

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

République Algérienne Démocratique et Populaire

و البحث العلميوزارة التعليم العالي

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université MUSTAPHA Stambouli

Mascara



جامعة مصطفى أسطمبولي

معسكر

Faculté des Science Exacte

Département de Physique

THESE de DOCTORAT de 3^{ème} cycle

Spécialité : Physique

Option : Matériaux pour les énergies nouvelles

*Etude théorique des propriétés physique des composés de
type ARE_2S_4*

Présentée par : Batouche Mohammed

Le :13/06/2019

Devant le jury :

<i>Président</i>	<i>Mr. Rabah Khenata</i>	<i>Professeur</i>	<i>Université M. S. de Mascara</i>
<i>Examineur</i>	<i>Mr.Elkeurti Mohammed</i>	<i>Professeur</i>	<i>Université M.T de Saida</i>
<i>Examineur</i>	<i>Mr. Amara Kadda</i>	<i>MCA</i>	<i>Université M.T de Saida</i>
<i>Co- Encadreur</i>	<i>Mr. Seddik Taieb</i>	<i>MCA</i>	<i>Université M. S. de Mascara</i>
<i>Encadreur</i>	<i>Mr. Belfedal Abdelkader</i>	<i>Professeur</i>	<i>Université M. S. de Mascara</i>

Année Universitaire : 2018-2019

Résumé

Ce travail présente une contribution à l'étude des propriétés structurales, optoélectroniques et thermoélectriques des matériaux de type XRE_2S_4 en utilisant la méthode de premier principe FP-APW+lo.

En premier temps nous nous sommes intéressés tout particulièrement à deux composés $CdSc_2S_4$ et CdY_2S_4 où nous avons constaté que ces deux matériaux sont des semi-conducteurs avec une bande interdite directe d'environ 1.86 eV et 2.18 eV, respectivement. Sous l'effet de la pression externe allant jusqu'à 20 GPa, les deux composés présentent une diminution linéaire des énergies de gap par rapport à la pression. En plus, les spectres optiques calculés suggèrent que les composés $CdRE_2S_4$ ($RE = Sc, Y$) sont transparents et expriment une forte absorption dans la plage d'énergie entre la lumière visible et les régions extrêmes UV. Par conséquent, ces propriétés optoélectroniques font ces matériaux des bons candidats pour les dispositifs optoélectroniques. Pour ailleurs, les propriétés thermoélectriques calculées indiquent que les composés $CdSc_2S_4$ et CdY_2S_4 présentent des propriétés thermoélectriques intéressantes.

Dans la deuxième partie de ce travail, nous avons abouti à une compréhension détaillée des propriétés physique des composés XLa_2S_4 ($X = Ba; Ca$). De cette étude nous avons constaté que ces composés sont de semi-conducteurs avec un gap direct d'environ 2.63 eV et 2.80 eV respectivement. D'après le calcul des propriétés optiques, nous avons conclu que les matériaux $BaLa_2S_4$ et $CaLa_2S_4$ sont transparent dans la région IR et présentent une forte absorption dans la région UV. Ces résultats optoélectronique de XLa_2S_4 ($X = Ba; Ca$) permettent d'expliquer leurs applications dans le domaine des matériaux infrarouges. De plus, nous avons trouvé que ces composés sont des matériaux ductiles et possèdent certain degré d'anisotropie. D'autre part et d'après les calculs thermoélectriques, nous avons constaté que $BaLa_2S_4$ et $CaLa_2S_4$ sont des matériaux thermoélectriques prometteurs avec un coefficient de Seebeck et une conductivité électrique élevés, mais leurs valeurs de mérite sont limitées par leur grande conductivité thermique.

Mots-clés:

FP-APW+lo; propriétés structurales; propriétés électroniques; propriétés optiques; propriétés thermoélectriques.

Abstract

This work presents a contribution to the study of the structural, optoelectronic and thermoelectric properties of XRE_2S_4 type structure, using FP-APW + lo method.

Firstly, we particularly interested by $CdSc_2S_4$ and CdY_2S_4 compounds, where we have found that both materials are semiconductors with a direct band gap of about 1.86 eV and 2.18 eV, respectively. Under the external pressure effect up to 20 GPa, both compounds have a linear decrease in energies gap versus pressure. In addition, the calculation of optical spectra suggest that $CdRE_2S_4$ compounds ($RE = Sc, Y$) are transparent in the IR region and exhibit a strong absorption in the energy range between visible light and extreme UV region. Therefore, these optoelectronic properties make these materials good candidates for optoelectronic devices. Moreover, the calculated thermoelectric properties obtained indicate that the compounds $CdSc_2S_4$ and CdY_2S_4 have interesting thermoelectric properties.

In the second part of this work, we present the detail of the physical properties of XLa_2S_4 compounds ($X = Ba, Ca$). From this study we found that these compounds are semiconductors behavior with a direct band gap of about 2.63 eV and 2.80 eV respectively. Based on the calculation of the optical properties, we concluded that the $BaLa_2S_4$ and $CaLa_2S_4$ are transparent in the IR region and have a high absorption in the UV region. These optoelectronic results of XLa_2S_4 ($X = Ba, Ca$) give us possibility to explain their applications in the field of infrared materials. Moreover, we have found that these compounds are ductile materials and possess a degree of anisotropy. On the other hand, and according to thermoelectric calculations, we have found that $BaLa_2S_4$ and $CaLa_2S_4$ are promising thermoelectric materials with a high Seebeck coefficient and electrical conductivity, but their factor of merit values are limited by their high thermal conductivity.

Keywords:

FP-APW + lo; structural properties; electronic properties; optical properties; thermoelectric properties.

Remerciements

Une thèse, bien entendu, c'est un travail de longue soufflé, un défi que l'on se donne à soi-même. Mais c'est surtout une formidable histoire de relations, de rencontres et d'amitié avec des personnes passionnées dans leurs projets et dans leurs spécialités. Cette période de doctorat aura été probablement l'un des plus beaux chapitres de ma vie.

*J'aimerais tout d'abord remercier **Mr. BELFEDAL Abdelkader**, Professeur à U. Mascara pour avoir dirigé mes travaux de recherche. Je le remercie également pour la confiance qu'il m'a témoignée tout au long de ces années de thèse et pour tous ses conseils et remarques constructives. Son contact a d'ailleurs été très enrichissant tant au niveau humain qu'au niveau scientifique pour mon travail. Il peut être assuré de mon sincère respect et de ma profonde gratitude.*

*J'adresse aussi de chaleureux remerciements à mon co-encadrant de thèse **Mr. SEDDIK Taieb**, Maître de conférences à U. Mascara, pour son attention au quotidien sur mes travaux de recherche, pour ses conseils avisés et son écoute qui ont été prépondérants pour la bonne réussite de ce travail. Son enthousiasme et sa confiance ont été des éléments moteurs pour moi. J'ai apprécié le fait que notre relation durant mes années de recherche ait rapidement laissé la place à une relation entre chercheurs, très bénéfique pour notre travail*

*Je remercie **Mr. KHENATA Rabah**, Professeur à U. de Mascara et directeur du laboratoire LPQ3M de l'Universités de Mascara pour avoir accepté de m'accueillir dans son laboratoire et de m'avoir honoré de présider le jury*

Grâce à tous ces professeurs, j'ai pu réaliser mes travaux de recherche de doctorat dans des meilleurs et excellentes conditions.

*J'exprime toute ma profonde reconnaissance aux membres du jury : **Professeur ELKEURTI Mohammed**, et **Docteur AMARA Kadda**, de l'Université de Dr. Moulay Tahar de Saida, qui m'ont fait l'honneur d'accepter de juger mon travail.*

*Mes vives remerciements vont également aux **Dr. O. MERABIHA**, **Dr. D. E. SI MOHAMMED**, **Dr. S. Messekine**, **Dr. A. Djied**, **Dr. K. Bidai**, **Mr. T. Belfarh**, **Mr. A. Tabeti** et mes camarades du laboratoire (LPQ3M) pour les encouragements, les conseils qu'ils m'ont prodigués durant ce travail. Je voudrais remercier aussi mes chères **amies Mr. A. EL goutni** et **Mr. M. Hichour***

Sommaire

*Sur le plan personnel, je remercie chaleureusement **Ma mère** qui m'a entouré d'amour, d'affection, n'a jamais cessé de m'accompagner et qui fait tout pour ma réussite, et **Mon père** qui m'a aidé à devenir ce que je suis aujourd'hui, que dieu les garde et les protège*

*En fin, je remercie ma fiancée **REMASSI FATIMA** pour sa grande patience, ses encouragements et sa confiance en elle, ainsi que pour son soutien moral et ses conseils tout au long de mon travail.*

Afin de ne pas oublier personne, je remercie tous ceux et celles qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de cette thèse.

∞ BATOUCHE Mohammed ∞

<i>Introduction générale</i>	01
<i>Références</i>	03

Chapitre I : Généralité sur les composés ARE_2S_4

<i>I.1 Introduction</i>	07
<i>I.2 Différentes structures de ARE_2S_4</i>	07
<i>I.2.1 Structure spinelle</i>	07
<i>I.2.2 Structure Th_3P_4</i>	08
<i>I.2.3 Structure MnY_2S_4</i>	09
<i>I.2.4. Structure d'Olivine</i>	09
<i>I.2.5. Structure $CaFe_2S_4$</i>	10
<i>I.3 Propriétés physiques</i>	11
<i>I.4 Les applications</i>	14
<i>I.5 Conclusion</i>	14
<i>Références</i>	15

Chapitre II : Méthodes de calcul

<i>II.1 Introduction</i>	22
<i>II.2. Equation de Schrödinger</i>	23
<i>II.2.1 Approximation des électrons libres (Hartree)</i>	24
<i>II.2.2 Fondements de la DFT</i>	26

<i>II.2.3 Equations de Kohn et Sham</i>	27
<i>II.2.4 Résolution de l'énergie d'échange et de corrélation :</i>	28
<i>II.2.4.1 L'approximation de la densité locale (LDA)</i>	28
<i>II.2.4.2 L'Approximation du Gradient Généralisé (GGA)</i>	28
<i>II.2.4.3 Potentiel de Becke et Johnson modifié (mBJ)</i>	29
<i>II.2.5 Méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW):</i>	31
<i>II.2.6 La méthode de l'onde plane augmentée (APW)</i>	31
<i>II.2.7 La méthode linéaire des ondes planes augmentées (Linearized Augmented Plane Waves ou LAPW)</i>	34
<i>II.2.8 Rôles des énergies de linéarisation (E_l)</i>	34
<i>II.2.9 Méthode linéaire des ondes planes augmentées avec orbitales locales (Local Orbitals ou LAPW+LO)</i>	35
<i>II.2.10 Méthode APW + lo</i>	35
<i>II.2.11 La méthode FP-LAPW</i>	36
<i>II.3 Wien2k</i>	37
<i>II.4 Conclusion</i>	39
<i>Référence</i>	41

Chapitre III : Etude des propriétés structurales, optoélectroniques et thermoélectriques de $CdRE_2S_4$ ($RE = Sc, Y$)

<i>III.1 Introduction</i>	45
<i>III.2 Détails de calcul</i>	45
<i>III.3 Propriétés structurales</i>	46
<i>III.4 Propriétés électroniques</i>	49
<i>III.4.1 Structures des bandes</i>	49
<i>III.4.2 Densité d'état</i>	51
<i>III.5. Propriétés optiques</i>	52
<i>III.6 Propriétés thermoélectriques</i>	56
<i>III.7 Conclusion</i>	61
<i>Références</i>	63

Chapitre IV : Etude des propriétés structurales, élastiques optoélectroniques et thermoélectriques de XLa_2S_4 ($X = Ba, Ca$)

<i>IV.1 Introduction</i>	65
<i>IV.2 Détails de calcul</i>	65
<i>IV.3 Propriétés structurales</i>	66
<i>IV.4 Propriétés élastiques</i>	67

<i>IV.5 Propriétés électroniques</i>	72
<i>IV.5.1 Structures des bandes</i>	72
<i>IV.5.2 Densité d'état</i>	74
<i>IV.6. Propriétés optiques</i>	75
<i>IV.7 Propriétés thermoélectriques</i>	80
<i>IV.8 Conclusion</i>	85
<i>Références</i>	86
<i>Conclusion générale</i>	88

Liste des figures

Figure I.1 : Maille élémentaire de la structure spinelle montrant un cation Tétraédrique avec ses douze proches-voisins de cations tétraédriques	8
Figure I.2 : Structure de Th_3P_4 pour ARE_2S_4	8
Figure I.3 : Structures cristallines des composés MnY_2S_4 .	9
Figure I.4 : Structure de l'olivine, du composé ARE_2S_4 .	10
Figure I.5 : Exemple pour ARE_2S_4 ($BaLu_2Ch_4$) Vue de la sphère de coordination des cations Ba^{2+} (gauche) $(Lu1)^{3+}$ (milieu) et $(Lu2)^{3+}$ (droite) dans la structure cristalline $BaLu_2Ch_4$ ($Ch = S$).	11
Figure II.1. : Potentiel «Muffin-Tin»	32
Figure II.2 : La structure du programme Wien2k	38
Figure III.1 : Variation de l'énergie totale en fonction du volume pour les composés $CdRE_2S_4$ ($RE=Sc, Y$).	46
Figure III.2 : Variation de la constante de réseau a , énergie de gap le paramètre interne u , le module de compression B et sa dérivée B' pour les composés CdS_2RE_4 ($RE=Sc, Y$)	48
Figure III.3 : Structures des bandes pour les composés $CdRE_2S_4$ ($RE=Sc, Y$) par l'approximation WC-GGA.	50
Figure III.4 : Structures des bandes des $CdSc_2S_4$ avec l'approximation TB-mBJ à différentes pressions.	50
Figure III.5 : Structures des bandes de CdY_2S_4 avec l'approximation TB-mBJ à différentes pressions.	51

