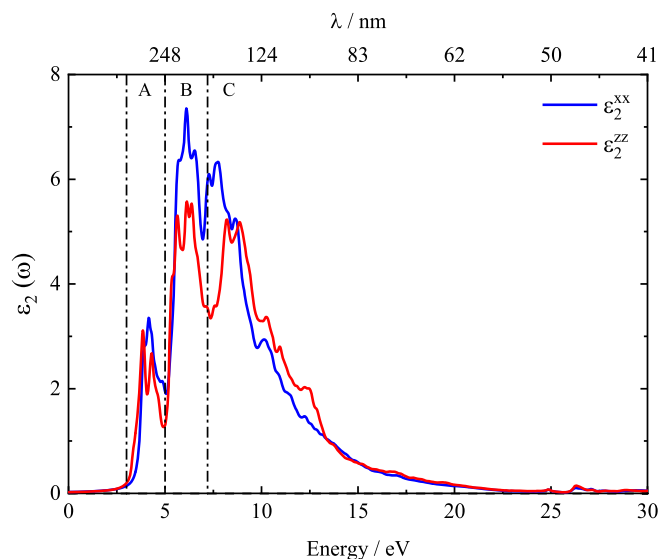
$$\alpha(\omega) = \sqrt{2}\omega \left[\sqrt{\varepsilon_1(\omega)^2 + \varepsilon_2(\omega)^2} - \varepsilon_1(\omega) \right]^{1/2} \quad (28)$$

$$n(\omega) = \left(\frac{1}{\sqrt{2}} \right) \left[\sqrt{\varepsilon_1(\omega)^2 + \varepsilon_2(\omega)^2} + \varepsilon_1(\omega) \right]^{1/2} \quad (29)$$

$$L(\omega) = \frac{\varepsilon_2(\omega)}{\varepsilon_1(\omega)^2 + \varepsilon_2(\omega)^2} \quad (30)$$

Note that due to the crystal symmetry, there are two components of the optical parameter tensors for the tetragonal

Fig. 11. The imaginary part of the dielectric function of $\text{Na}_2\text{ZnSnS}_4$.



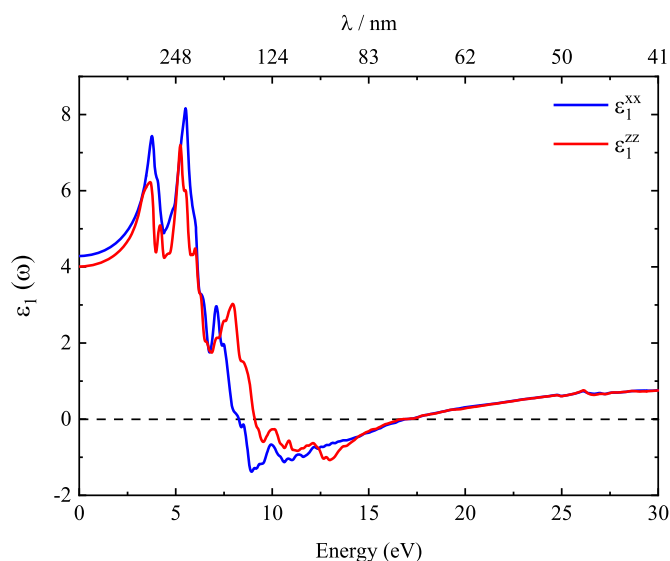
structures. The intra-band transition is not taken into consideration because it is specific only for metals. Also, we neglect the indirect inter-band transitions relating to phonon scattering by supposing that they give a small contribution to the dielectric functions.

3.5.1. Dielectric function

Figure 11 shows the evolution of the imaginary part of the complex dielectric function $\varepsilon(\omega)$ in the energy range of [0–30] eV. A global view of the representative curve of the imaginary dielectric constants of NZTS shows a clear anisotropy between the different components of the imaginary part of the dielectric constants. Our analysis of $\varepsilon_2(\omega)$ shows that the absorption threshold of the dielectric function occurs at an energy of 3.19 eV. This point representing the $\Gamma_V - \Gamma_C$ transition gives the threshold of direct optical transitions between the highest state of the VB to the lowest state of the CB, and is in good agreement with its respective fundamental energy gap.

The optical spectra $\varepsilon_2(\omega)$ of the NZTS compound exhibit three main peaks labeled A, B, and C, with several small peaks (humps) situated on the left and right sides. In addition, the peak maximums are found in the energy range of 4.0 and 8.0 eV and the highest peak position is situated at around 6.08 eV. The trend found in the imaginary dielectric function as a function of energy can be related to that observed in the DOS and the band structure by comparing the highest VB and the lowest CB for the compound. Thus, based on the DOS spectra, we can determine the origin of the different inter-band transitions that are responsible for the different observed peaks. Indeed, the fundamental absorption edge is mainly due to the electronic transitions between VB1 and CB1 orbitals [58]. The first region begins from weak en-

Fig. 12. The real part of the dielectric function of $\text{Na}_2\text{ZnSnS}_4$.



ergies up to approximately 5 eV. The absorption starts from the value of 3.19 eV and attains a maximum at 4.30 eV, corresponding to the peak A. This absorption is mainly due to the electronic transitions from VB1 states (Zn 3p–3d and S 3p) to CB1 states (Sn 5s and S 3s–3p). The peak B situated at 6 eV is attributed to the transition from VB1 states (Zn 3p–3d and S 3p) to CB2 states (Sn 5p, Zn 4s–3p, and Na 3s–2p). Finally, the region C presents two distinct peaks corresponding to $\varepsilon_2^{xx}(\omega)$ and $\varepsilon_2^{zz}(\omega)$ components of the dielectric constant situated at 7.7 and 8 eV, respectively. These peaks can be seen as the result of the transition from VB2 states (Zn 4s–3d, Sn 5p and S 3p) to CB1 states (Sn 5s and S 3s–3p) for the first peak and from VB3 states (Sn 5s and Zn 3d) to CB1 states (Sn 5s and S 3s–3p) for the second peak.

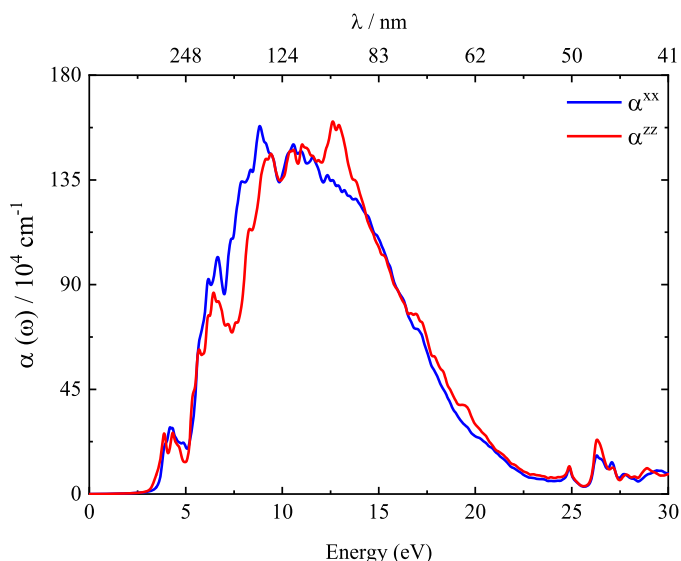
The real part of the dielectric function $\varepsilon_1(\omega)$ informs us of the dispersion of the light through the material. The $\varepsilon_1^{xx}(\omega)$ and $\varepsilon_1^{zz}(\omega)$ components of the dielectric constant $\varepsilon_1(\omega)$ can be obtained from the imaginary part of the dielectric function $\varepsilon_2(\omega)$ by the Kramers–Kronig transformation defined above. Figure 12 illustrates the calculated spectra of $\varepsilon_1^{xx}(\omega)$ and $\varepsilon_1^{zz}(\omega)$. The curve of $\varepsilon_1^{xx}(\omega)$ and $\varepsilon_1^{zz}(\omega)$ crosses the zero-energy line at (8.26, 16.91) and (9.08, 16.76) respectively. The frequency at which $\varepsilon_1(\omega)$ vanishes gives rise to the so-called plasma frequency. This should be confirmed later by the study of the energy-loss function $L(\omega)$.