Figure III.6 : La densité d'états totale (TDOS) et partielle (PDOS) des composés $CdSc_2S_4$ et CdY_2S_4	52
Figure III.7 : Constante optique calculée à différentes pressions de $CdRE_2S_4$ ($RE=Sc, Y$).	54
Figure III.8 : La conductivité électrique σ , le coefficient de Seebeck (S), la conductivité thermique électronique κ_e et le facteur de puissance $PF = S^2\sigma$ en fonction du potentiel chimique μ à différentes températures pour $CdSc_2S_4$ sous différentes pressions.	57
Figure III.9 : La conductivité électrique σ , le coefficient de Seebeck (S), la conductivité thermique électronique κ_e et le facteur de puissance $PF = S^2\sigma$ en fonction du potentiel chimique μ à différentes températures pour CdY_2S_4 sous différentes pressions.	58
Figure III.10 : La valeur électronique de facteur de mérite ZT des composés $CdSc_2S_4$ et CdY_2S_4 en tant que fonctions du potentiel chimique à différentes températures et pressions.	60
Figure IV.1 : (a) Structure cristalline, (b) l'empilement d'octaèdres et (c) la disposition des atomes dans les octaèdres XS_8 et LaS_8 des composés $BaLa_2S_4$ et $CaLa_2S_4$.	66
Figure IV.2 : Variation de l'énergie totale en fonction du volume obtenu en utilisant la GGA-WC pour les composés $BaLa_2S_4$ et $CaLa_2S_4$.	69
Figure IV.3 : Représentations de surface courbes tridimensionnelles (3D) du module Young pour $BaLa_2S_4$ et $CaLa_2S_4$.	70
Figure IV.4 : Représentations des projections du module de Young dans trois plans différents pour $BaLa_2S_4$ et $CaLa_2S_4$.	71
Figure IV.5 : La structure de bande de $BaLa_2S_4$ (a) et $CaLa_2S_4$ (b)	73
Figure IV.6 : Densité d'états totale et la densité d'états partielle pour XLa_2S_4 ($X=Ba, Ca$)	74
Figure IV.7 : Dépendance de la fonction diélectrique complexe $\epsilon(\omega)$ (a, b) et du coefficient d'absorption $\alpha(\omega)$ (c, d) de XLa_2S_4 ($X = Ba, Ca$) en énergie des photons.	76

<p>Figure IV.8: Variation de l'indice de réfraction $n(\omega)$ (a, b) et du coefficient d'extinction $k(\omega)$ (c, d) de XLa_2S_4 ($X = Ba; Ca$) en fonction de l'énergie des photons.</p>	78
<p>Figure IV.9: Dépendance du spectre de perte d'énergie électronique $L(\omega)$ (a, b) et de la réflectivité optique $R(\omega)$ (c, d) de XLa_2S_4 ($X = Ba, Ca$) sur l'énergie des photons.</p>	79
<p>Figure IV.10 : Le coefficient Seebeck (S) en fonction du potentiel chimique μ pour XLa_2S_4 ($X = Ba, Ca$) sous différentes températures</p>	80
<p>Figure IV.10 : Puissance thermique S, conductivité électrique (en $\Omega^{-1}m^{-1}s^{-1}$) et conductivité thermique électronique (en W / mKs) en fonction du temps de relaxation et du facteur de puissance en fonction de la concentration en porteurs de charges des trous</p>	83
<p>Figure IV.11 : Paramètres thermoélectriques en fonction de la température pour le XLa_2S_4 : conductivité électrique σ, coefficient Seebeck S, conductivité thermique κ, et facteur de mérite ZT</p>	84

Liste des tableaux

Tableau I.1 : Les energie du gap E_g pour certains composés de formule ARE_2S_4	11
Tableau III.1: Le paramètre du réseau a , le paramètre interne u , le module de compressibilité B et sa dérivée B' des composés $CdRE_2S_4$ ($RE=Sc, Y$).	47
Tableau VI.1 : Constantes de réseau optimisées de XLa_2S_4 ($X = Ba; Ca$) en comparaison avec les données disponibles.	68
Tableau IV.2 : Valeurs calculées (en GPa) des constantes élastiques C_{ij} , valeurs moyennes du module de compression (B), du module de cisaillement (G), de Young module (E) et rapport de Poisson de cristaux XLa_2S_4 ($X = Ba; Ca$) avec l'approximation de Hill.	69
Tableau IV.3: Energie de gap E_g (eV) calculée pour les composes XLa_2S_4 ($X=Ba, Ca$) comparé aux résultats expérimentales.	74
Tableau IV.4 : Constantes optiques calculées pour les composés XLa_2S_4 ($X = Ba, Ca$)	77

Introduction Générale

Dans le monde scientifique moderne, la recherche multidisciplinaire est un domaine en croissance constante. La combinaison des méthodes physiques et chimiques, appelée science des matériaux, est une nouvelle tâche pour les chimistes à l'état solide. Pour répondre aux besoins pour une variété de demandes, de nouveaux matériaux doivent être développés. Ainsi, non seulement la détermination structurale, mais aussi les propriétés magnétiques, optiques, électroniques et thermoélectriques des nouveaux matériaux doivent être étudiées.

Les terres rares chalcogénures depuis longtemps ont été étudiées en raison de leurs propriétés physiques intéressantes telles que la supraconductivité, les valences mixtes, les fortes corrélations électroniques, les propriétés magnétiques, optiques ou thermoélectriques. Ces propriétés dépendent de la stœchiométrie des composés qui ont des propriétés réfractaires et une stabilité élevée jusqu'à une haute température [1-2]. Parmi cette famille, les composés ARE_2S_4 qui ont été réalisés au début des années 70, leurs propriétés ont attiré beaucoup d'attention. Les études de photoluminescence ont révélé des informations détaillées sur la nature du matériau (bande interdite). Sur le plan théorique, les calculs se sont concentrés sur la structure de bande, les propriétés mécaniques et thermoélectriques de $CdRE_2S_4$ ($RE = Dy-Lu$) et $CaLa_2S_4$ [3-25]. Les composés ARE_2S_4 sont des matériaux importants en raison de leur aptitude aux applications optiques non linéaires dans le domaine de l'infrarouge (IR), telles que fenêtres, lentilles, composants optiques pour équipements laser, caméras thermiques, systèmes de vision nocturne, systèmes de guidage de missiles [26-29] car ils possèdent un coefficient d'absorption optique non linéaire élevé par rapport à d'autres composés semi-conducteurs connus ZnS , $ZnSe$, $GaAs$, CuO , Cu_2O [30-36], et AB_mC_n ($A = Cu, Ag, Zn, Cd, \dots$; $B = Al, Ga, In, La, \dots$ et $C = S, Se, Te$), C_3N_4 ...etc [37-44]. Bien que certaines études expérimentales et théoriques soient achevées sur la famille ARE_2S_4 , il reste toujours des composés parmi lesquels jusqu'à aujourd'hui ne sont pas étudiés ni expérimentalement ni théoriquement. Pour cette raison, nous avons choisi de faire une étude théorique sur les composés $CdRE_2S_4$ et XLa_2S_4 en utilisant le calcul de premier principe.

Au cours des dernières années, en raison de l'amélioration des technologies computationnelles, il a été prouvé que les calculs de premier principe sont des méthodes solides et utiles pour prédire les propriétés cristallines, optoélectroniques, magnétiques...etc.

des matériaux avant leur synthèse [45, 46]. Parmi ces méthodes, la méthode des ondes plane augmentées plus l'orbital local (FP-APW+lo) basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est largement utilisé pour la compréhension microscopique de l'état fondamentale des matériaux. Cette méthode a permis d'aller plus loin et de guider la conception de l'ingénierie moléculaire pour des nouveaux cristaux avec des nouvelles structures et propriétés [47-54].

Dans ce contexte, le présent travail a pour objective d'aboutir à une meilleure compréhension des propriétés structurales, optoélectroniques, mécaniques et thermoélectriques des matériaux CdRE_2S_4 ($\text{RE} = \text{Sc}, \text{Y}$) et XLa_2S_4 ($\text{X} = \text{Ba}, \text{Ca}$), afin de fournir des données de référence pour les expérimentateurs et en plus de découvrir leurs potentiel applications technologiques. Pour cela, nous avons utilisé la méthode FP-APW basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT. Ce manuscrit de thèse est organisé en quatre chapitres :

- **Le premier chapitre** présente quelques généralités sur **les composés ARE_2S_4** ,
- **Dans le deuxième chapitre** nous présenterons brièvement un aperçu de la théorie de la fonctionnelle de la densité qui nous a servi pour étudier les propriétés des matériaux choisie.
- **Le troisième chapitre** présente les résultats de calcul de l'effet de pression sur les propriétés structurales optoélectroniques et thermoélectriques de CdRE_2S_4 ($\text{RE} = \text{Sc}, \text{Y}$).
- **Le quatrième chapitre** sera consacré à l'étude systématique des propriétés structurales, électroniques optique et thermoélectriques des composées XLa_2S_4 ($\text{X} = \text{Ba}, \text{Ca}$).

Références

- [1] R. M. Bozorth, F. Holtzberg, S. Methfessel, Phys. Rev. Lett. 14 (1965) 952
- [2] T. Amano, B. J. Beaudry, K. A. Gschneider Jr, J. Appl. Phys. 59 (1986) 3437
- [3] R. W. Cahn, P. Haasen, E. J. Kramer,–Materials Science and Technology-vol. 3B, Ed. VCH (1994).
- [4] Yim, W. M., Fan, A. K., Stolko, E. J.: J. Electrochem. Soc. 120 (1973) 441.
- [5] Agaev, A. B., Rustamov, P. G., Aliev, O. M., Azadaliev, R. A.: Inorg. Mater. 25 (1989) 250-254.
- [6] Fujii, H.; Okamoto, T. J. Phys. Soc. Jpn. (1972), 32, 1432.
- [7] K. L. Lewis, J. A. Savage, K. J. Marsh and A. P. C. Jones, *ibid.* 400 (1983) 21.
- [8] I. Hatraf, O. Merabiha, T. Seddik, H. Baltach, R. Khenata, R. Ahmed, S. Ayaz Khan, A. Bouhemadou, S. Azam, S. Binomran. J. Bull. Mater. Sci. 40 (2017) 1105-1110
- [9] D. Roy, Spie Proc. 297 (1981) 24
- [10] K. J. Saunders, T. Y. Wong, R. L. Gentilman, Proc. Spie 505 (1984) 31.
- [11] P. J. Walker and R. C. C. Ward, Mater. Res. Bull. 19 (1984) 717.
- [12] S. M. Lugev, N. V. Lugev, V. V. Sokolov and YU. N. Malovitsk, Inorg. Mater. 21 (1985) 762.
- [13] F. K. Volynets, G. N. Dronova, N. V. Veksina and I. A. Mironov, *ibid.* 13 (1977) 432.
- [14] E. M. Loginova, A. A. Grizik, N. M. Ponomarev and A. A. Elissev, *ibid.* 11 (1975) 644.
- [15] J. Flahaut, L. Domange and M. Patrie, Bull. Soc. Chim. (1962) 2048.
- [16] J. F. Nakahara, M. J. Tshetter and B. J. Beaudry, T. Takeshita and K. A. Gschneider Jr. in "*Sixth International Conference on Thermoelectric Energy Conversion*", The University of Texas at Arlington, edited by K. R. Rao, 12-14 March (University of Texas, Arlington, 1986) p. 35.
- [17] K. Ikeda, T. Furuyama, A. Maeda, K. A. Gschneider Jr, and B. J. Beaudry, J. Phys. Soc. Jpn 55 (1986) 2473.
- [18] K. Ikeda, K. A. Gschneider Jr, B. J. Beaudry and U. Atzmony, Phys. Rev. B 25 (1982) 4604.
- [19] K. Ikeda, K. A. Gschneider, Jr, B. J. Beaudry and T. Ito, *ibid.* Phys. Rev. B 25 (1982) 4618.
- [20] T. Takeshita, K. A. Gschneider Jr and B. J. Beaudry, in "*Proceedings of the 5th International Conference on Thermoelectric Energy Conversion*", The University of Texas, Arlington. Edited by K. R. Rao, 14-16 March, 1984. (The University of Texas, Arlington, (1984) p. 144.

- [21] K. A. Gschneidner Jr, B. J. Beaudry, T. Takeshita and S. S.Eucker, S. M. A. Taher, J. C. HO and J. B. Gruber, *Phys. Rev. B* 24 (1981) 7187.
- [22] J.C. Ho, S. M. A. Taher, G. B. King, J. B. Gruber, B. J. Beaudry and K. A. Gschneidner Jr, *J. de Phys.* 39 (1978) C6-840.
- [23] J.F. Nakahara, B. J. Beaudry, K. A. Gschneidner Jr and T. Takeshita, *Mater. Res. Soc. Proc.* 97 (1987) 379.
- [24] J.F. Nakahara, T. Takeshita, M. J. Takeshita, B. J. Beaudry and K. A. Gschneidner Jr, *J. Appl. Phys.* 63 (1988) 2331.
- [25] Idem, in "*The First European Conference on Thermoelectrics*", Edited by D. M. Rowe (Peter Peregrinus, London, 1988) Ch. 14, p. 161.
- [26] J. Koenig, *Thermal and Mechanical Properties of Calcium Lanthanum Sulfide*, Arlington, Virginia 22217 (1985).
- [27] R.L. Gentilman, M.B. Dekosky, T.Y. Wong, R.W. Tustison, M.E. Hills, *Infrared Opt. Mater.* IV 929 (1988) 57–65.
- [28] W.B. White, D. Chess, C.A. Chess, J.V. Biggers, *Emerg. Opt. Mater.* 297 (1982) 38–44.
- [29] D.L. Chess, C.A. Chess, J.A. Marks, W.B. White, *J. Ceram. Process. Res.* 11 (4) (2010) 465–470.
- [30] Y.H. Kim, S.Y. Lee, W. Song, M. Meng, R. Wood, P. Mascher, D.H. Ryu, W.Y. Kim, , *Opt. Lett.* 37 (2012) 5235–5237.
- [31] W.R. Chen, C.J. Huang, *Technol. Lett.* 16 (2004) 1259–1261.
- [32] G. Feng, C. Yang, S. Zhou, *NanoLett.* 13 (2013) 272–275.
- [33] T.K. Lin, S.J. Chang, Y.K. Su, Y.Z. Chiou, C.K. Wang, S.P. Chang, C.M. Chang, J.J. Tang, B.R. Huang, *Mater. Sci. Eng. B* 119 (2005) 202–205.
- [34] J.E. Williams, R.P. Camata, V.V. Fedorov, S.B. Mirov, *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.* 91 (2008) 333–335.
- [35] S. J. Chang, W. R. Chen, Y. K. Su, R. C. Tu, W. H. Lan, and H. Chang, *Electron. Lett* , 35,15(1999) 1280–1281.
- [36] W. R. Chen, S. J. Chang, Y. K. Su, W. H. Lan, A. C. H. Lin, and H. Chang, *Jpn. J. Appl. Phys.* 39 (2000) 3308–3313 .
- [37] M. Caglar, F. Yakuphanoglu, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 42 (2009) 045102.
- [38] T. Maruyama, *Solar Energy Mater. Solar Cells* 56 (1998) 85.
- [39] R.K. Gupta, K. Ghosh, P.K. Kahol, *Physica E* 41 (2009) 876
- [40] K. K. Banger, J. Cowen and A. F. Hepp, *Chem. Mater.*, 13 (2001) 3827
- [41] L. Zhu and W.C. Oh, *J. Korean Ceram. Soc.*, 52 (2015) 173–179.

- [42] O. Y. Khyzhun, M. Piasecki, I. V. Kityk, I. Luzhnyi, A. O. Fedorchuk, P. M. Fochuk, S. I. Levkovets, M. V. Karpets and O. V. Parasyuk, *J. Solid State Chem.*, 242 (2016) 193–198.
- [43] X. C.Wang ; K.Maeda ; A.Thomas ; K.Takanabe ; G.Xin ; J. M. Carlsson,; K.Domen ; Antonietti, M. *Nat. Mater.*, 8 (2009) 76-80.
- [44] M.Tahir , C.Cao , F. K.Butt ,F. Idrees, , N.Mahmood, I.Aslam , Z. Ali, M.Tanvir, M.Rizwan, T. Mahmood, *J. Mater. Chem. A* 1(2013)13949-13955
- [45] L.H. Wang, M.H. Hon, W.L. Huang, W.Y. Lin, *Mater. Sci. Eng., B* 7 ,3 (1990) 237–242.
- [46] M. I. Kolinko, I. V. Kityk and A. S. Krochuk, *J. Phys. Chem. Solids*,53(1992)1315–1320.
- [47] A. H. Reshak, K. Nouneh, I. V. Kityk, J. Bila, S. Auluck, H. Kamarudin and Z. Sekkat, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 9(2014)955–974
- [48] S.Kacimi,, H.Mehneane , A.Zaoui, *Journal of Alloys and Compounds*, 587 (2014) 451-458.
- [49] S.Katsuyama , R.Matsuo, M.Ito, *Journal of alloys and compounds* 428 (1) (2007) , 262-267.
- [50] F.Kong , Y.Hu, H.Hou , Y.Liu , B.Wang , & L.Wang *Journal of Solid State Chemistry* 196 (2012) 511-517.
- [51] P.J .Lee, L.S.Chao (2010) *Journal of Alloys and Compounds*, 504 (1), 192-196
- [52] P.Maji , J.P.Makongo , X.Zhou , H.Chi , C.Uher, P.F.Poudeu *Journal of Solid State Chemistry*, 202 (2013) 70-76.
- [53] G.Melnyk , E.Bauer , P.Rogl ,R.Skolozdra ,E.Seidl, *Journal of alloys and compounds*, 296(1) (2000) 235-242.
- [54] M. K..Yadav, B.Sanyal *Journal of Alloys and Compounds*,622 (2015) 388-393.

—————◆ *Chapitre I* ◆—————

Généralités sur les composés ARE₂S₄

I.1 Introduction

I.2 Différentes structures de ARE₂S₄

I.3 Propriétés physiques

I.4 Applications

I.5 Conclusion

I.1 Introduction

Les composés de formule générale ARE_2S_4 , avec RE sont les terres rares trivalentes (RE = Sc-La) et A sont les métaux alcalino-terreux ou les métaux de transition (AII = Mg, Ca, Sr, Ba et AIB = Zn, Cd) ont attiré une attention considérable en raison de leurs excellentes propriétés électroniques, optiques, magnétiques et mécaniques [1-41]. Aux conditions ambiantes, ces matériaux se cristallisent dans différentes structures (cubique, tétragonale et orthorhombique), ils sont des semi-conducteurs à bande interdite entre 1.8 eV et 3.4 eV. De plus, ces composés ARE_2S_4 sont couramment utilisés pour différentes applications optiques dans le domaine infrarouges (IR) telles que fenêtres, lentilles, composants optiques pour équipements laser, caméras thermiques, systèmes de vision nocturne...etc.

Dans ce chapitre nous présentons une description de différentes structures des composés ARE_2S_4 (positions et groupe d'espace), ainsi que leurs propriétés physiques et quelques applications de ces matériaux.

I.2 Différentes structures de ARE_2S_4

L'interaction de sulfure des terres rares (Re_2S_3 et Re_3S_4) avec les métaux alcalino-terreux ou les matériaux de transition sulfure (AE ; MT) conduit à la formation des composés de formule générale ARE_2S_4 [42-44]. Ces composés adoptent différents types de structures tridimensionnelles, notamment les structures Spinelle ($Fd\bar{3}m$), [45-46] les structures Th_3P_4 ($I\bar{4}3m$), [42,47-51] les Structures olivine (Pnma), [47, 48, 52] les structures $CaFe_2O_4$ (Pnma), [47] dont la grande majorité des structures sont des semi-conducteurs.

I.2.1 Structure Spinelle

La structure cristalline de Spinelle a été déterminée indépendamment par Bragg et Nishikawa. [53-55] La majorité des composés de Spinelle appartiennent au groupe spatial $Fd-3m$ (N -227). La cellule unitaire tétraédrique primitive de Spinelle est illustrée dans la figure I.1. La structure des composés ARE_2S_4 où A (0,0,0) RE ($3/8,3/8,3/8$) S (u, u, u), est prévu pour $MgRE_2S_4$ (RE = Sc, Tm-Lu) [5,8,12], $CdRE_2S_4$ (RE = Sc, Y, Dy, Ho-Lu) [1-6,11].

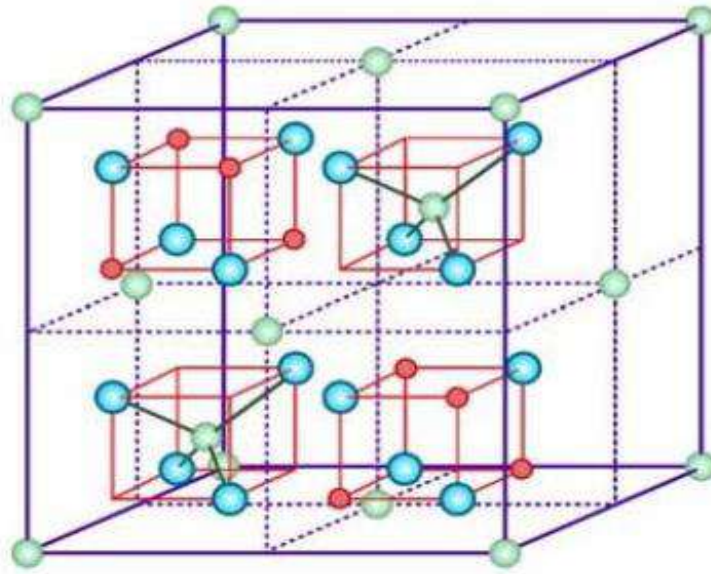


Figure I.1 : Maille élémentaire de la structure Spinnelle montrant un cation tétraédrique avec ses douze proches-voisins [56].

I.2.2 Structure Th_3P_4

La structure initiale ARE_2S_4 a été développée à partir des structures RE_3S_4 de type Th_3P_4 (figure. I.2) en substituant les atomes de RE par les atomes des métaux alcalino-terreux ou des matériaux de transition (AE, MT). Cette structure contient 4 atomes de A, 8 atomes de RE et 16 atomes de S et elle est prévue pour $MgGd_2S_4$, $CdRE_2S_4$ (RE=La-Pr , Sm-Tb) [1,2], $CaRE_2S_4$ (RE = La-Pr ,Sm ,Gd ,Tb ,Dy) [8,9] , $SrRE_2S_4$ (RE = La-Pr), [6,9-11].

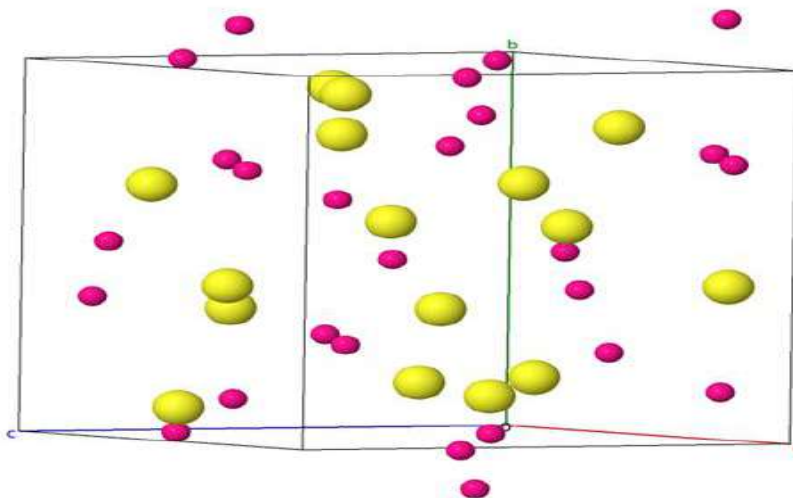


Figure I.2: Structure de Th_3P_4 pour ARE_2S_4

I.2.3 Structure MnY_2S_4

La structure prévue pour $CaRE_2S_4$ (RE = Y, Ho-Lu) et $BaRE_2S_4$ (RE = Y, Sm, Gd-Lu) et, celle représentée dans la [figure I.3](#) [8]. Dans ce type de structure les atomes RE adoptent deux environnements de coordination différents: les sites octaédriques à 6 coordonnées et les sites polyhédraux à 7 coordonnées, les atomes A (A = Ca, Sr, Ba) partagent les sites octaédriques de manière aléatoire [57-60].

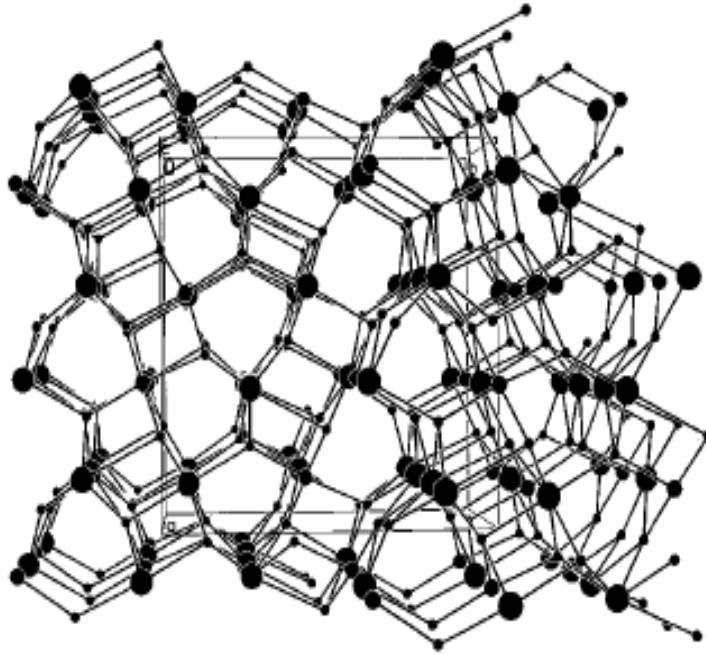


Figure I.3 : Structure cristalline des composés MnY_2S_4 [61]

I.2.4 Structure d'Olivine

Parmi les composés ARE_2S_4 qui s'adoptent bien au type de structure olivine on trouve $BaRE_2S_4$ (RE = Y, Sm, Gd, Tb) [8,9] ([Figure I.4](#)). Elle consiste d'empilement hexagonal de plus proche atomes S avec des atomes RE dans les sites interstitiels octaédriques et des atomes Ba, Zn dans les sites interstitiels tétraédriques [1,62].

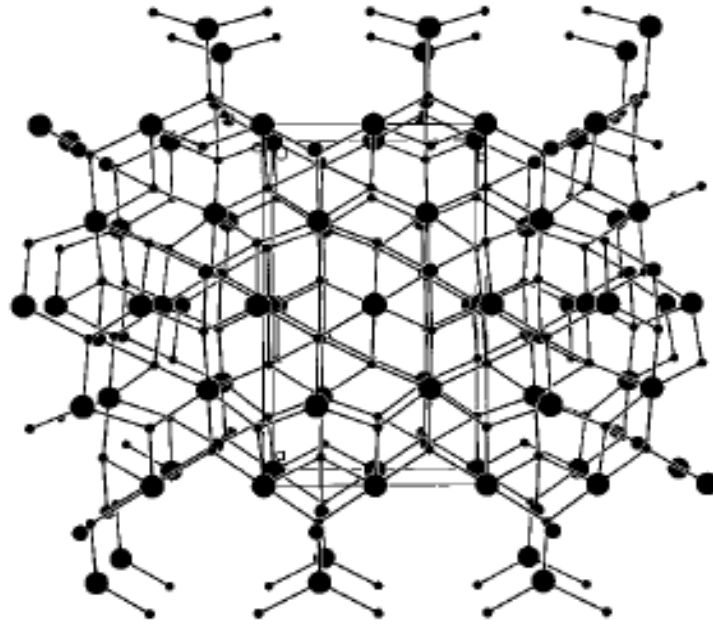


Figure I.4 : structure d'olivine des composés ARE_2S_4 . [61]

I.2.5 Structure $CaFe_2S_4$

Les composés qui ont la structure $CaFe_2S_4$ sont $SrRE_2S_4$ ($RE = Sc, Y, Tb, Ho-Lu$) [6,10] $BaLu_2S_4$ [63]. Cette structure est orthorhombique de groupe d'espace $Pnma$. Les sept atomes cristallographiquement indépendants résident aux positions 4c avec la symétrie du site m . Les deux cations de lutétium trivalents sont entourés de six anions sulfures formant légèrement distordus $[(RE_1)(S_2)(S_3)_3(S_4)_2]^{-9}$ et $[(RE_2)(S_1)_3(S_2)_2(S_4)]^{-9}$ octaèdres (Figure I.5, (a, b et c)). Tandis que les cations de baryum divalents sont coordonnés par huit anions sulfure sous la forme de prismes trigonaux bi-capsulaires Figure I.5. Chacun des quatre anions de soufre cristallographiquement différents montrent trois contacts avec RE et seulement deux liaisons avec A. Les polyèdres peuvent être décrits comme des pyramides carrées plus ou moins déformées pour $(S_1)^{-2}$, $(S_2)^{-2}$ et $(S_3)^{-2}$ ainsi que des bipyramides trigonales déformées pour $(S_4)^{-2}$. [63]