These obtained curves show a remarkable dielectric polarization precisely up to 13 eV, which reflects the anisotropy of the crystal structure of the compound. The main peaks of $\varepsilon_1^{xx}(\omega)$ and $\varepsilon_1^{zz}(\omega)$ are situated at approximately 3.79–3.64, 5.48–5.18, and 7.12–7.12 eV, respectively. It should be noted that the quantity $\varepsilon_1(\omega)$ reflects the dispersion and that its passage to the zero value means the absence of the diffusion and therefore the absorption is maximum. This should be verified subsequently by the study of the absorption coefficient. The static dielectric constant $\varepsilon_1(\omega)$ is obtained as the limit of the real part of the dielectric function near zero energies. The static dielectric constants $\varepsilon_1^{xx}(0)$ and $\varepsilon_1^{zz}(0)$ are equal to 4.29

Table 6. Values of the static constants of the dielectric function (ε), anisotropy ($\delta\varepsilon$), refractive indices (n_0), birefringence ($\Delta n(0)$), and energy for which the dispersion is null ($E(n=1)$).

$\varepsilon_0^\perp$	$\varepsilon_0^\parallel$	$\delta\varepsilon$	$n_0^\perp$	$n_0^\parallel$	$\Delta n(0)$	$E^\perp$	$E^\parallel$
4.290	4.010	0.067	2.070	2.002	0.068	10.35	11.03

Fig. 13. The absorption coefficient of $\text{Na}_2\text{ZnSnS}_4$.



and 4.01 eV, respectively, leading to $\varepsilon(0) = 4.20$. This allows us to calculate the uniaxial anisotropy given by the following expression [59]:

$$\delta\varepsilon = \frac{\varepsilon_0^\perp - \varepsilon_0^\parallel}{\varepsilon(0)} \quad (31)$$

with $\varepsilon_0^\perp$ and $\varepsilon_0^\parallel$ being the static values of the perpendicular and parallel function dielectrics, respectively. For our compound, the obtained value is $\delta\varepsilon = 0.066$.

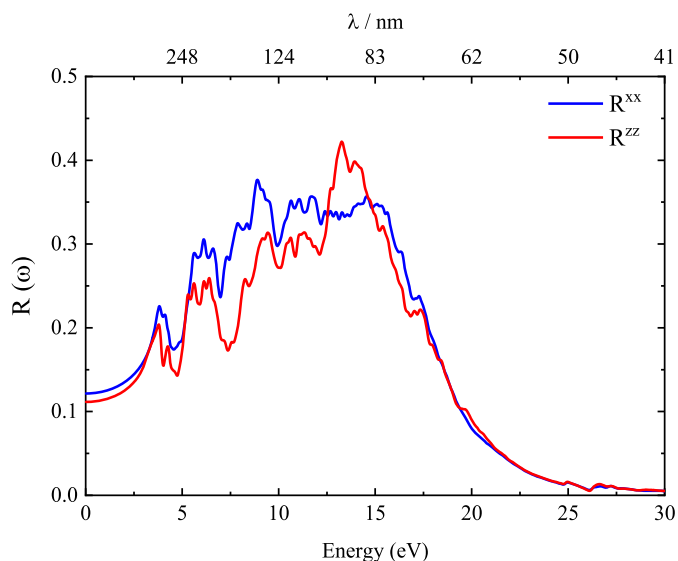
Table 6 summarizes the obtained results of the static constants of the dielectric function (ε), anisotropy ($\delta\varepsilon$), refractive indices (n_0), birefringence ($\Delta n(0)$), and energy for which the dispersion is null ($E(n=1)$) for NZTS. Note that the small energy gap gives a large value of $\varepsilon_1(0)$; this can be explained by Penn's model given by the expression [60]:

$$\varepsilon_1(0) \approx 1 + \left(\frac{\hbar\omega_p}{E_g} \right)^2 \quad (32)$$

Therefore, the gap can be easily determined by using the values of $\varepsilon_1(0)$ and the plasma energy $\hbar\omega_p$.

3.5.2. Absorption coefficient

The optical absorption coefficient $\alpha(\omega)$ is one of the most important evaluation criteria for optical properties. Figure 13 displays the energy-dependent absorption spectra calculated for the NZTS in each polarization direction up to 30 eV. For the two polarization directions, the absorption coefficient begins from the absorption threshold (3.14 eV) and then increases with the increase of the energy, reaching maximum

Fig. 14. The optical reflectivity spectra of $\text{Na}_2\text{ZnSnS}_4$.

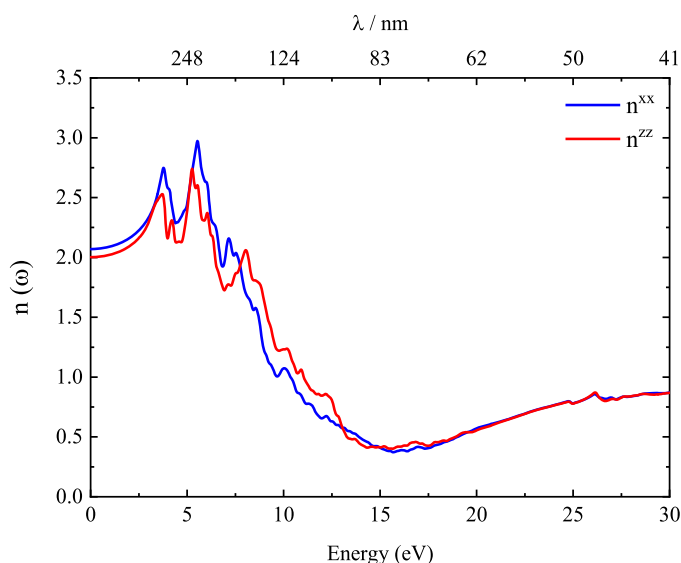
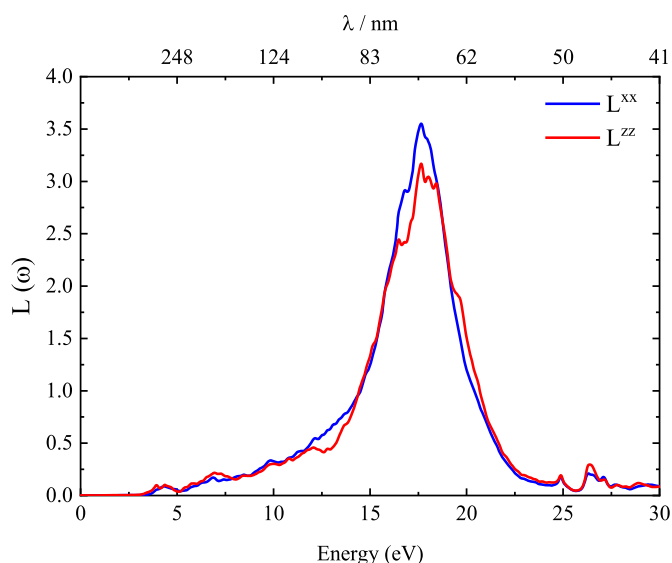
values in the energy range of 8–13 eV in the ultraviolet region, which means that this material is not transparent and thus can consequently serve as a possible shield for ultraviolet radiations. The maximum absorption is found at 8.78 and 12.56 eV for $\alpha^{xx}(\omega)$ and $\alpha^{zz}(\omega)$, respectively, which correspond to an abrupt decrease in $\varepsilon_2(\omega)$.

3.5.3. Reflectivity

The optical reflectivity $R(\omega)$ represents the ratio of the incident power to the reflected power. Figure 14 displays the energy-dependent reflectivity $R(\omega)$ for the NZTS compound along crystallographic directions up to 30 eV. In the energy range of [0, 8] eV, the reflectivity increases with energy, producing practically the same peaks present in the $\varepsilon_2(\omega)$ curve. In this energy interval, $\varepsilon_1(\omega)$ is positive. Between 8 and 15 eV, the reflectivity reaches a maximum value along each direction, while its corresponding $\varepsilon_1(\omega)$ is below zero, characterizing the metallic reflectivity. The maximum reflectivity is 43% at 13.21 eV. The zero-frequency reflectivity is found to be $R^{xx}(0) = 12\%$ and $R^{zz}(0) = 11\%$. Beyond 15 eV, the reflectivity decreases and vanishes at an energy of about 30 eV. Finally, the reflectivity $R(\omega)$ presents an anisotropic character as is clearly evident from the curve shape for the two polarization directions in Fig. 14.