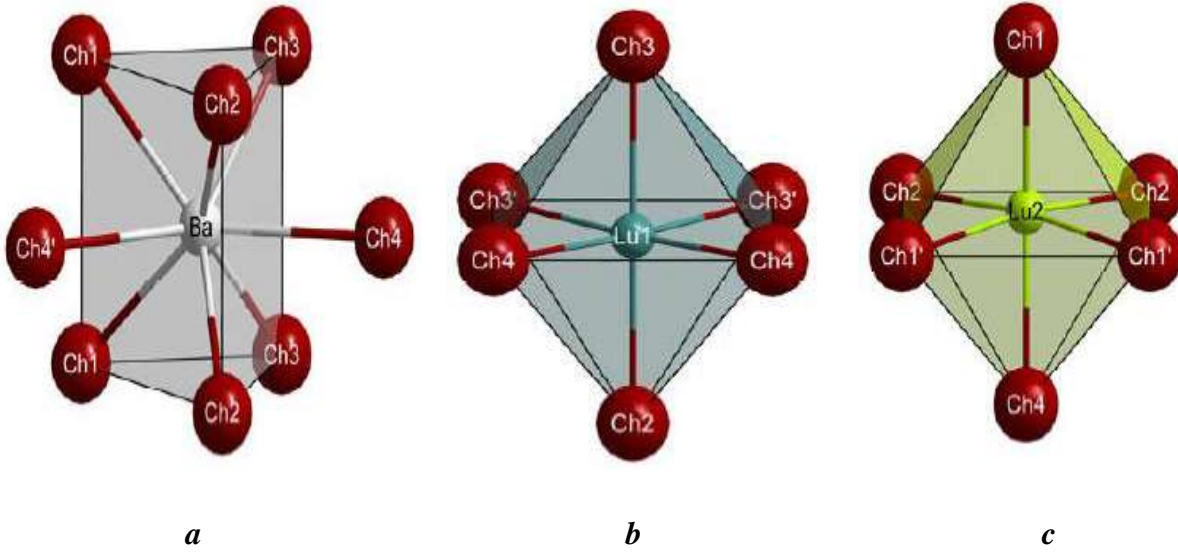


Figure I.5 : Structure pour ARE₂S₄ (BaLu₂Ch₄) Vue de la sphère de coordination des cations Ba²⁺ (gauche (a)) (Lu1)³⁺ (milieu (b)) et (Lu2)³⁺ (droite (c)) dans la structure cristalline BaLu₂Ch₄ (Ch = S) [63].

I.3 Propriétés physiques

Les composés ARE₂S₄ sont des semi-conducteurs avec un gap optique qui varie entre 1.8 eV à 3.4 eV (tableau I.1).

Tableau I.1 : Les énergies du gap Eg pour certains composés de formule ARE₂S₄

Composés	Type de structure	Energie de gap Eg (eV)
<i>CdRE₂S₄</i>		
<i>Sc</i>	<i>Spinelle</i>	2.3 ¹ , 1.84 ⁴
<i>Y</i>	<i>Spinelle</i>	2.48 ^{5,6}
<i>La</i>	<i>Th₃P₄</i>	2.6 ¹ , 1.3 ¹ , 2.55 ²
<i>Ce</i>	<i>Th₃P₄</i>	1.35 ²
<i>Pr</i>	<i>Th₃P₄</i>	2.1 ¹ , 1.43 ²
<i>Nd</i>	<i>Th₃P₄</i>	1.30 ¹ , 2.26 ²
<i>Sm</i>	<i>Th₃P₄</i>	1.30 ² , 1.15 ² , 2.10 ²

<i>Gd</i>	<i>Th₃P₄</i>	1.15 ² , 1.18 ² , 2.36 ²
<i>Tb</i>	<i>Th₃P₄</i>	1.18 ² , 1.36 ² , 2.21 ²
<i>Dy</i>	<i>Spinelle</i>	2.5 ¹ , 1.20 ^{2,5} , 2.21 ⁶
<i>Ho</i>	<i>Spinelle</i>	2 ³ , 1.26 ^{5,7} , 2.32 ⁶
<i>Er</i>	<i>Spinelle</i>	2 ³ , 2.41 ^{5,6}
<i>Tm</i>	<i>Spinelle</i>	2.4 ^{1,11}
<i>Yb</i>	<i>Spinelle</i>	2.5 ¹ , 1.38 ²
<i>CaRE₂S₄</i>		
<i>Y</i>	<i>MnY₂S₄</i>	2.70 ⁸ , 1.53 ⁸
<i>La</i>	<i>Th₃P₄</i>	2.70 ⁹ , 2.15 ⁸
<i>Pr</i>	<i>Th₃P₄</i>	2.90 ⁹
<i>Nd</i>	<i>Th₃P₄</i>	2.90 ⁹
<i>Sm</i>	<i>Th₃P₄</i>	2.05 ⁹
<i>Gd</i>	<i>Th₃P₄</i>	2.55 ⁹ , 1.34 ⁸
<i>BaRE₂S₄</i>		
<i>Y</i>	<i>Olivine</i>	2.85 ⁸ , 1.72 ⁸ , 1.76 ⁸
<i>La</i>	<i>Olivine</i>	2.85 ^{8,9} , 2.07 ⁹
<i>Lu</i>	<i>MnY₂S₄</i>	1.75 ⁸
<i>SrRE₂S₄</i>		
<i>Sc</i>	<i>CaFe₂S₄</i>	3.1 ^{6,8}
<i>Y</i>	<i>Th₃P₄</i>	3.1 ^{10,6}
<i>La</i>	<i>Th₃P₄</i>	2.82 ⁸ , 2.85 ⁹ , 2.24 ⁹
<i>Ce</i>	<i>Th₃P₄</i>	2.14 ⁶

<i>Pr</i>	<i>Th₃P₄</i>	<i>2.70⁹, 2.64⁶</i>
<i>Nd</i>	<i>Th₃P₄</i>	<i>2.58^{6,9,10,12}</i>
<i>Sm</i>	<i>Th₃P₄</i>	<i>2.32^{6,9,12}</i>
<i>Gd</i>	<i>Th₃P₄</i>	<i>2.70¹, 1.34⁸</i>
<i>Tb</i>	<i>Th₃P₄</i>	<i>2.88^{6,10}</i>
<i>Dy</i>	<i>Th₃P₄</i>	<i>2.99^{6,10}</i>
<i>Er</i>	<i>CaFe₂S₄</i>	<i>3.54^{6,10,12}</i>
<i>ZnRE₂S₄</i>		
<i>Sc</i>	<i>Spinelle</i>	<i>2.1¹, 1.84¹</i>
<i>MgRE₂S₄</i>		
<i>Sc</i>	<i>Spinelle</i>	<i>1.57⁸</i>
<i>Y</i>	<i>MnY₂S₄</i>	<i>2.38^{6,12}</i>
<i>Tb</i>	<i>MnY₂S₄</i>	<i>2.25^{9,6}</i>
<i>Dy</i>	<i>MnY₂S₄</i>	<i>2.38^{9,6}</i>
<i>Ho</i>	<i>MnY₂S₄</i>	<i>2.32^{5,6}</i>
<i>Er</i>	<i>MnY₂S₄</i>	<i>2.38^{12,6}</i>
<i>Tm</i>	<i>MnY₂S₄</i>	<i>2.36^{5,6}</i>
<i>Yb</i>	<i>Spinelle</i>	<i>2.5^{5,12}</i>

Du point de vu expérimental, il a été démontré que les composés ARE₂S₄ possèdent des propriétés optiques intéressantes et même parfois potentiellement supérieures à celles des matériaux tels que ZnS, ZnSe, GaAs, CuO, Cu₂O [64-70], et AB_mC_n (A = Cu, Ag, Zn, Cd,...; B = Al, Ga, In, La,... et C = S, Se, Te), C₃N₄etc [71-78]. En plus les propriétés magnétiques de ARE₂S₄ qui ont été examinées par plusieurs chercheurs où ils ont constatés des différents états magnétiques, paramagnétiques comme par exemple les composés CdEr₂S₄ et CaLa₂S₄, CdHo₂Se₄ [5-7] , l'état ferromagnétique comme dans le cas des matériaux

$CdRE_2S_4$ (RE = Dy-Lu) [1,2,3,17], [15,18,79], [19-35] et d'autre part un ordre antiferromagnétique à basse température pour les composés tell que $ZnRE_2S_4$ (RE = Er Tm Yb), AYb_2S_4 (A = Cd, Mg), $BaLn_2S_4$ (RE = Sm,Gd-Yb) et $BaYb_2S_4$ [36-41].

I.4 Applications

Actuellement, les domaines d'application visés pour ces matériaux sont beaucoup plus vastes : la photocatalyse, les LED, les cellules solaires photoélectrochimiques, les photoconducteurs [80,81] et peuvent être utilisés comme matériaux de fenêtre infrarouge [9,12] ainsi que comme hôtes phosphorés [1,82] à transport élevé dans la gamme infrarouge de 8 à 14 μm [83]. Des propriétés mécaniques intéressantes de ces composés et une bonne résistance thermique [84], une résistance élevée à la corrosion et durabilité mécanique [84]. En plus certains composés d' ARE_2S_4 ont d'autres applications telles que lentilles, composants optiques pour équipements laser, caméras thermiques, systèmes de vision nocturne et systèmes de guidage de missiles [85].

I.5 Conclusion

Dans ce premier chapitre, nous avons présenté quelques généralités sur les composés ARE_2S_4 et leurs différentes propriétés. Nous avons vu que les matériaux ARE_2S_4 possèdent des différentes structures ainsi que des propriétés optoélectroniques mises en valeurs dans des nombreuses applications telles que la photo-catalyse, les LED, les cellules solaires photoélectrochimiques et les photoconducteurs.

Cependant, malgré les propriétés intéressantes des matériaux de types ARE_2S_4 ainsi que leurs applications importantes dans les technologies électroniques et optiques, il n'existe que peu de données expérimentales sur les propriétés structurales, électroniques, optiques et élastiques disponibles dans la littérature [1,40], Pour ce la nous avons choisie dans ce travail d'effectuer une étude systématiques sur les propriétés structurales, électroniques, optiques et thermoélectriques des composés $CdRE_2S_4$ (RE = Sc, Y) et XLa_2S_4 (X = Ba, Ca) en utilisant la méthode FP-APW+lo basés sur la théorie de la densité fonctionnelle (DFT) et de comparer les résultats avec ceux de littérature et de l'expérimental disponible.

Références

- [1] W. M. Yim, A. K. Fan, E. J. Stolko : J. Electrochem. Soc. 120 (1973) 441.
- [2] A. B. Agaev, P. G. Rustamov, O. M. Aliev, R. A. Azadaliev, : Inorg. Mater. 25 (1989) 250-254.
- [3] G. C. Lau, R. S. Freitas, B. G. Ueland, P. Schiffer, R. J. Cava; Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys. 72 (054411) (2005) 1-5.
- [4] A. Bouhemadou, S. Al-Essa, D. Allali, M. A. Ghebouli, S. Bin-Omran, J. Solid State Sciences. 20 (2013) 127-134
- [5] T. P. McLean, *Progress in Semiconductors*, A. F. Gibson, ed., 5 (1960) 55.
- [6] O. Schevciw and W. B. White, *Materials Research Bulletin* Vol. 18, p. 1059 (1983).
- [7] O. M. Aliev, A. B. Agaev, R. A. Azadaliev *Inorg. Mater.* 33 (1997) 1123-1127.
- [8] A. Jain, S. P. Ong, G. Hautier, W. Chen, W. D. Richards, S. Dacek, S. Cholia, D. Gunter, D. Skinner, and G. Ceder, *Apl Materials* 1 (2013) 011002.
- [9] W. B. White, D. Chess, C. A. Chess, and J. V. Biggers, *Proc. SPIE, Emerging Optical Materials* 38 (1981) 297.
- [10] D. L. Chess, C. A. Chess, and W. B. White, *Mat. Res. Bull.* 19 (1984) 1551.
- [11] L. Suchow, N. R. Stemle, *J. Electrochem. Soc.* 111 (1964) 191.
- [12] D. L. Chess, C. A. Chess, J. V. Biggers, and W. B. White, *Journal of the American Ceramic Society* 66 (1983) 18.
- [13] D. H. Anaëlle Legros, P. Ryan, Dalmas de Réotier, A. Yaouanc, *AIP Publishing Journal of Applied Physics* 117 (2015) 17C701
- [14] S. Pokrzywnicki, A. Czopnik : *Phys. Status Solidi (b)* 70 (1975) K85.
- [15] H. Fujii, T. Okamoto, *J. Phys. Soc. Jpn.* 32 (1972) 1432.
- [16] R. W. Cahn, P. Haasen, E. J. Kramer, *Materials Science and Technology*-vol. 3B, Ed. VCH (1994).

- [17] A. Yaouanc, P. Dalmas de Réotier, A. Bertin, C. Marin, E. Lhotel, A. Amato, and C. Baines, *Phys. Rev. B* 91 (2015) 104427
- [18] I. Hatraf, O. Merabiha, T. Seddik, H. Baltach, R. Khenata, R. Ahmed, S. Ayaz Khan ,A. Bouhemadou, S. Azam , S. Binomran. *J.Bull. Mater. Sci.* 40 (2017) 1105-1110
- [19] D. Roy, *Spie Proc.* 297 (1981) 24
- [20] K. J. Saunders , T. Y. Wong, R. L. Gentilman, *Proc. Spie* 505 (1984) 31.
- [21] P.J. Walker and R. C. C. Ward, *Mater. Res. Bull.* 19 (1984) 717.
- [22] S.M.Luguev, N. V. Lugueva , V. V. Sokolov and YU. N. Malovitskii, *Inorg. Mater.* 21 (1985) 762.
- [23] F.K.Volynets, G. N. Dronova, N. V. Vekshina and I. A. Mironov, *ibid.* 13 (1977) 432.
- [24] E.M. Loginova, A. A. Grizik, N. M. Ponomarev and A. A. Eliseev, *ibid.* 11 (1975) 644.
- [25] J. Flahaut, L.Domage and M.Patrie , *Bull. Soc. Chim.* (1962) 2048.
- [26] J. F. Nakara, M. J. Tschetter and B. J. Beaudry, T. Takeshita and K. A. Gschneidner Jr. in "*Sixth International Conference on Thermoelectric Energy Conversion*", The University of Texas at Arlington, edited by K. R. Rao, 12-14 March University of Texas, Arlington, edited by K. R. Rao, 12-14 March (1986) 35.
- [27] K. Ikada, T. Furuyama, A. Maeda, K. A. Gschneidner Jr, and B. J. Beaudry, *J. Phys. Soc. Jpn* 55 (1986) 2473.
- [28] K. Ikada, K. A. Gschneidner Jr, B. J. Beaudry and U. Atzmony, *Phys. Rev. B* 25 (1982) 4604.
- [29] K. Ikeda, K. A. Gschneidner , Jr, B. J. Beaudry and T. Ito, *ibid. Phys. Rev. B* 25 (1982) 4618.
- [30] T. Takeshita, K. A. Gschneidner Jr and B. J. Beaudry, in "*Proceedings of the 5th International Conference on Thermoelectric Energy Conversion*", The University of Texas, Arlington, The University of Texas, Arlington, Edited by K. R. Rao, 14-16 March (1984) 144.

- [31] K.A. Gschneidner Jr, B. J. Beaudry, T. Takeshita and S. S. Eucker, S. M. A. Taher, J. C. HO and J. B. Gruber, Phys. Rev. B 24 (1981) 7187.
- [32] J.C. Ho, S. M. A. Taher, G. B. King, J. B. Gruber, B. J. Beaudry and K. A. Gschneidner Jr, J. de Phys. 39 (1978) C6-840.
- [33] J.F. Nakahara, B. J. Beaudry, K. A. Gschneidner Jr and T. Takeshita, Mater. Res. Soc. Proc. 97 (1987) 379.
- [34] J.F. Nakahara, T. Takeshita, M. J. Tshetter, B. J. Beaudry and K. A. Gschneidner Jr, J. Appl. Phys. 63 (1988) 2331.
- [35] Idem, in "The First European Conference on Thermoelectrics", Edited by D. M. Rowe Peter Peregrinus, London, Ch. 14 (1988) 161.
- [36] G. C. Lau, R. S. Freitas, B. G. Ueland, P. Schiffer, and R. J. Cava, Phys. Rev. B 72 (2005) 054411
- [37] L. Pawlak, M. Duczmal, and A. Zygmunt, J. Magn. Magn. Mater. 76 (1988) 199.
- [38] S. Pokrzywnicki, A. Czopnik, B. Wróbel, and L. Pawlak, phys. stat. sol. (b) 64 (1974) 685.
- [39] S. Pokrzywnicki, phys. stat. sol. (b) 71 (1975) 111.
- [40] L. Ben-Dor and I. Shilo, J. Solid State Chem. 35 (1980) 278.
- [41] Y.Misawa, Y.Doï, Y.Hinatsu, J. Ceram. Soc. Jpn. **117** (2009) 85-88.
- [42] L.Ben-Dor, I.Shilo, J. Solid State Chem. 35 (1980) 278–285.
- [43] P. Y.Li; K. G Lange,.; M.Andratschke, K. Range, J. Z. Kristallogr. 211 (1996) 814–814.
- [44] H.Laronze, A.Demourgues ; A.Tressaud, L.Lozano, J.Granec, F.Guillen, P.Macaudiere, P. ` Maestro, J. Alloys Compd. 275-277 (1998) 113–117.
- [45] M.Patrie ; R. C. R.Chevalier. Acad Seances. Sci., Ser. C: Sci. Chim. 263 (1966) 1061–1064
- [46] P.Barahona, J.Llanos, O.Peñ a, J. Mater. Chem. 16 (2006) 1567–1572.

- [47] C. K.Lowe-Ma.; T. A.Vanderah , T. E.Smith,. J. Solid State Chem. 117(1995) 363–372.
- [48] K. Mitchell, Ibers, J. A. Chem. Rev. 102 (2002) 1929–1952.
- [49] L.Ben-Dor ; I.Shilo ; I. Felner, J. Solid State Chem. 24 (1978) 401–404.
- [50] P. Y.Li; K. G Lange,.; M.Andratschke, K. Range, J. Z. Kristallogr. 211 (1996) 814–814.
- [51] H.Laronze, A.Demourgues ; A.Tressaud, L.Lozano, J.Granec, F.Guillen, P.Macaudiere, P. `Maestro, J. Alloys Compd. 275-277 (1998) 113–117.
- [52] N.Rodier, V. C. R.Tien, Seances Acad. Sci. Ser. C 284 (1977) 909–911.
- [53] R. W. Cahn, P. Haasen, E. J. Kramer, *Materials Science and Technology*-vol. 3B, Ed. VCH (1994).
- [54] H. D. Megaw-Crystal Structures: A Working Approach–Ed. Saunders Company (1973).
- [55] C.A.Jouenne « *Traité de ceramiques et Materiaux* » Ed.Septima, Paris (1990)
- [56] Z. Ristanović, A. Kalezić – Glišović, N. Mitrović, S. Đukić, D. Kosanović, A.Maričić J. Science of Sintering **47** (2015) 3-14
- [57] M.Patrie, J.Flahaut: Sur une famille de composés CaL_2S_4 formés par les éléments des terres rares depuis l'holmium jusqu'au lutécium. Comptes Rendus des Seances de l'Academie des Sciences, Serie C: Sciences Chimiques 264 (1967) 395-398
- [58] J.Flahaut, M.Guittard, , M.Patrie, M. P.Pardo , S. M.Golabi , L.Domange, Acta Crystallogr. 19 (1965) 14.
- [59] P. G.Rustamov , O. M. Aliev , T. Kh. Kurbanov,: Ternary *Chalcogenides of Rare Earth Elements*, (ed.).Kh. S.Mamedov, Elm, Baku 1981.
- [60] J.Flahaut,: *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*. Gschneidner. K. A., L. R. (eds.) Eyring, North Holland, Amsterdam 4 (1979).
- [61] Kwasi Mitchell and James A. Ibers Chem. Rev. 102(2002) 1929–1952
- [62] P. Lemoine, A. Tomas, T. Vovan, M. Guittard, Acta Cryst. C46, 365 (1990).
- [63] M.Christian Schurz and Thomas Schleid, Crystals 1(2011)78-86

- [64] Y.H. Kim, S.Y. Lee, W. Song, M. Meng, R. Wood, P. Mascher, D.H. Ryu, W.Y. Kim, ,
Opt. Lett. 37 (2012) 5235–5237.
- [65] W.R. Chen, C.J. Huang, Technol. Lett. 16 (2004) 1259–1261.
- [66] G. Feng, C. Yang, S. Zhou, NanoLett. 13 (2013) 272–275.
- [67] T.K. Lin, S.J. Chang, Y.K. Su, Y.Z. Chiou, C.K. Wang, S.P. Chang, C.M. Chang, J.J.
Tang, B.R. Huang, Mater. Sci. Eng. B 119 (2005) 202–205.
- [68] J.E. Williams, R.P. Camata, V.V. Fedorov, S.B. Mirov, Appl. Phys. A Mater. Sci.
Process. 91 (2008) 333–335.
- [69] S. J. Chang, W. R. Chen, Y. K. Su, R. C. Tu, W. H. Lan, and H. Chang, “Ohmic contact
to p-ZnSe and p-ZnMgSSe,” Electron. Lett, 35,15(1999) 1280–1281.
- [70] W. R. Chen, S. J. Chang, Y. K. Su, W. H. Lan, A. C. H. Lin, and H. Chang, Jpn. J. Appl.
Phys.39 (2000) 3308–3313 .
- [71] M. Caglar, F. Yakuphanoglu, J. Phys. D: Appl. Phys. 42 (2009) 045102.
- [72] T. Maruyama, Solar Energy Mater. Solar Cells 56 (1998) 85.
- [73] R.K. Gupta, K. Ghosh, P.K. Kahol, Physica 41 (2009) 876
- [74] K. K. Banger, J. Cowen and A. F. Hepp, Chem. Mater., 13 (2001) 3827
- [75] L. Zhu and W.-C. Oh, J. Korean Ceram. Soc., 52 (2015) 173–179.
- [76] O. Y. Khyzhun, M. Piasecki, I. V. Kityk, I. Luzhnyi, A. O. Fedorchuk, P. M. Fochuk, S.
I. Levkovets, M. V. Karpets and O. V. Parasyuk, J. Solid State Chem., 242 (2016) 193–198.
- [77] X. C.Wang ; K.Maeda ; A.Thomas ; K.Takanabe ; G.Xin ; J. M. Carlsson,; K.Domen ;
Antonietti, M. Nat. Mater., 8 (2009) 76-80.
- [78] M.Tahir , C.Cao , F. K.Butt ,F. Idrees, , N.Mahmood, I.Asalam , Z. Ali, M.Tanvir,
M.Rizwan, T. Mahmood, J. Mater. Chem. A 1 (2013) 13949-13955
- [79] K. L. Lewis, J. A. Savage, K. J. Marsh and A. P. C. Jones, *ibid.* 400 (1983) 21.
- [80] W. Zhang, H. Yang, W. Fu, M. Li, Y. Li, W. Yu, J. Alloy. Comp. 561 (2013) 10.

[81] S. Sawant, S. Shinde, C.H. Bhosale, K.Y. Rajpure, *Sol. Energy* 84 (2010) 1208.

[82] M. Matsumura, M.S. Thesis, The Pennsylvania State University (1981).

[83] J. Koenig, *Thermal and Mechanical Properties of Calcium Lanthanum Sulfide*, Arlington, Virginia 22217 (1985).

[84] M.E. Hills, *Preparation, Properties, and Development of Calcium Lanthanum Sulfide as an 8-to 12-micrometer Transmitting Ceramic*, (1989).

[85] R. L. Gentilman, M. B. Dekosky, T. Y. Wong, R. W. Tustison, M. E. Hills, *Infrared Optical Materials IV* 929 (1988) 57–65.

Chapitre II

Méthodes de calcul

II.1 Introduction

II.2 Equation de Schrödinger

II.2.1 Approximation de Hartree

II.2.2 Fondements de la DFT

II.2.3 Equation de Kohn et Sham

II.2.4 Résolution de l'énergie d'échange et de corrélation

II.2.5 Méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW)

II.2.6 La méthode de l'onde plane augmentée (APW)

II.2.7 La méthode linéaire des ondes planes augmentées (linearized Augmented Plane Waves ou LAPW)

II.2.8 Rôles des énergies de linéarisation (E_l)

II.2.9 Méthode linéaire des ondes planes augmentées avec orbitales locales (Local Orbitals ou LAPW+LO)

II.2.10 Méthode APW+lo

II.2.11 La méthode FP-LAPW

II.3 WIEN2k

II.4 Conclusion

II.1 Introduction

Il existe plusieurs méthodes de calculs de structures de bandes, qui sont classées en trois principaux types selon qu'ils nécessitent des résultats expérimentaux ou des données fondamentales :

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

Ces dernières années, les chercheurs ont développé des méthodes basées sur des concepts théoriques appelées les méthodes ab-initio, qui cherchent à prédire les propriétés des matériaux, par la résolution des équations de la mécanique quantique, sans utiliser de variables ajustables. Parmi les méthodes ab-initio, la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT: *Density Functional Theory*) et qui est une des méthodes les plus utilisées dans les calculs quantiques de la structure électronique de la matière (atomes, molécules, solides) aussi bien en physique de la matière condensée qu'en chimie quantique. La DFT trouve ses origines dans le modèle développé par L. Thomas et Enrico Fermi à la fin des années 1920 [1]. Néanmoins, il fallait attendre le milieu des années 1960 et les contributions de Pierre Hohenberg, Walter Kohn et Lu Sham [2,3] pour établir le formalisme théorique sur lequel repose la méthode actuelle. Les méthodes traditionnelles dans les théories de la structure électronique de la matière, en particulier la théorie Hartree-Fock et les méthodes dérivées de ce formalisme, se fondent sur une fonction d'onde multiélectronique. L'objectif principal de la théorie de la fonctionnelle de la densité est de remplacer la fonction d'onde multiélectronique par la densité électronique en tant que quantité de base pour les calculs [4]. Alors que, la fonction d'onde multiélectronique dépend de $3N$ variables (où N est le nombre total de particules du système), la densité est seulement fonction de trois variables; il s'agit donc d'une quantité plus facile à traiter tant mathématiquement que conceptuellement [5]. Le principe de la DFT consiste en une reformulation du problème quantique à N corps en un problème monocorps avec pour paramètre la densité électronique [4].

La théorie de la fonctionnelle de la densité fournit une méthodologie de mécanique quantique alternative à la méthode Hatree-Fock. Le principal intérêt de ce formalisme réside dans le fait qu'il permet de modéliser des systèmes relativement étendus (molécule de taille importante, solide) avec une précision excellente comparativement à la méthode Hartree-fock, qui nécessite un effort numérique considérable pour la prise en compte des corrélations électroniques [4,6].

II.2 Equation de Schrödinger:

Les solides sont constitués par une association de particules élémentaires : Les ions et les électrons. Le problème théorique fondamental de la physique des solides est de comprendre l'organisation intime de ces particules à l'origine de leurs propriétés [7]. Toute l'information que l'on peut obtenir sur un système composé de N ions et n électrons, est contenue dans la fonction d'onde Ψ du système ; elle est une fonction de coordonnées des noyaux et des électrons, obtenue par la mécanique quantique dont la base est résolvant l'équation de Schrödinger indépendante du temps qui s'écrit sous la forme :

$$\hat{H}\psi = E\psi \quad \text{II.1}$$

Où : E est l'énergie totale du système, Ψ sa fonction d'onde et H est l'opérateur hamiltonienne.