3.5.4. Refractive index

Figure 15 displays the frequency-dependent refractive index $n(\omega)$ for the two polarization directions for NZTS in a spectral interval up to 30 eV. The refractive index presents a remarkable anisotropy and the two components n^{xx} and n^{zz} present similar trends with respect to the real dielectric constant $\varepsilon_1(\omega)$, with the same positions of the main peaks. It is seen that $n(\omega)$ increases with energy in the infrared and visible spectral regions. The maximum refractive index for $n^{xx}(2.98)$ and $n^{zz}(2.75)$ corresponds to 5.28 and 5.54 eV, respec-

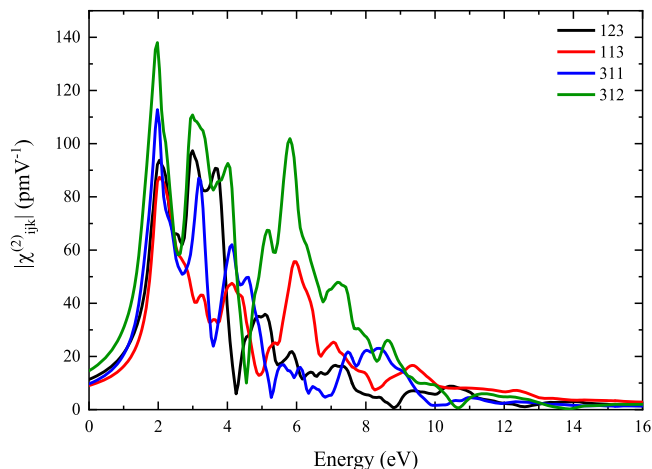
Fig. 15. The refractive index $n(\omega)$ of $\text{Na}_2\text{ZnSnS}_4$.**Fig. 16.** The energy-loss functions of $\text{Na}_2\text{ZnSnS}_4$.

tively. Beyond these peaks, $n(\omega)$ decreases considerably until its minimum value of 0.37 at 15.69 eV in the ultraviolet region. The calculated static refraction index value $n(0)$ and the energies for which the dispersion is zero ($n = 1$) are listed in Table 6. Note that the static value $\varepsilon_1(0)$ agrees with the relation $n(0) = \sqrt{\varepsilon_1(0)}$.

3.5.5. Energy-loss function

Another important optical parameter is the electron energy-loss function $L(\omega)$ that describes the energy-loss of electrons crossing a material, as depicted in Fig. 16. The sharp peak of $L(\omega)$ occurs at 18 eV corresponding to its plasma frequency ω_p for which $\varepsilon_2(\omega) < 1$ and the last root of $\varepsilon_1(\omega)$ ($\varepsilon_1(\omega) = 0$) [61]. ω_p constitutes a transition point where below ω_p the material behaves as a metal and above ω_p it acts as a dielec-

Fig. 17. Absolute values of the nonlinear susceptibilities $\chi_{ijk}^{(2)}$.



tric in agreement with the rapid decrease of the reflectivity $R(\omega)$ beyond ω_p .

3.5.6. Second-harmonic generation (SHG)

In the Kleinman symmetry conditions, the second-order polarizability tensor for the noncentrosymmetric NZTS compound of symmetry I-4 has four independent nonzero tensor elements; namely: $\chi_{123}^{(2)}$, $\chi_{113}^{(2)}$, $\chi_{311}^{(2)}$, and $\chi_{312}^{(2)}$ with 1, 2, and 3 are the polarization directions: 1 = x, 2 = y, and 3 = z [62]. It is well known that NLO properties are more sensitive to small changes in the band structure than the linear optical properties, in particular the calculated second-order NLO susceptibilities $\chi_{ijk}^{(2)}$, which are very sensitive to the energy gap [63]. However, the DFT calculations underestimate the energy gaps. Hence, we are led to use the scissors correction, which has a considerable effect on the magnitude and sign of $\chi_{ijk}^{(2)}$ [64]. Thus, any anisotropy in the nonlinear spectrum is enhanced compared to linear optical properties. This is due to the existence of both 2ω resonance in addition to the usual ω resonance in the second harmonic response $\chi_{ijk}^{(2)}$. Both the 2ω and ω resonances can be further separated into inter-band and intra-band contributions. Figure 17 displays the absolute values of the nonlinear susceptibilities. From this figure, we can see that our compound has a wide nonlinear response. In addition, we note that the $\chi_{312}^{(2)}$ component is the most dominant among the other components since it shows the largest values of $|\chi_{312}^{(2)}|$, which is equal to 138 pmV^{-1} .

To better understand the origin of the relative magnitude of the intra/inter-band contributions, we now consider the dependence of the imaginary part $\text{Im}\chi_{312}^{(2)}$ on the energy in the interval of [0–16] eV, as illustrated in Fig. 18. The structure in $\text{Im}\chi_{312}^{(2)}$ could be understood using the structure of $\varepsilon_2(\omega)$ [65]. Unlike linear optical spectra, the characteristics of SHG are very difficult to identify from the band structure due to the presence of the term 2ω in addition to the ω term. However, we can use the linear optics spectra to identify the different resonances involved in the SHG spectra [65]. As can be seen from Fig. 18, NLO properties are more sensitive to

Fig. 18. Calculated total $\text{Im}\chi_{312}^{(2)}$ spectrum along with the intra $(2\omega)/(\omega)$ - and inter $(2\omega)/(\omega)$ -band contributions.

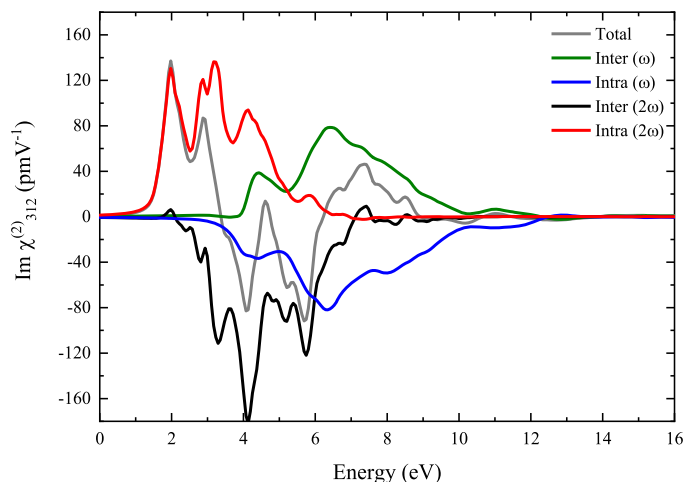


Table 7. The SHG components: d_{123} , d_{113} , d_{311} , d_{312} , and d_{eff} in pmV^{-1} below the static limit ($\omega = 0$).

d_{123}	d_{113}	d_{311}	d_{312}	d_{eff}
−5.35	4.30	4.56	−6.80	8.92

small changes in band structure than linear optical properties. Thus, all the anisotropy in the linear part of the optical properties is more pronounced in the nonlinear spectra. The total contribution of the second harmonic generation is zero below half of the gap. Note that the threshold for the 2ω parts occurs at half the energy of the threshold for the ω parts, which coincides with the fundamental band gap value. The first structure in $\text{Im}\chi_{312}^{(2)}$ between 1.6 and 4 eV is mainly formed from the 2ω resonance and originates from the region A of $\varepsilon_2(\omega)$. The second structure between 4 and 7 eV is associated with the interferences between the resonance terms ω and 2ω and is associated with the high structure in $\varepsilon_2(\omega)$ corresponding to the region B. The last structure is mainly due to the 2ω resonance and is associated with the region C of $\varepsilon_2(\omega)$.