Le problème général peut être posé sous la forme d'une équation du mouvement de toutes les particules présentes dans le cristal. L'hamiltonien exact du cristal (non relativiste) résulte de la présence des forces électrostatiques d'interaction : Répulsion ou attraction suivant la charge des particules (ions, électrons) [8]

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

Dans laquelle les termes \hat{T}_n , \hat{T}_e , \hat{V}_{n-e} , \hat{V}_{e-e} et \hat{V}_{n-n} correspondent respectivement aux termes suivants, exprimés en unités S.I :

$$\hat{T}_n = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla^2 \vec{R}_i}{M_n}, \text{ Énergie cinétique des N noyaux de masse Mn.}$$

$$\hat{T}_e = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla^2 \vec{r}_i}{m_e}, \text{ Énergie cinétique des } M \text{ électrons de masse } m_e.$$

$$\hat{V}_{n-e} = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2 Z_i}{|\vec{R}_i - \vec{r}_j|}, \text{ Interaction coulombienne attractive noyau-électron.}$$

$$\hat{V}_{e-e} = \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}, \text{ Interaction coulombienne répulsive électron-électron.}$$

$$\hat{V}_{n-n} = \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2 Z_i Z_j}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|}, \text{ Interaction coulombienne répulsive noyau-noyau.}$$

Donc on peut écrire l'équation de Schrödinger sous la forme suivante

$$H\Psi = \left(-\sum_i^N \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \sum_I^A \frac{\hbar^2}{2M} \nabla_I^2 - \sum_{i,I} \frac{Z_I e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_I|} + \frac{1}{2} \sum_{I < J} \frac{Z_I Z_J e^2}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|} + \frac{1}{2} \sum_{i < j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \right) \Psi \quad \text{II.3}$$

La solution de l'équation II.3 conduit à la résolution d'un problème à N corps qui n'est accessible qu'au prix de certaines approximations. Ces dernières doivent refléter une certaine réalité physique.

II.2.1 Approximation de Hartree

L'approximation de Hartree [9] consiste à chercher les fonctions propres de H sous la forme approchée :

$$\Psi_{\text{approchée}} = \psi_1(r_1) \cdot \psi_2(r_2) \cdot \dots \cdot \psi_N(r_N) \quad \text{II.4}$$

Cette approximation est basée sur l'hypothèse d'électrons libres ce qui revient à ne pas tenir compte des interactions entre les électrons et des états de spin. Ceci a deux conséquences importantes :

- La répulsion coulombienne totale V_{ee} du système électronique est surestimée.
- Le principe d'exclusion de Pauli n'est pas pris en compte.

Cette seconde conséquence étant plus grave que la première, l'approximation de «Hartree-Fock» [10] a été introduite pour prendre en compte le spin des électrons pour la

résolution de l'équation de Schrödinger. L'énergie moyenne électronique est obtenue par minimalisation de l'opérateur hamiltonien par la méthode variationnelle:

$$\langle H \rangle = \frac{\langle \psi | H | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} \quad \text{II.5}$$

Le calcul variationnel montre que chaque fonction d'onde $\psi(r)$ doit, pour rendre minimale l'énergie moyenne $\langle H \rangle$, être elle-même solution d'une équation différentielle du second ordre qui a la forme d'une équation de Schrödinger à une particule. Dans la suite du texte, nous utiliserons les unités atomiques ($\hbar^2 = 2m = e^2 / 2 = 1$) avec la correspondance 1 u.a. de longueur = 0.529177 Å et 1 Ry=13.605814 eV.

$$[-\nabla^2 + W(r) + U_i(r)]\psi_i(r) = E_i\psi_i(r) \quad \text{II.6}$$

Le premier terme potentiel $W(r)$ de cette équation est issu directement de l'hamiltonien H . Il représente l'interaction coulombienne de l'électron avec tous les noyaux du cristal, et il possède la périodicité du réseau de Bravais. Le second terme potentiel de l'équation (II.6), $U(r)$, appelé potentiel moyen autocohérent représente la répulsion coulombienne exercée sur l'électron i par tous les autres électrons $j \neq i$, chacun étant dans son état ψ_j :

$$U_i(r) = \iiint \frac{q^2 \rho_i(r')}{|r - r'|} d^2 r' \quad \text{II.7}$$

Avec, pour densité électronique au point r'

$$\rho_i(r) = \sum_{j \neq i} |\psi_j(r)|^2 \quad \text{II.8}$$

Il existe N équations de la forme (II. 6) (une pour chaque électron), dont elles sont couplées entre elles par les différents potentiels $U(r)$. Le calcul est donc sans solution en pratique si l'on ne procède pas à des approximations supplémentaires. Par conséquent, il faut résoudre l'équation par approximations successives, jusqu'à ce qu'il y ait auto-cohérence des solutions trouvées.

II.2.2 Fondements de la DFT

L'approche de la fonctionnelle de la densité exprime les propriétés de l'état fondamental, telles que l'énergie totale, les positions d'équilibre et les moments magnétiques en termes de densité électronique $\rho(r)$. Les bases de cette théorie ont été formulées par Hohenberg, Kohn et Sham [11, 12]. D'une manière générale, le théorème de Hohenberg et Kohn montre que l'énergie totale d'un gaz d'électrons soumis à un potentiel externe quelconque est une fonctionnelle unique de la densité du gaz. On peut donc obtenir l'état fondamental du système en minimisant l'énergie par rapport à la densité. Les principes de base peuvent s'exprimer d'après Hohenberg et Kohn en considérant un système de N_e électrons en interaction soumis à un potentiel extérieur V_{ext} . L'Hamiltonien est alors :

$$H = T + V_{ee} + \sum_{i=1}^{N_e} V_{\text{ext}}(\vec{r}_i) \quad \text{II.9}$$

Où T et V_{ee} sont respectivement les termes d'énergie cinétique et d'interaction électron-électron.

Dans ce cas, l'énergie de l'état fondamental d'un système à plusieurs électrons en interaction placés dans un potentiel extérieur $V_{\text{ext}}(\vec{r}_i)$ est une fonctionnelle unique de $\rho(r)$:

$$E[\rho] = \int V_{\text{ext}}(\vec{r}) \rho(\vec{r}) d^3r + F[\rho(\vec{r})] \quad \text{II.10}$$

Où $F[\rho]$ est une fonctionnelle universelle de la densité électronique $\rho(\vec{r})$ qui contient les contributions cinétiques et coulombiennes de l'énergie. La fonctionnelle $F[\rho]$ est indépendante de $V_{\text{ext}}(\vec{r})$, et n'est pas connue de manière exacte. Le terme $\int V_{\text{ext}}(\vec{r}) \rho(\vec{r}) d^3r$ représente l'interaction noyau-électron.

Le problème est donc de déterminer $F[\rho]$ qui est exprimé de la façon suivante :

$$F[\rho(\vec{r})] = T_s[\rho(\vec{r})] + E_H[\rho(\vec{r})] + E_{xc}[\rho(\vec{r})] \quad \text{II.11}$$

Où :

- $T_s[\rho(\vec{r})]$ est l'énergie cinétique d'un gaz d'électrons sans interaction,
- $E_H[\rho(\vec{r})]$ est l'énergie d'interaction classique de coulomb,
- $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ est l'énergie d'échange et de corrélation qui décrit toutes les contributions à N -corps qui ne sont pas prises en compte dans l'approximation de Hartree. Ce terme n'est pas connu analytiquement. L'une des méthodes pour résoudre ce problème est d'utiliser la

formulation de Kohn-Sham et les approximations de la densité locale (*LDA*) ou du gradient généralisé (*GGA*) expliquées ci-dessous.

II.2.3 Equations de Kohn et Sham

Kohn et Sham proposent une réécriture de $F[\rho]$ en trois termes [12] :

$$F[\rho] = T_s[\rho] + E_H[\rho] + E_{xc}[\rho] \quad \text{II.12}$$

Où les deux premiers sont calculables et explicables par des approximations simples et le troisième contient tous les éléments compliqués et difficiles à évaluer.

- E_H ou énergie de Hartree est associée à l'auto-interaction de chaque électron et définie par:

$$E_H[\rho] = \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\mathbf{r}')\rho(\mathbf{r})}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d^3 r' d^3 r \quad \text{II.13}$$

- T_s est le terme cinétique d'un système fictif d'électrons non interagissant plongés dans un potentiel effectif qui est celui du système réel soit:

$$V_{eff}[\rho] = (V_H + V_{XC} + V_{ext})[\rho(\mathbf{r})] \quad \text{II.14}$$

L'hamiltonien s'écrit :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V_{ext}(\mathbf{r})\right]\Phi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i\Phi_i(\mathbf{r}) \quad \text{II.15}$$

La densité d'états s'écrivant alors :

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_i f_i |\Phi_i(\mathbf{r})|^2 \quad \text{II.16}$$

Où f_i et Φ_i sont respectivement le nombre d'occupation et la valeur propre associés à l'état Φ_i .

Le terme dit d'échange et de corrélation E_{XC} est défini grâce au potentiel associé.

$$V_{XC} = \frac{\partial E_{XC}[\rho]}{\partial n(\mathbf{r})} = (V_{ee} - V_H)[\rho] + (T - T_s)[\rho] \quad \text{II.17}$$

Il est le seul à ne pouvoir être traité exactement. Le terme «échange» provient de la nécessité pour un système contenant des fermions d'avoir des fonctions d'ondes

antisymétriques vis-à-vis de l'échange de n'importe quelle paire de fermions de même nature (par exemple deux électrons).

Cette antisymétrie à son tour aboutit à une séparation spatiale entre fonctions d'ondes des électrons de même spin qui contribue à l'énergie du système. De manière générale, les fonctions d'ondes des électrons sont spatialement séparées à cause des interactions coulombiennes entre les électrons. L'énergie associée est dite de corrélation électronique.

II.2.4 Résolution de l'échange et de corrélation

Il existe deux approximations très courantes pour traiter le terme V_{XC} .

II.2.4.1 L'approximation de la densité locale (LDA)

Pour approximer la fonctionnelle de la densité $E_{XC}[\rho(r)]$, Kohn et Sham proposaient dès 1965 l'approximation de la densité locale (LDA) [13], qui traite un système inhomogène comme étant localement homogène, avec une énergie d'échange et de corrélation connue exactement :

$$E[\rho(r)] = \int \rho(r)\varepsilon[\rho(r)]d^3r \quad \text{II.18}$$

Où $\varepsilon[\rho(r)]$ est l'énergie d'échange et de corrélation par particule d'un gaz électronique uniforme de densité ρ que l'on connaît sa forme.

$$V_{XC}(r) = \frac{\delta E_{XC}[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} = \varepsilon[\rho(r)] + \rho(r) \frac{\delta \varepsilon_{XC}[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} \quad \text{II.19}$$

Dans le cas des matériaux magnétiques, le spin électronique fournit un degré de liberté supplémentaire et la LDA doit alors être étendue à l'Approximation de la Densité de Spin Locale (LSDA : *Local Spin Density Approximation*) où l'énergie d'échange et de corrélation E_{XC} devient une fonctionnelle des deux densités de spin haut et bas :

$$E_{XC}[\rho \downarrow, \rho \uparrow] = \int \rho(r)\varepsilon[\rho \downarrow, \rho \uparrow]d^3r \quad \text{II.20}$$

II.2.4.2 L'Approximation du Gradient Généralisé (GGA)

Le succès de l'approximation de la densité locale a engendré le développement de différentes approximations du gradient généralisé (GGA) [11], en apportant une nette amélioration de celle-ci et ainsi une meilleure adaptation aux systèmes étudiés. Cette approximation revient à considérer le terme d'échange-corrélation non plus comme une

fonction uniquement de la densité, mais de manière plus générale comme une fonction de la densité n et de sa variation locale $|\nabla_n|$. Une première approche (*GGA*) a été introduite par Kohn et Sham et ensuite utilisée par d'autres auteurs notamment dans les travaux de Herman *et al.* [14]. Cependant, cette approximation n'a pu apporter les améliorations escomptées à la *LDA*, aboutissant à de faux résultats.

La notion d'approximation du gradient généralisé (*GGA*) réside dans le choix des fonctions, permettant une meilleure adaptation aux larges variations de telle sorte à préserver les propriétés désirées. L'énergie s'écrit dans sa forme générale [15] :

$$E_{XC}^{GGA} = \int n(r) \varepsilon_{XC} [n, |\nabla_n|, \dots] d^3r \equiv \int n(r) \varepsilon_X^{hom}(n) F_{XC} [n, |\nabla_n|, \dots] d^3r \quad \text{II.21}$$

Où ε_X^{hom} est l'énergie d'échange d'un système non polarisé de densité $n(r)$. Il existe de très nombreuses formes de F_{XC} , les plus fréquemment utilisées sont celles introduites par Becke [16], Perdew et Wang [17] et Perdew, Burke et Ernzerhof [18].

II.2.4.3 Potentiel de Becke et Johnson modifié (mBJ)

Une nouvelle version du potentiel d'échange, proposée pour la première fois par Becke et Johnson [19], a été récemment publiée par Tran et Blaha [20]. Il s'agit du potentiel mBJ «*modified Becke Johnson Potentiel*» (dit aussi le potentiel TB : Tran-Blaha) qui a été implémenté dans la dernière version du code *ab initio* Wien2k. Tran et Blaha [21] ont testé le potentiel d'échange proposé par Becke et Johnson (BJ) [19] qui a été conçu pour la reproduction de la forme du potentiel d'échange exact ci à dire. Le potentiel effectif optimisé (PEO) «*the optimized effective potentiel (OEP)*». Ils ont constaté que l'utilisation du potentiel BJ combiné au potentiel de corrélation de la LDA donne, toujours, des énergies de gap sous-estimées. Afin d'améliorer ces résultats, Tran et Blaha [20] ont introduit une simple modification du potentiel BJ original et ont obtenu un bon accord avec d'autres approches plus coûteuses (à cause de leur grande auto-cohérence) telles que les fonctionnels hybrides [22-24] et la méthode GW [25-27].

Le potentiel BJ modifié (mBJ) proposé par Tran et Blaha [20] a la forme suivante :

$$U_{x,\sigma}^{mBJ}(r) = cU_{x,\sigma}^{BR}(r) + (3c - 2) \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{5}{12}} \sqrt{\frac{2t_\sigma(r)}{\rho_\sigma(r)}} \quad \text{II.22}$$

Ou :

$\rho_\sigma(r) = \sum_{i=1}^{n_\sigma} |\psi_{i,\sigma}(r)|^2$ est la densité des électrons.

$t_\sigma(r) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{n_\sigma} \nabla \psi_{i,\sigma}^*(r)$ est la densité de l'énergie cinétique.

$$\text{et} \quad U_{x,\sigma}^{BR}(r) = -\frac{1}{b_\sigma(r)} \left(1 - e^{-x_\sigma(r)} - \frac{1}{2} x_\sigma(r) e^{-x_\sigma(r)} \right) \quad \text{II.23}$$

$U_{x,\sigma}^{BR}(r)$ est le potentiel de Becke-Roussel (BR) [28] qui a été proposé pour modéliser le potentiel coulombien créé par le trou d'échange.