To obtain an average of the four SHG components, d_{eff} was calculated. The value of d_{eff} can be approximated by the following expression [66]:

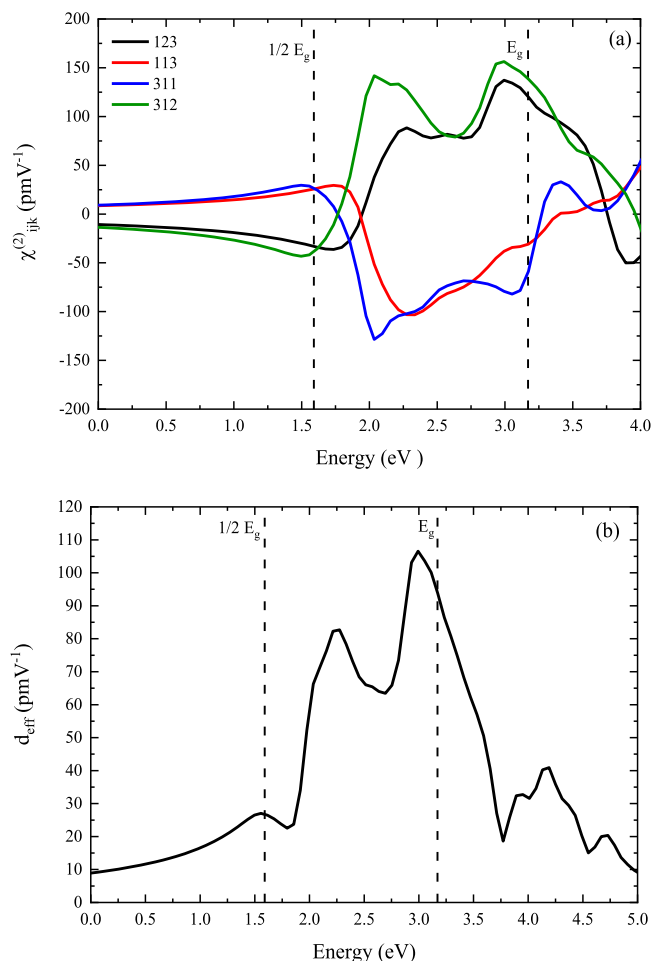
$$\langle (d_{\text{eff}})^2 \rangle = \frac{19}{105} \sum_i (d_{iii})^2 + \frac{13}{105} \sum_{i \neq j} d_{iii} d_{ijj} + \frac{44}{105} \sum_{i \neq j} (d_{ijj})^2 + \frac{13}{105} \sum_{ijk, \text{cyclic}} d_{iij} d_{jjk} + \frac{5}{7} (d_{ijk})^2 \quad (33)$$

with $d_{ijk} = (1/2) \chi_{ijk}^{(2)}$, where $\chi_{ijk}^{(2)}$ are represented in Fig. 18.

The static values of the four components and d_{eff} are summarized in Table 7. The largest tensor element for NZTS is found to be $d_{312} = -6.80 \text{ pmV}^{-1}$, and d_{eff} was determined to be 8.92 pmV^{-1} (Fig. 19), which is approximately two-thirds of the second-order susceptibility of the state-of-the-art infrared NLO compound AgGaS_2 ($d_{\text{eff}} = 13.7 \text{ pmV}^{-1}$) [67].

On the other hand, for the photon energy smaller than 1.6 eV, $\chi_{312}^{(2)}$ is real and lossless, indicating a purely disper-

Fig. 19. Calculated second-order nonlinear susceptibilities of $\text{Na}_2\text{ZnSnS}_4$: (a) $\chi_{ijk}^{(2)}$; (b) d_{eff} .

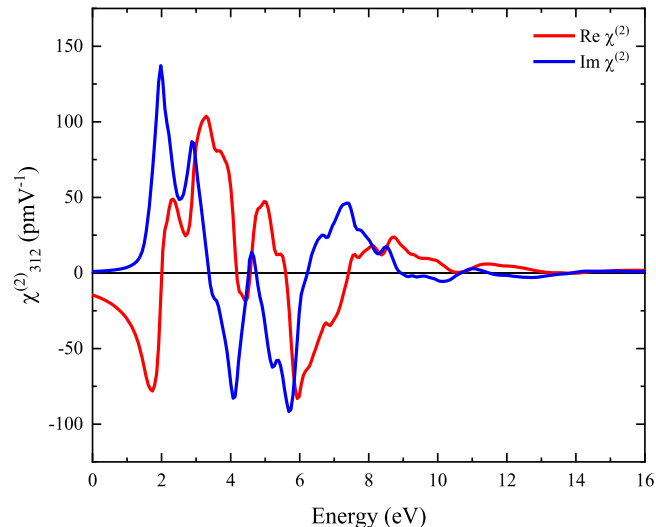


sive character of $\chi_{312}^{(2)}$ and consequently suggesting that NZTS has potential application in NLO devices. Recall that the absorptive (imaginary) part of $\chi_{312}^{(2)}$ is zero below half the band gap (i.e., 1.6 eV), while the real part of $\chi_{312}^{(2)}$ remains nonzero and negative, increasing steadily in magnitude until reaching a peak at the absorption edge of $\sim 1.6\text{--}1.7$ eV (Fig. 20). Between 2.0 and 4.1 eV, the real part of $\chi_{312}^{(2)}$ becomes positive and forms a broad double-peak profile. Beyond 4.1 eV, it becomes negative again and its magnitude gradually decreases as the photon energy further increases.

3.6. Thermodynamic properties

The determination of the thermodynamic properties of materials is very important to provide essential data for the optimization of the production processes of these materials and for their applications. These properties, such as thermal expansion coefficient (α), heat capacities C_V and C_P , isothermal and adiabatic bulk moduli B_T and B_S , Debye temperature Θ_D , Grüneisen parameter γ , and entropy S , were determined using the Debye's quasi-harmonic model implemented in the GIBBS2 code [25] in the temperature range of 0–900 K and under the influence of pressure from 0 to 30 GPa.

Fig. 20. Dispersion curve of the calculated real and imaginary parts of $\chi_{312}^{(2)}$.



When a system is brought to a temperature T , and undergoes a constant hydrostatic pressure P , the equilibrium state of the crystalline phase then corresponds to the minimization of the nonequilibrium Gibbs function $G^*(V, P, T)$ as follows [68]:

$$G^*(V, P, T) = E(V) + PV + A_{\text{vib}}[\Theta_D(V), T] \quad (34)$$

where $E(V)$ represents the total energy for different primitive cell volumes V , PV is the hydrostatic constant, $\Theta_D(V)$ is the Debye temperature, and A_{vib} is the Helmholtz free vibrational energy that can be written using the Debye model of the phonon DOSs as [69, 70]

$$A_{\text{vib}}(\Theta_D(V), T) = nk_B T \left[\frac{9\Theta_D}{8T} + 3 \ln(1 - e^{-(\Theta_D/T)}) - D\left(\frac{\Theta_D}{T}\right) \right] \quad (35)$$

where n is the number of atoms per formula unit, k_B is Boltzmann's constant, and $D(\Theta_D/T)$ represents the Debye integral given by

$$D\left(\frac{\Theta_D}{T}\right) = 3 \left(\frac{T}{\Theta_D}\right)^3 \int_0^{\Theta_D/T} \frac{x^3}{e^x - 1} dx \quad (36)$$

The Debye temperature Θ_D is expressed as [26]

$$\Theta_D = \frac{\hbar}{k_B} \left[\frac{3n}{4\pi V} \right]^{1/3} v_m \quad (37)$$

where $\hbar$ is the reduced Planck's constant and v_m is the average sound velocity that can be determined using the following equation [26]:

$$v_m = \left[\frac{1}{3} \left(\frac{2}{v_t^3} + \frac{1}{v_l^3} \right) \right]^{-1/3} \quad (38)$$

where v_t and v_l are the transverse and longitudinal sound velocities, respectively, given by [71]

$$v_t = \sqrt{\frac{G}{\rho}} \quad (39)$$

$$v_l = \sqrt{\frac{3B + 4G}{3\rho}} \quad (40)$$

where ρ is the mass density and B and G are the bulk modulus and shear modulus, respectively, which can be evaluated from the calculated elastic constants.

When equilibrium is reached for a given P and T , the thermal properties are also calculated from standard thermodynamic relationships. Thermodynamic quantities such as entropy (S) and specific heat C_V (at constant volume) and C_P (at constant pressure) are calculated in the quasi-harmonic model by the following equations [72]:

$$C_V = \left(\frac{\partial G}{\partial V} \right)_V = 3nk_B \left[4D \left(\frac{\Theta_D}{T} \right) - \frac{3\Theta_D/T}{e^{-(\Theta_D/T)} - 1} \right] \quad (41)$$

$$S = nk_B \left[4D \left(\frac{\Theta_D}{T} \right) - 3 \ln \left(1 - e^{-(\Theta_D/T)} \right) \right] \quad (42)$$

The Grüneisen parameter γ depends only on the volume; however, the derivation must be done for each equilibrium volume at each temperature and pressure. It is calculated according to the relation [73]

$$\gamma = - \frac{d \ln \Theta_D(V)}{d \ln V} \quad (43)$$

Once γ is known, thermal expansion coefficient α , heat capacity at constant pressure (C_P), and adiabatic bulk modulus (B_S) can be determined as follows [73]:

$$\alpha = \frac{\gamma C_V}{B_T V} \quad (44)$$

$$C_P = C_V (1 + \gamma \alpha T) \quad (45)$$

$$B_S = B_T (1 + \gamma \alpha T) \quad (46)$$

where B_T is the isothermal bulk modulus defined as [74]

$$B_T = -V \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T \quad (47)$$

All these properties are studied in the temperature range from 0 to 900 K and under the effect of pressure in the 0–30 GPa range.

3.6.1. Lattice volume

The variation in the volume as a function of the temperature at different pressures for the NZTS is shown in Fig. 21. We notice that the volume increases slightly with the increase of the temperature. We also note that increasing pressure reduces the effect of temperature on volume.

3.6.2. Bulk modulus

The bulk modulus B (GPa) is a property that allows the measurement of the energy required to produce a given strain. Figure 22 presents the variation in the compressibility modulus as a function of temperature for 0, 10, 20, and 30 GPa. The bulk modulus decreases slightly with increasing temperature. It increases with pressure at a given temperature. This

Fig. 21. The relationship between lattice volume and temperature at different pressures for $\text{Na}_2\text{ZnSnS}_4$.

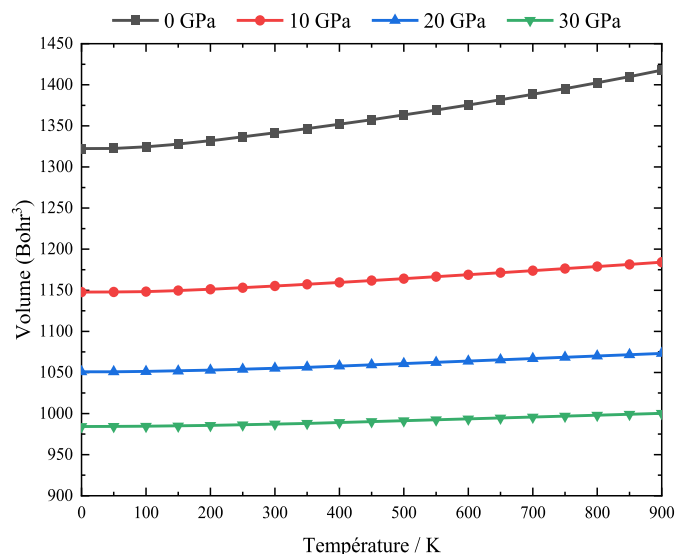
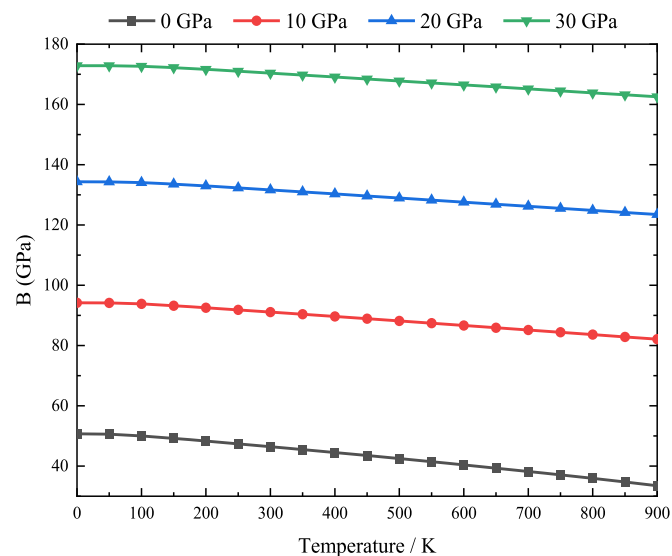


Fig. 22. The relationship between bulk modulus and temperature at different pressures for $\text{Na}_2\text{ZnSnS}_4$.



is due to the inverse effect of temperature and pressure on the cell volume where temperature can cause expansion and pressure can delete this effect.

3.6.3. Debye temperature

The Debye temperature Θ_D (K) is an important fundamental parameter related to many physical properties of solids, such as specific heat and melting temperature. The Debye temperature is a typical parameter of each material which qualitatively corresponds to the characteristic temperature at which the higher energy phonons will begin to be excited. Moreover, at temperatures below the Debye temperature, we take into account harmonic and quantum effects in the examination of thermodynamic properties, but at temperatures

Fig. 23. Variation in the Debye temperature as a function of temperature at different pressures for $\text{Na}_2\text{ZnSnS}_4$.

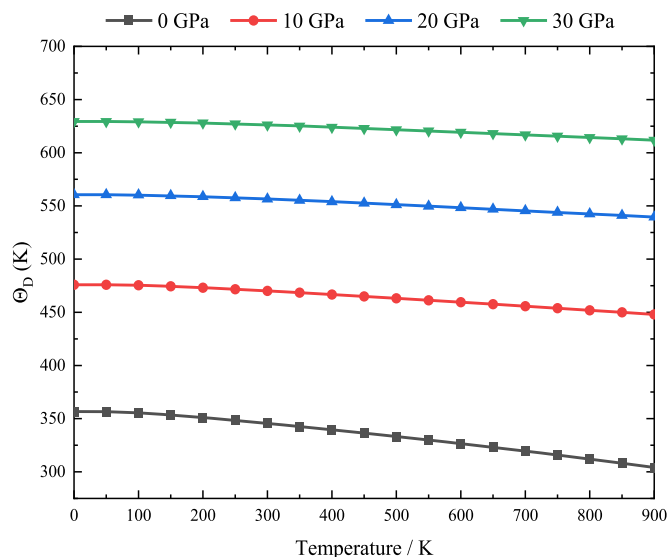
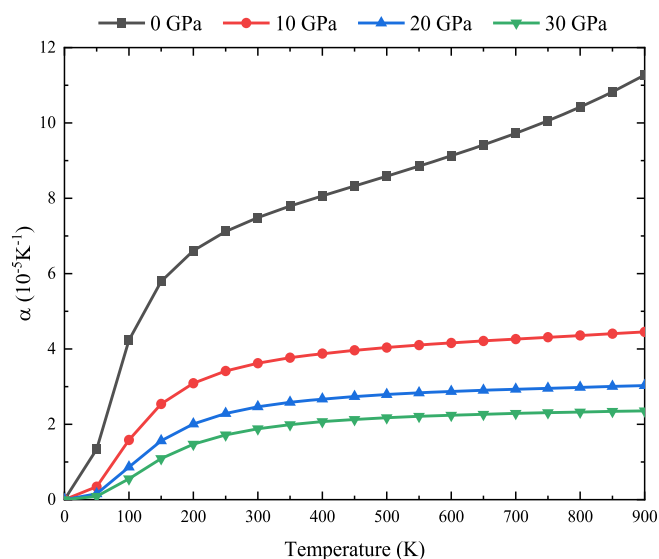


Fig. 24. The thermal expansion α versus temperature at different pressures for $\text{Na}_2\text{ZnSnS}_4$.



above Θ_D (K), anharmonic effects appear while quantum effects are neglected [74]. In addition, the Debye temperature can be used to estimate the hardness of solids, also known as the Debye hardness [75]. Figure 23 shows the variation of the Debye temperature as a function of the temperature at different pressures. It is clearly seen that the Debye temperature increases with the pressure at a given temperature and shows a slight, nearly linear decrease with the temperature at a given pressure. The reason for this opposite effect is that there is a direct relationship between the Debye temperature and bulk modulus and any change in bulk modulus affects that of the Debye temperature. The change in temperature does not have a significant effect on Θ_D (K), unlike pressure. At room temperature and $P = 0$ GPa, the Debye temperature

Fig. 25. The heat capacity C_V versus temperature T at different pressures for $\text{Na}_2\text{ZnSnS}_4$.