Le terme x_σ dans l'équation (II.23) a été déterminé à partir de $\rho_\sigma(r)$, $\nabla\rho_\sigma(r)$, $\nabla^2\rho_\sigma(r)$ et $t_\sigma(r)$; tandis que le terme $b_\sigma(r)$ a été calculé en utilisant la relation suivante :

$$b_\sigma(r) = \left[\frac{x_\sigma^3(r) e^{-x_\sigma(r)}}{8\pi\rho_\sigma(r)} \right]^{\frac{1}{3}} \quad \text{II.24}$$

L'indice σ est la notation de spin.

Dans l'équation (II.22), le terme ou facteur c a été choisi pour dépendre linéairement de la racine carrée de la moyenne de $\frac{\nabla\rho_\sigma(r)}{\rho_\sigma(r)}$ [29] :

$$c = \alpha + \beta \left(\frac{1}{V_{cell}} \int \frac{|\nabla\rho(r')|}{\rho(r')} d^3r' \right)^{\frac{1}{2}} \quad \text{II.25}$$

α et β sont des paramètres ajustables ($\alpha = -0.012$ (sans dimension) et $\beta = 1.023 \text{ Bohr}^{1/2}$) et

V_{cell} est le volume de la maille unitaire.

L'équation (II.22) a été choisie de manière à rétablir le potentiel d'échange de la LDA

$U_x^{LDA}[\rho(r)] = -\left(\frac{3}{\pi}\right)^{\frac{1}{3}} (2\rho(r))^{\frac{1}{3}}$ (quelle que soit la valeur de c) pour une densité d'électrons constante. En plus, le potentiel BR $U_{x,\sigma}^{BR}(r)$ est pris égal au potentiel de Slater $U_{x,\sigma}^{Slater}(r)$, qui représente la moyenne du potentiel de Hartree-Fock [30] ($U_{x,\sigma}^{BR}(r) \simeq U_{x,\sigma}^{Slater}(r)$). Il en résulte que le potentiel BR se réduit à 3/2 du potentiel U_x^{LDA} , et le second terme de l'équation (II.22) (sans $(3c-2)$) se réduit en $\frac{1}{2} U_x^{LDA}$ puisque $t_\sigma = \left(\frac{3}{20}\right) (3\pi^2)^{\frac{2}{3}} \times (2\rho_\sigma)^{\frac{5}{3}}$ pour une densité constante.

Pour $c=1$, le potentiel BJ original est reproduit. En variant c pour un matériau donné, il a été constaté que pour plusieurs solides [20], l'énergie de gap augmente d'une façon monotone par rapport à c . Spécifiquement, pour les solides ayant des petits gaps, c_{opt} (la valeur de c qui mène à un accord parfait par rapport à l'expérience) s'étend de 1.1 à 1.3 alors que pour les solides d'un gap plus large, c_{opt} est plus grand (sa valeur varie de 1.4 à 1.7).

En s'inspirant du principe des fonctionnels hybrides crantés (Screened Hybrid Functional, HSE) [29], Tran et Blaha [20] ont utilisé l'équation II.22 pour ajuster la valeur de c par rapport à la valeur de c_{opt} . Donc, l'équation II.22 est considérée comme étant une sorte de potentiel hybride dont la valeur du potentiel d'échange « exacte » est donnée par c .

II.2.5 Méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW)

La méthode LAPW (*linearized augmented plane wave*), développée par Andersen [31], est fondamentalement une amélioration de la méthode dite des ondes planes augmentées (APW) élaborée par Slater [18] [32] (Les détails de cette méthode peuvent être trouvés dans le livre de Loucks[33]).

Une nouvelle technique pour résoudre l'équation de Poisson a été ajoutée à la méthode LAPW pour que nous puissions traiter l'absorption moléculaire sur les surfaces. Ainsi La méthode LAPW, qui assure la continuité du potentiel à la surface de la sphère «*muffin-tin* » MT, développe le potentiel sous la forme suivante :

$$V(r) = \begin{cases} \sum_{lm} V_{lm}(r) Y_{lm}(r) & \text{à l'intérieur de la sphère} \\ \sum_{\mathbf{K}} V_{\mathbf{K}}(r) e^{i\mathbf{K}r} & \text{à l'extérieur de la sphère} \end{cases} \quad \text{II.26}$$

Ce qui est à l'origine du nom de la méthode FP-LAPW «*full-potential LAPW* ».

Ainsi, avant de décrire la méthode FP-LAPW, nous rappellerons les bases de la méthode APW.

II.2.6 La méthode de l'onde plane augmentée (APW)

Au voisinage d'un noyau atomique, le potentiel et les fonctions d'onde sont de la forme '*Muffin-Tin*' (MT) présentant une symétrie sphérique à l'intérieur de la sphère MT de rayon R_{α} . Entre les atomes, le potentiel et les fonctions d'onde peuvent être considérés

comme étant lisses. En conséquence, les fonctions d'ondes du cristal sont développées dans des bases différentes selon la région considérée : solutions radiales de l'équation de Schrödinger à l'intérieur de la sphère MT et ondes planes dans la région interstitielle comme le montre la [Figure II.1.](#)

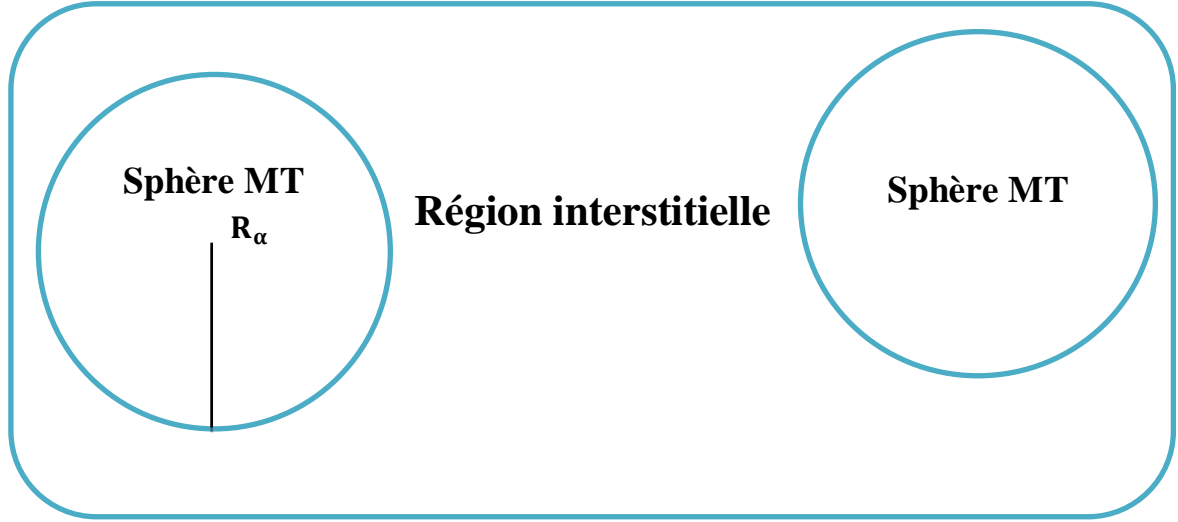


Figure II.1. : Potentiel «Muffin-Tin»

Alors la fonction d'onde est de la forme :

$$\varphi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+k).r} & r \in I \\ \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(r) & r \in S \end{cases} \quad \text{II.27}$$

Où R_α est le rayon de la sphère MT , Ω le volume de la cellule, C_G et A_{lm} les coefficients du développement en harmoniques sphériques Y_{lm} .

La fonction $U_l(r)$ est une solution régulière de l'équation de Schrödinger pour la partie radiale qui s'écrit sous la forme :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r U_l(r) = 0 \quad \text{II.28}$$

Où $V(r)$ représente le potentiel Muffin-Tin et E_l est l'énergie de linéarisation. Les fonctions radiales définies par (II.28) sont orthogonales à tout état propre du cœur mais cette

orthogonalité disparaît en limite de sphère [34]. Slater justifie le choix particulier de ces fonctions en notant que les ondes planes sont des solutions de l'équation de Schrödinger lorsque le potentiel est constant. Quant aux fonctions radiales, elles sont des solutions dans le cas d'un potentiel sphérique, lorsqu'est E_l une valeur propre. Cette approximation est très bonne pour les matériaux à structure cubique à faces centrées, et de moins en moins satisfaisante avec la diminution de la symétrie du matériau.

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

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^l}{\Omega^{1/2} U_l(R_\alpha)} \sum_G C_G J_l(k+g|R_\alpha) Y_{lm}^*(k+G) \quad \text{II.29}$$

Où R_α est le rayon de la sphère.

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

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

La méthode *APW*, ainsi construite, présente quelques difficultés liées à la fonction $U_l(R_\alpha)$ qui apparaît au dénominateur de l'équation (II.29). En effet, suivant la valeur du paramètre E_l , la valeur de $U_\alpha(R_\alpha)$ peut devenir nulle à la surface de la sphère MT , entraînant une séparation des fonctions radiales par rapport aux fonctions d'onde plane. Afin de surmonter ce problème plusieurs modifications à la méthode *APW* ont été apportées, notamment celles proposées par Koelling [35] et par Andersen [34]. La modification consiste à représenter la fonction d'onde $\varphi(r)$ à l'intérieur des sphères par une combinaison linéaire des fonctions radiales $U_l(r)$ et de leurs dérivées par rapport à l'énergie $\dot{U}(r)$, donnant ainsi naissance à la méthode *FP-LAPW*.

II.2.7 La méthode linéaire des ondes planes augmentées (Linearized Augmented Plane Waves ou LAPW)

En 1975, Anderson et al ont proposé une méthode dans laquelle les fonctions de base (les solutions radiales de l'équation de *KS*) à l'intérieur de la sphère *muffin-tin* et leurs dérivées par rapport à l'énergie sont continués à la surface de la sphère atomique (pour une énergie E_l fixée). Cette méthode est appelée la méthode linéaire des ondes planes augmentées *LAPW* [36].

Les fonctions de base sont alors données par :

$$\Phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{\Omega}} e^{i(\vec{k}+\vec{K})\cdot\mathbf{r}} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} \begin{pmatrix} A_{lm}^{\alpha, \vec{k}+\vec{K}} u_l^\alpha(r', E_l^\alpha) \\ B_{lm}^{\alpha, \vec{k}+\vec{K}} \dot{u}_l^\alpha(r', E_l^\alpha) \end{pmatrix} * Y_{lm}(\hat{r}') & r < R_\alpha \end{cases} \quad \text{II.30}$$

Où $B_{lm}^{\alpha, \vec{k}+\vec{K}}$ sont les coefficients de la dérivée de la fonction par rapport à l'énergie comme les coefficients $A_{lm}^{\alpha, \vec{k}+\vec{K}}$ pour la fonction radiale. La détermination des $B_{lm}^{\alpha, \vec{k}+\vec{K}}$ et $A_{lm}^{\alpha, \vec{k}+\vec{K}}$ se fait en imposant la continuité de la fonction d'onde et de sa dérivée à la limite de la sphère *muffin-tin*.

La quantité E_l^α devrait être choisie près du centre de la bande d'énergie avec le caractère l correspondant.

La base utilisée dans ce cas pour écrire les fonctions d'ondes est plus flexible. Le potentiel dans le volume de chaque sphère a une forme asphérique. C'est la technique dite du potentiel complet dans le cadre des ondes planes augmentées et linéarisées (*Full-Potential Linearized Augmented Plane Waves ou FP-LAPW*) [37].

II.2.8 Rôles des énergies de linéarisation (E_l)

Les fonctions U_l et \dot{U}_l sont orthogonales à n'importe quel état de cœur strictement limité à la sphère *MT*. Mais cette condition n'est satisfaite que dans le cas où il n'y a pas d'états de cœur avec le même l , et, par conséquent, on prend le risque de confondre les états de semi-cœur avec les états de valence. Ce problème n'est pas traité par la méthode *APW*, alors que le

non orthogonalité de quelques états de cœur dans la méthode *FP-LAPW* exige un choix délicat de E_l . Dans ce cas, on ne peut pas effectuer le calcul sans modifier E_l . La solution idéale dans de tels cas est d'utiliser un développement en orbitales locales. Cependant, cette option n'est pas disponible dans tous les programmes, et, dans ce cas, on doit choisir un rayon de la sphère le plus grand possible [7].

Finalement, il faut remarquer que les divers E_l devraient être définis indépendamment les uns des autres. Les bandes d'énergie ont des orbitales différentes. Pour un calcul précis de la structure électronique, E_l doit être choisi le plus proche possible de l'énergie de la bande si la bande a le même l .

II.2.9 Méthode linéaire des ondes planes augmentées avec orbitales locales (Local Orbitals ou LAPW+LO)

Singh a proposé une technique alternative en introduisant un troisième genre de fonctions de base. Une orbitale locale est définie comme suit [35]:

$$\Phi_{\alpha',LO}^{lm}(\vec{r}) = \begin{cases} 0 & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} \left[\begin{array}{l} A_{lm}^{\alpha',LO} u_l^{\alpha'}(r', E_{1,l}^{\alpha'}) + \\ B_{lm}^{\alpha',LO} \dot{u}_l^{\alpha'}(r', E_{1,l}^{\alpha'}) + \\ C_{lm}^{\alpha',LO} \ddot{u}_l^{\alpha'}(r', E_{2,l}^{\alpha'}) \end{array} \right] * Y_{lm}(\hat{r}') & r < R_\alpha \end{cases} \quad II.26$$

Les trois coefficients $A_{lm}^{\alpha',LO}$ et $B_{lm}^{\alpha',LO}, C_{lm}^{\alpha',LO}$ sont déterminés tels que le *LO* soit normalisé, et a la valeur nulle et une pente nulle à la frontière de la sphère *muffin-tin*. L'ajout des orbitales locales augmente la taille de la base de *LAPW*.