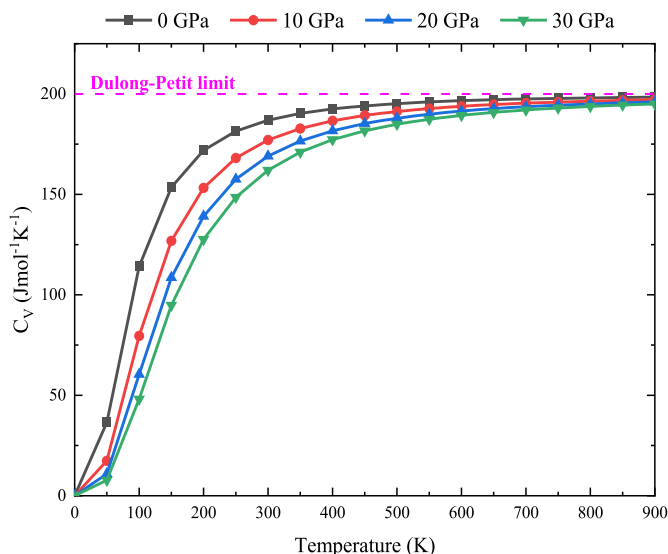
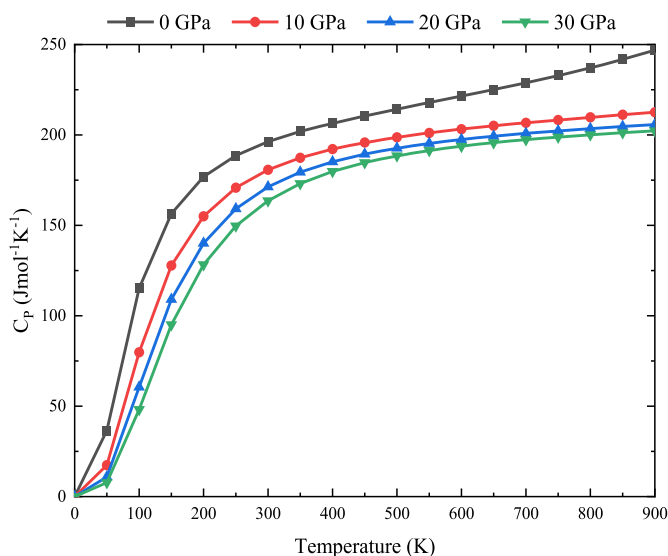


Fig. 26. The heat capacity C_P versus temperature T at different pressures for $\text{Na}_2\text{ZnSnS}_4$.



exhibits a higher value of 345.53 K, which allows us to classify our compound as a hard material [76].

3.6.4. Thermal expansion

Thermal expansion is the tendency of matter to change volume in response to a change in temperature. The variation in the coefficient of thermal expansion α as a function of temperature at different pressures for NZTS is illustrated in Fig. 24. Below 200 K, the thermal expansion $\alpha(T)$ increases sharply and then gradually tends toward a linear increase above this temperature for a given pressure. In addition, it is noted that this trend is slowed down at higher pressures where $\alpha(T)$ becomes almost constant above 200 K at 30 GPa.

Table 8. Thermal parameters at 0 and 300 K and for two pressures 0 and 30 GPa: thermal expansion coefficient α (10^{-5} K^{-1}), volume-constant heat capacity C_V ($\text{Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$) and pressure-constant heat capacity C_P ($\text{Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$), isothermal and adiabatic bulk moduli B_T (GPa) and B_S (GPa), respectively, Debye temperature Θ_D (K), Grüneisen parameter γ , and entropy S ($\text{Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$).

T	P	α	C_V	C_P	B_T	B_S	Θ_D	γ	S
0	0	0	0	0	50.70	50.70	356.68	2.19	0
	30	0	0	0	172.86	172.86	629.36	1.74	0
300	0	7.95	188.38	198.38	46.44	48.43	345.53	2.23	244.33
	30	1.88	162.04	162.62	170.40	172.07	626.17	1.74	139.41

3.6.5. Heat capacities

The volume-constant heat capacity C_V of a material is another important thermodynamic parameter that not only gives an overview of essential vibratory properties of solids but also is required for many applications. Figure 25 shows the variation in C_V as a function of temperature at different pressures. We note that for low temperatures (up to 200 K), C_V is proportional to T^3 according to the following relationship of the Debye model [77]:

$$C_V = \frac{12\pi^4}{5} N k_B \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^3 = aT^3 \quad (48)$$

with $N = nN_A$, where n is the number of atoms in the chemical formula, N_A is Avogadro's number, and k_B is Boltzmann's constant. Beyond 200 K, C_V slowly increases until reaching the Dulong–Petit limit ($199 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$), which is common to all solids at high temperatures. We note that C_V decreases with increasing the pressure.

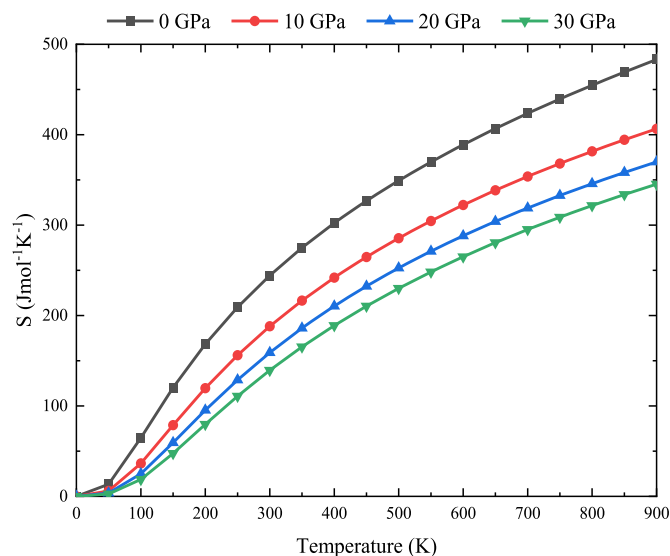
The variation in the pressure-constant heat capacity C_P as a function of the temperature at different pressures is illustrated in Fig. 26. At low temperatures, C_P has the same behavior as C_V . However, for high temperatures, C_P displays a different trend from that of C_V insofar as it does not tend toward a constant value but it continues to increase.

3.6.6. Entropy

The dispersion of energy and matter is described by the entropy S . On a microscopic scale, entropy can be defined as a measure of the disorder of a system. The variation of the entropy with respect to the temperature up to 900 K at different pressures is plotted in Fig. 27. We observe that S increases strongly with increasing temperature and decreases with increasing pressure. The increase in the entropy can be explained by the increase in vibrational energy as the temperature increases. Also, it is clear that at higher temperatures, entropy becomes more sensitive to changes in pressure. In addition, this monotonous behavior confirms our results concerning the melting temperature found by the elastic property study.

Finally, we give in Table 8 a selection of the thermal properties predicted for NZTS at 0 and 300 K temperatures for pressures up to 30 GPa.

Fig. 27. Variation of the entropy as a function of temperature at different pressures.



4. Conclusion

We have performed an ab initio study of the structural, dynamical, elastic, electronic, optical, and thermodynamic properties of the NZTS compound in the KS structure by using the FP-LAPW method within GGA-WC and TB-mBJ approximations. The optimized equilibrium lattice parameters such as lattice parameters (a , c) are in reasonable agreement with the available experimental values. The material is found to be dynamically and mechanically stable, and ductile, and presents considerable elastic anisotropy. The calculated band structure and DOS show that this compound is a semiconductor with a wide direct band gap (Γ – Γ) of about 3.18 eV that is closer to the experimental one. On the other hand, the calculated charge density diagram shows that NZTS is characterized by an ionic-covalent mixture bonding. Linear optical properties such as the complex dielectric function, the reflectivity, the absorption coefficient, the refractive index, and the energy-loss function are also calculated and analyzed. These quantities exhibit optical anisotropies in the polarization directions (1 0 0) and (0 0 1). For the NLO properties, the total complex susceptibility of all nonzero components of $\chi_{ijk}^{(2)}(\omega)$ is calculated and it was found that

$\chi_{312}^{(2)}(\omega)$ is the predominant component. The value of $|\chi_{312}^{(2)}|$ has been found to be 138 pmV^{-1} . On the basis of the obtained results, the wide band gap and the presence of polarizable M–S (M = Na, Zn, and Sn) bonds in NZTS make this material to have a high LDT. In addition, and due the high transparency of this material in the infrared region, our material can be a promising candidate for IR NLO applications. Based on the quasi-harmonic model, the dependence of the Debye temperature, bulk modulus, entropy, and heat capacities on temperature at different pressure values up to 30 GPa is obtained and discussed. It is found that the bulk modulus increases with increasing pressure and decreases with increasing temperature.

Finally, our study may be considered as theoretical prediction for the elastic, dynamical, electronic, optical, and thermodynamic properties, since these properties have not been explored, neither theoretically nor experimentally.

Article information

History dates

Received: 25 January 2022

Accepted: 22 May 2022

Accepted manuscript online: 13 June 2022

Version of record online: 14 September 2022

Copyright

© 2022 The Author(s). Permission for reuse (free in most cases) can be obtained from [creativecommons.org](https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/).

Author information

Author ORCIDs

Zoheir Akil <https://orcid.org/0000-0001-8787-527X>

Friha Khelfaoui <https://orcid.org/0000-0002-7700-0928>

References

- H. Boutaleb, F. Khelfaoui, K. Amara, M. Hamlat, and Z. Akil. Phase Transitions, **93**, 217 (2020). doi:10.1080/01411594.2019.1709121.
- O. Volnianska and P. Boguslawski. J. Phys. Condens. Matter, **22**, 073202 (2010). doi:10.1088/0953-8984/22/7/073202.
- R. Besse, F.P. Sabino, and J.L.F. Da Silva. Phys. Rev. B, **93**, 165205 (2016). doi:10.1103/PhysRevB.93.165205.
- L. Weston and C. Stampfl. Phys. Rev. Mater. **2**, 85407 (2018). doi:10.1103/PhysRevMaterials.2.085407.
- A. Nagoya, R. Asahi, R. Wahl, and G. Kresse. Phys. Rev. B, **81**, 113202 (2010). doi:10.1103/PhysRevB.81.113202.
- S.P. Ramkumar, A. Miglio, M.J. van Setten, D. Waroquiers, G. Hautier, and G.-M. Rignanese. Phys. Rev. Mater. **2**, 085403 (2018). doi:10.1103/PhysRevMaterials.2.085403.
- S. Chen, J.-H. Yang, X.-G. Gong, A. Walsh, and S.-H. Wei. Phys. Rev. B, **81**, 245204 (2010). doi:10.1103/PhysRevB.81.245204.
- J. He, Y. Guo, W. Huang, X. Zhang, J. Yao, T. Zhai, and F. Huang. Inorg. Chem. **57**, 9918 (2018). doi:10.1021/acs.inorgchem.8b01025.
- H. Guo, C. Ma, K. Zhang, X. Jia, Y. Li, N. Yuan, and J. Ding. Sol. Energy Mater. Sol. Cells, **178**, 146 (2018). doi:10.1016/j.solmat.2018.01.022.
- S. Berman, G. Sai Gautam, and E.A. Carter. ACS Sustainable Chem. Eng. **7**, 5792 (2019). doi:10.1021/acssuschemeng.8b05348.
- G. Bousselmi, N. Khemiri, A. Benali, M.P.F. Graca, R.F. Santos, B.F.O. Costa, and M. Kanzari. J. Mater. Sci. Mater. Electron. **31**, 18858 (2020). doi:10.1007/s10854-020-04424-1.
- P. Blaha, K. Schwarz, P. Sorantin, and S.B. Trickey. Comput. Phys. Commun. **59**, 399 (1990). doi:10.1016/0010-4655(90)90187-6.
- P. Blaha, K. Schwarz, F. Tran, R. Laskowski, G.K.H. Madsen, and L.D. Marks. J. Chem. Phys. **152**, 74101 (2020). doi:10.1063/1.5143061.
- K. Dewhurst, S. Sharma, L. Nordstrom, F. Ciccio, F. Bultmark, H. Gross, et al. The Elk code. <http://elk.sourceforge.net>. 2016.
- Z. Wu and R.E. Cohen. Phys. Rev. B, **73**, 235116 (2006). doi:10.1103/PhysRevB.73.235116.
- F. Tran, R. Laskowski, P. Blaha, and K. Schwarz. Phys. Rev. B, **75**, 115131 (2007). doi:10.1103/PhysRevB.75.115131.
- H.A.A. Khan, S. Ullah, G. Rehman, S. Khan, and I. Ahmad. J. Phys. Chem. Solids, **148**, 109737 (2021). doi:10.1016/j.jpcs.2020.109737.
- S.A. Khandy and J.-D. Chai. J. Appl. Phys. **127**, 165102 (2020). doi:10.1063/1.5139072.
- S.A. Khandy and J.-D. Chai. J. Phys. Chem. Solids, **154**, 110098 (2021). doi:10.1016/j.jpcs.2021.110098.
- F. Tran and P. Blaha. Phys. Rev. Lett. **102**, 226401 (2009). doi:10.1103/PhysRevLett.102.226401.
- J. Heyd, G.E. Scuseria, and M. Ernzerhof. J. Chem. Phys. **118**, 8207 (2003). doi:10.1063/1.1564060.
- J. Sun, A. Ruzsinszky, and J.P. Perdew. Phys. Rev. Lett. **115**, 36402 (2015). doi:10.1103/PhysRevLett.115.036402.
- M.A.L. Marques, M.J.T. Oliveira, and T. Burnus. Comput. Phys. Commun. **183**, 2272 (2012). doi:10.1016/j.cpc.2012.05.007.
- P. Giannozzi, S. Baroni, N. Bonini, M. Calandra, R. Car, C. Cavazzoni, et al. J. Phys. Condens. Matter, **21**, 395502 (2009). doi:10.1088/0953-8984/21/39/395502.
- A. Otero-de-la-Roza, D. Abbasi-Pérez, and V. Luaña. Comput. Phys. Commun. **182**, 2232 (2011). doi:10.1016/j.cpc.2011.05.009.
- S.A. Dar, V. Srivastava, U.K. Sakalle, S. Ahmad Khandy, and D.C. Gupta. J. Supercond. Nov. Magn. **31**, 141 (2018). doi:10.1007/s10948-017-4181-7.
- D. Liu, D. Han, M. Huang, X. Zhang, T. Zhang, C. Dai, and S. Chen. Chinese Phys. B, **27**, 18806 (2018). doi:10.1088/1674-1056/27/1/018806.
- S. Chen, X.G. Gong, A. Walsh, and S.-H. Wei. Appl. Phys. Lett. **94**, 041903 (2009). doi:10.1063/1.3074499.
- S. Chen, X.G. Gong, A. Walsh, and S.H. Wei. Phys. Rev. B, **79**, 165211 (2009). doi:10.1103/PhysRevB.79.165211.
- S. Chen, A. Walsh, Y. Luo, J.-H. Yang, X.G. Gong, and S.-H. Wei. Phys. Rev. B, **82**, 195203 (2010). doi:10.1103/PhysRevB.82.195203.
- Z.-H. Cai, P. Narang, H.A. Atwater, S. Chen, C.-G. Duan, Z.-Q. Zhu, and J.-H. Chu. Chem. Mater. **27**, 7757 (2015). doi:10.1021/acs.chemmater.5b03536.
- F.-J. Fan, L. Wu, and S.-H. Yu. Energy Environ. Sci. **7**, 190 (2014). doi:10.1039/C3EE41437J.
- A. Walsh, S. Chen, S.H. Wei, and X.G. Gong. Adv. Energy Mater. **2**, 400 (2012). doi:10.1002/aenm.201100630.
- F. Birch. Phys. Rev. **71**, 809 (1947). doi:10.1103/PhysRev.71.809.
- F.D. Murnaghan. Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A. **30**, 244 (1944). doi:10.1073/pnas.30.9.244.
- Z. Alahmed and H. Fu. Phys. Rev. B, **76**, 224101 (2007). doi:10.1103/PhysRevB.76.224101.
- P. Sarker, M.M. Al-Jassim, and M.N. Huda. J. Appl. Phys. **117**, 35702 (2015). doi:10.1063/1.4906065.
- J.F. Nye. Physical properties of crystals: their representation by tensors and matrices. Oxford University Press, Oxford. 1985.
- F. Mouhat and F.-X. Coudert. Phys. Rev. B, **90**, 224104 (2014). doi:10.1103/PhysRevB.90.224104.
- S. Wu, S.S. Naghavi, G.H. Fecher, and C. Felser. J. Mod. Phys. **09**, 775 (2018). doi:10.4236/jmp.2018.94050.
- P. Ravindran, L. Fast, P.A. Korzhavyi, B. Johansson, J. Wills, and O. Eriksson. J. Appl. Phys. **84**, 4891 (1998). doi:10.1063/1.368733.
- S.I. Ranganathan and M. Ostoja-Starzewski. Phys. Rev. Lett. **101**, 055504 (2008). doi:10.1103/PhysRevLett.101.055504.
- W. Voigt. Lehrbuch der kristallphysik. Teubner, Leipzig. 1928.
- A. Reuss. Z. Angew. Math. Mech. **9**, 49 (1929). doi:10.1002/zamm.19290090104.
- R. Hill. Proc. Phys. Soc. Sect. A, **65**, 349 (1952). doi:10.1088/0370-1298/65/5/307.

46. C. Shu, J. Long, S. Li, and W. Yang. *J. Supercond. Nov. Magn.* **28**, 3235 (2015). doi:[10.1007/s10948-015-3186-3](https://doi.org/10.1007/s10948-015-3186-3).
47. I.R. Shein. *Phys. B Condens. Matter*, **406**, 3525 (2011). doi:[10.1016/j.physb.2011.04.046](https://doi.org/10.1016/j.physb.2011.04.046).
48. M.U. Salma and M.A. Rahman. *Int. J. Mod. Phys. B*, **32**, 1850357 (2018). doi:[10.1142/S0217979218503575](https://doi.org/10.1142/S0217979218503575).
49. H.M. Ledbetter. *J. Phys. Chem. Solids*, **34**, 721 (1973). doi:[10.1016/S0022-3697\(73\)80179-9](https://doi.org/10.1016/S0022-3697(73)80179-9).
50. H.M. Ledbetter. *Z. Naturforsch. A*, **31**, 1539 (1976). doi:[10.1515/zna-1976-1214](https://doi.org/10.1515/zna-1976-1214).
51. S.A. Khandy and J.-D. Chai. *J. Alloys Compd.* **850**, 156615 (2021). doi:[10.1016/j.jallcom.2020.156615](https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.156615).
52. S.F. Pugh. *London, Edinburgh, Dublin Philos. Mag. J. Sci.* **45**, 823 (1954). doi:[10.1080/14786440808520496](https://doi.org/10.1080/14786440808520496).
53. F. Wooten. *Optical properties of solids*. Academic Press, California. 2013.
54. R. Saniz, L.-H. Ye, T. Shishidou, and A.J. Freeman. *Phys. Rev. B*, **74**, 014209 (2006). doi:[10.1103/PhysRevB.74.014209](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.74.014209).
55. Q.-J. Liu, Z.-T. Liu, L.-P. Feng, and H. Tian. *Solid State Sci.* **12**, 1748 (2010). doi:[10.1016/j.solidstatesciences.2010.07.025](https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2010.07.025).
56. B. Holm, R. Ahuja, Y. Yourdshahyan, B. Johansson, and B.I. Lundqvist. *Phys. Rev. B*, **59**, 12777 (1999). doi:[10.1103/PhysRevB.59.12777](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.59.12777).
57. Z.M. Issam, T. Meftah, H. Imene, and K. Amar. *Proc. 5th Int. Renew. Energies Conf*, **28**, 30–35. IPCO Tunisia 2017.
58. S.A. Khandy, S.G. Vaid, I. Islam, A.K. Hafiz, and J.-D. Chai. *J. Alloys Compd.* **867**, 158966 (2021). doi:[10.1016/j.jallcom.2021.158966](https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.158966).
59. Y. Le Page and P. Saxe. *Phys. Rev. B*, **63**, 174103 (2001). doi:[10.1103/PhysRevB.63.174103](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.63.174103).
60. N.M. Ravindra, S. Auluck, and V.K. Srivastava. *Phys. Status Solidi*, **93**, K155 (1979). doi:[10.1002/pssb.2220930257](https://doi.org/10.1002/pssb.2220930257).
61. C. Li, Z. Wang, and C. Wang. *Phys. B Condens. Matter*, **406**, 2028 (2011). doi:[10.1016/j.physb.2011.03.013](https://doi.org/10.1016/j.physb.2011.03.013).
62. B.R. Masters and R.W. Boyd. *J. Biomed. Opt.* **14**, 29902 (2009). doi:[10.1117/1.3077566](https://doi.org/10.1117/1.3077566).
63. Y. Yu, B. Zhao, S. Zhu, T. Gao, H. Hou, and Z. He. *J. Solid State Chem.* **185**, 264 (2012). doi:[10.1016/j.jssc.2011.10.014](https://doi.org/10.1016/j.jssc.2011.10.014).
64. T. Ouahrani, A.H. Reshak, R. Khenata, B. Amrani, M. Mebrouki, A. Otero-de-la-Roza, and V. Luaña. *J. Solid State Chem.* **183**, 46 (2010). doi:[10.1016/j.jssc.2009.09.034](https://doi.org/10.1016/j.jssc.2009.09.034).
65. S. Sharma and C. Ambrosch-Draxl. *Phys. Scr.* **2004**, 128 (2004). doi:[10.1238/Physica.Topical.109a00128](https://doi.org/10.1238/Physica.Topical.109a00128).
66. P. Jafarzadeh, L.T. Menezes, M. Cui, A. Assoud, W. Zhang, P.S. Halasyamani, and H. Kleinke. *Inorg. Chem.* **58**, 11656 (2019). doi:[10.1021/acs.inorgchem.9b01608](https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.9b01608).
67. M. Pal. *International Conference on Material Science and Material Engineering*, DEStech Publications, Inc. Lancaster Pennsylvania U.S.A 2014.
68. M.A. Blanco, E. Francisco, and V. Luana. *Comput. Phys. Commun.* **158**, 57 (2004). doi:[10.1016/j.comphy.2003.12.001](https://doi.org/10.1016/j.comphy.2003.12.001).
69. M.A. Blanco, A.M. Pendás, E. Francisco, J.M. Recio, and R. Franco. *J. Mol. Struct. Theochem.* **368**, 245 (1996). doi:[10.1016/S0166-1280\(96\)90571-0](https://doi.org/10.1016/S0166-1280(96)90571-0).
70. M. Flórez, J.M. Recio, E. Francisco, M.A. Blanco, and A.M. Pendás. *Phys. Rev. B*, **66**, 144112 (2002). doi:[10.1103/PhysRevB.66.144112](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.66.144112).
71. S.A. Khandy. *Sci. Rep.* **11**, 1 (2021). doi:[10.1038/s41598-021-00314-6](https://doi.org/10.1038/s41598-021-00314-6).
72. K.D. Jayan and V. Sebastian. *Mater. Today Commun.* **28**, 102650 (2021). doi:[10.1016/j.mtcomm.2021.102650](https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2021.102650).
73. S.A. Khandy and J.-D. Chai. *J. Magn. Magn. Mater.* **487**, 165289 (2019). doi:[10.1016/j.jmmm.2019.165289](https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2019.165289).
74. M.H. Sahafi and M. Mahdavi. *Bull. Mater. Sci.* **44**, 1 (2021).
75. N. Arikan, G. DikiCi Yildiz, Y.G. Yildiz, and A. İyigör. *J. Electron. Mater.* **49**, 3052 (2020). doi:[10.1007/s11664-020-08029-6](https://doi.org/10.1007/s11664-020-08029-6).
76. S. Aouimer, M. Ameri, D. Bensaid, N. E. Moulay, A.Z. Bouyakoub, and F.Z. Boufadi. *Acta Phys. Pol. A*, **136**, 127–134, (2019). doi:[10.12693/APhysPolA.136.127](https://doi.org/10.12693/APhysPolA.136.127).
77. C.A. Kennedy, M.A. White, A.P. Wilkinson, and T. Varga. *Phys. Rev. B*, **75**, 224302 (2007). doi:[10.1103/PhysRevB.75.224302](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.75.224302).