II.2.10 Méthode *APW + lo*

Sjosted, Nordstrom et Singh [39] ont posé la question suivante : Est-il possible de combiner les avantages des méthodes *LAPW* et *APW*, c'est à dire. trouver une base indépendante du point de vue énergétique ? Comme réponses a cette question, ils ont proposé la méthode *APW+lo* (*lo* signifie orbitale locale, mais il diffère de celui utilise dans la méthode

LAPW) ou la base de cette méthode contient deux sortes de fonctions. La première sorte est *APW*, avec une énergie E_l^α fixée :

$$\Phi(\mathbf{r}) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{\Omega}} e^{i(\vec{k}+\vec{K})\cdot\mathbf{r}} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} A_{lm}^{\alpha, \vec{k}+\vec{K}} u_l^\alpha(\mathbf{r}', E_l^\alpha) Y_{lm}(\hat{\mathbf{r}}') & r < R_\alpha \end{cases} \quad \text{II.31}$$

La deuxième sorte est formée par des orbitales locales, mais d'un type différent de celui de la méthode *LAPW+LO* :

$$\Phi_{\alpha', LO}^{lm}(\vec{\mathbf{r}}) = \begin{cases} 0 & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} \left[\begin{matrix} A_{lm}^{\alpha', LO} u_l^{\alpha'}(\mathbf{r}', E_l^{\alpha'}) \\ B_{lm}^{\alpha', LO} \dot{u}_l^{\alpha'}(\mathbf{r}', E_l^{\alpha'}) \end{matrix} \right] * Y_{lm}(\hat{\mathbf{r}}') & r < R_\alpha \end{cases} \quad \text{II.32}$$

Les deux coefficients $A_{lm}^{\alpha', LO}$ et $B_{lm}^{\alpha', LO}$ sont déterminés par la condition que les *LO* soient nulles à la frontière de la sphère et normalisées.

Pour des résultats précis, l'ensemble de la base *APW+lo* semble exiger une taille comparable à la base dans la méthode *APW*. C'est moins que dans la méthode *LAPW+LO*. En utilisant *APW+lo* pour les états qui convergent difficilement (états *f* ou *d*, atomes avec une petite sphère par exemple) [39]. Alors la taille de cette base est similaire à celle de la méthode *APW*, et le calcul converge rapidement.

II.2.11 La méthode *FP-LAPW*

La méthode des ondes planes augmentées linéarisées "*Full Potential Linearized Augmented Plane Waves*" (*FP LAPW*, (1993)) [40], est basée sur la résolution auto-cohérente des équations de Khon-Sham dans deux région arbitrairement définies la maille élémentaire,

la région I étant formée de sphères atomiques de rayon arbitraire R_{mt} ($mt = \text{muffin tin}$), et la région II de l'espace interstitiel entre les sphères. Le potentiel $V(r)$ et la densité de charge

$\rho(r)$ est décrit par des séries de fonctions radiales et angulaires pour les régions I et d'ondes planes pour la région II. Cette méthode permet la considération d'un potentiel réaliste ($FP = \text{Full potentiel}$) qui ne se restreint pas à la composante sphérique comme dans la méthode *ASA-LMTO* [40]. Contrairement aux méthodes utilisant des pseudo-potentiels, les électrons de cœur sont intégrés dans le calcul. On obtient ainsi une description correcte des fonctions d'onde près du noyau, ce qui permet le calcul des *EFG* et permettrait la détermination des déplacements isotropes en *RMN* par interaction de contact de Fermi. C'est la méthode la plus précise mais elle est lourde en temps de calcul due, principalement aux ondes planes qui ne sont pas bien adaptées à la description d'une fonction d'onde. Il faut donc utiliser une base relativement grande. Le programme utilisé dans ce travail est le programme *WIEN2k* développé par Blaha et Schwars [42], basé sur la méthode *FP-LAPW*.

II.3 Wien2k

Dans ce travail, nous avons utilisé la méthode *FP-LAPW*, implémentée dans le code *Wien2k* [42]. Les principaux programmes nécessaires pour faire le calcul auto-cohérent sont :

NN: C'est un programme qui donne les distances entre les plus proches voisins, et qui aide à déterminer le rayon atomique de la sphère.

LSTART: Un programme qui génère les densités atomiques et détermine les différentes orbitales sont traitées dans le calcul de la structure de bande.

SYMMETRY: Il traite les opérations de symétrie du groupe spatial, détermine le groupe ponctuel des sites atomiques individuels, génère l'expansion *LM* pour les harmoniques du réseau et détermine les matrices de rotation locale.

KGEN : Il donne une maille k dans la zone de Brillouin.

DSTART : Il génère une densité de départ pour le cycle *SCF* par la superposition des densités atomiques générées dans LSTART.

Alors un cycle auto-cohérent est initialisé et répété jusqu'à ce que le critère de convergence soit vérifié. Ce cycle s'inscrit dans les étapes suivantes :

LAPW0 : Génère le potentiel à partir de la densité.

LAPW1 : Calcul des bandes de valence, les valeurs propres et les vecteurs propres.

LAPW2: Calcul des densités de valence.

LCORE : Calcul les états du cœur et les densités.

MIXER: Mélange la densité d'entrée et de sortie.

Les différents processus de calcul sont illustrés sur le diagramme de la [Figure .II.2](#).

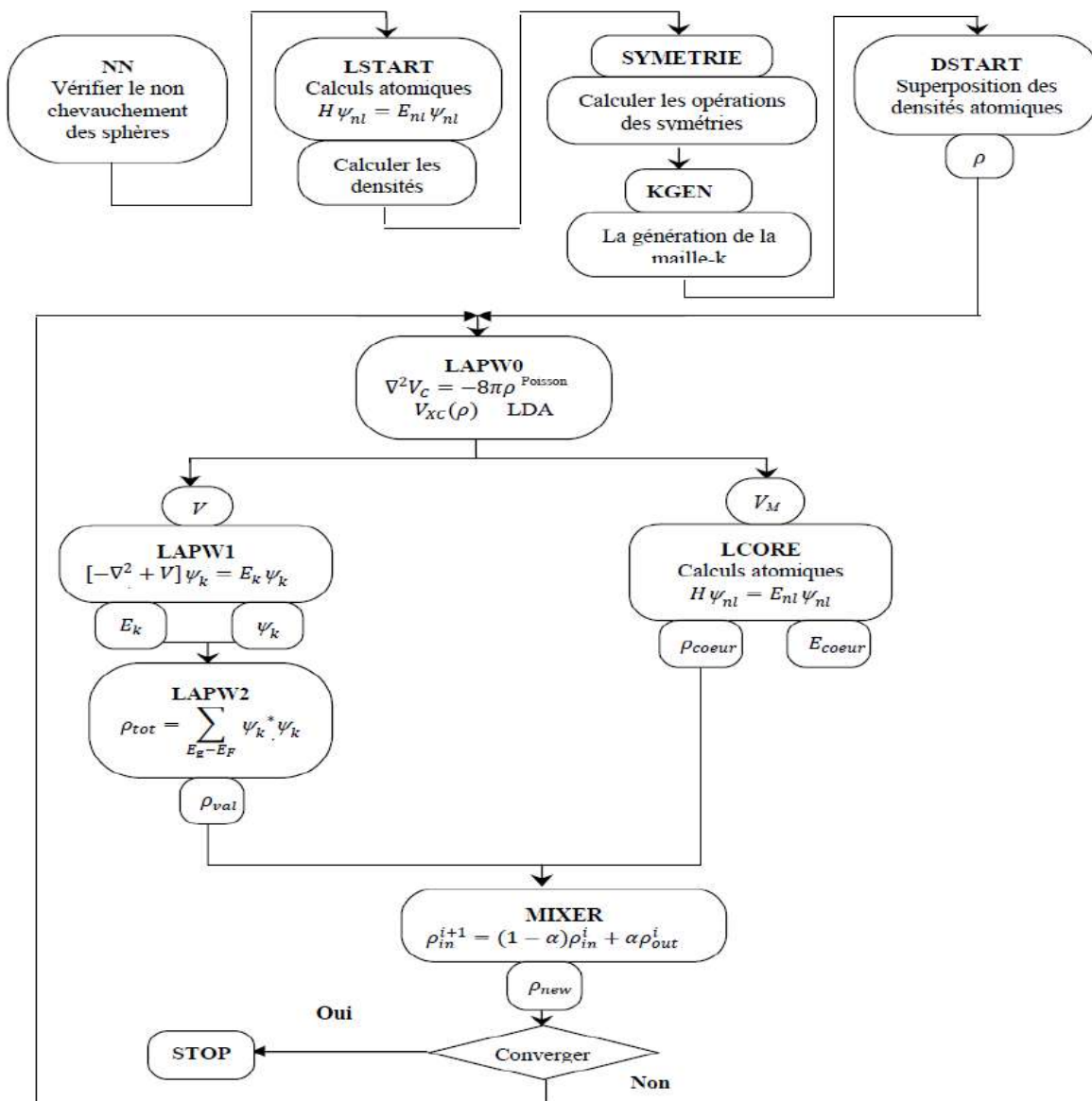


Figure II.2: structure du programme Wien2k [41]

II.4 Conclusion

Nous avons décrit dans ce chapitre les différentes approches théoriques pour la résolution de l'équation de Schrödinger nommés les méthodes ab-initio basé sur un système de N corps. Cette équation reste trop complexe, donc il faut faire appelle à quelque approches et approximations. Parmi ces approches l'approximation de Born-Oppenheimer, Hartree et Hartree-Fock. Malheureusement ces approches restent toujours assez approximatives. C'est la raison pour laquelle, Hohenberg-Khon ont développé la méthode de la fonctionnelle de la densité DFT qui présente en effet l'avantage de prendre en considération la corrélation électronique directement au sein de son formalisme, et qui permet de déterminer à l'aide de seule connaissance de la densité électronique, les propriétés de l'état fondamental d'un système en interaction.

Cependant, malgré le grand nombre de travaux effectués par les méthodes DFT au cours de ces dernières années, ces méthodes souffrent encore de plusieurs défauts, et par ailleurs on ne conait pas toujours les bons et les mauvais résultats de la DFT, sur certains systèmes. Il n'existe aucun véritable critère pour choisir une fonctionnelle plutôt qu'une autre. Il est en outre difficile de trouver des critères permettant d'améliorer une fonctionnelle donnée, ce qui rend parfois l'utilisation de la DFT délicate de plus les états excités ne sont pas accessibles dans le formalisme développé.

La méthode de la DFT permet de reformuler le problème pas de le résoudre, pour cela l'approximation de Kohn-Sham défini un terme d'échange corrélation. Ce terme qui traité ensuit par plusieurs approximations telles que GGA et Tb-mBJ.

Supposant maintenant que les fonctionnelles d'échange et de corrélation sont connues, il est théoriquement possible de résoudre les équations de Kohn-Sham.

Ce pendant, une telle résolution est encore loin d'être évidente. Il va falloir donc recourir à des méthodes et des approches numériques parmi lesquelles on trouve la méthode des ondes planes augmentées linéairement LAPW, qui est fondamentalement une modification de la méthode des ondes planes augmentées APW de Slater. Pour un cristal périodique, tout l'espace est divisé en deux régions: le premier est sphères Muffin-tin non chevauchées, et la deuxième c'est l'espace restant qui représente les régions interstitielles entre ces sphères. La fonction de base (LPAW) comprend des ondes planes dans la région interstitielle et augmentée dans les sphères.

Le but de la méthode LPAW est donc d'obtenir des énergies de bande précise au voisinage des énergies de linéarisation E_l . Dans des matériaux, il suffit de choisir les énergies E_l au voisinage du centre des bandes. Cependant, ce n'est pas toujours possible, car il existe de nombreux matériaux pour lesquels le choix d'une seule valeur E_l n'est pas suffisant pour calculer toutes les bandes d'énergie. A cette conséquence que la méthode LPAW a subi des améliorations, parmi lesquelles on trouve la méthode LAPW+LO, qui offre un meilleur traitement de problème comparativement à une résolution à partir de la méthode LAPW. Ainsi que la Méthode APW+lo qui est une amélioration supplémentaire en réalisant une base qui combine les avantages de LAPW et ceux de LAPW+LO.

Références

- [1] L.H. Thomas, Proc. Cambridge philos. Soc. 23(1927)542
- [2] P. Hohenberg, W. Kohn, Phys. Rev. B 1964, 136, 864.
- [3] W.Kohn , L.J.Sham, Phys.Rev A 140 (1965) 1133
- [4] K.Kassali , These de Doctorat , Universitte de Sétif Algérie (2005)
- [5] R.M.Dreizler, E.K.U. Gross *Density Functional Theory* Ed (1990) XI-304
- [6] S. Cottenier, *Density Functional Theory and the family of (L)APW-methods: a step-by-step introduction* , Instituut voor Kern-en Stralings fysica, K.U.Leuven, Belgium (2002).
- [7] T. Seddik, these de Doctorat, Université de Sidi Belabess (2013).
- [8] E. Schrödinger, Ann.phys,79, 489, (1926); E.Schrodinger, Ann.Phys.,79(1926) 361.
- [9] D.R. Hartree, Proc. Cambridge Philos. Soc. 24 (1928) 89.
- [10] V. Fock, Z. Phys. 61 (1930) 126 ; ibid 62 (1930) 795.
- [11] P. Hohenberg and W. Kohn. Phys. Rev. B, 136,31 (1994) 864–870
- [12] W. Kohn and L. J. Sham. Phys. Rev. A, 140(4) : 31, 32, (1965) 1133–1138.
- [13] L.J.Sham, W.Kohn, Phys.Rev 145 (1966) 561.
- [14] F. Herman, J. P. Van Dyke, and I. P. Ortenburger, Phys. Rev. Lett. 22 (1969) 807.
- [15] J. P. Perdew and K. Burke, Int. J. Quant. Chem. 57 (1996) 309-319.
- [16] A. D. Becke, Phys. Rev. A 38 (1988) 3098-3100.
- [17] J. P. Perdew and Y. Wang, Phys. Rev. B 45 (1992) 13244-13249.
- [18] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 77 (1996) 3865-3868.
- [19] A.D. Becke and E.R.Johnson , J. Chem. Phys. 124 (2006) 221101.
- [20] F.Tran and P.Blaha , Phys. Rev. Lett. 102 (2009) 226401.
- [21] F.Tran, P.Blaha and K.Schwars , J. Phy. Condens. Matter 19 (2007) 196208.

- [22] J.Heyd , J.E.Peralta , G.E.Scuseria and R.L.Martin, J. Chem. Phys. 123 (2005) 174101.
- [23] J.Paier , M.Marsman , K.Hummer , G.Kresse , I.C.Gerber and J.G.Angyan , J. Chem. Phys. 124 (2006) 154709.
- [24] J.Paier ,M.Marsman , K.Hummer , Kresse G, I.C.Gerber and Angyan J G, J. Chem. Phys. 125 (2006) 249901.
- [25] W.G.Aulbur , Stadele , and A.Gorling , Phys. Rev. B 62 (2000) 7121.
- [26] S.V.Faleev , M.V.Schilfgaarde and T.Kotani , phys. Rev. Lett. 93 (2004) 126406.
- [27] M.Shishkin , M.Marsman and G.Kresse , Phys. Rev. Lett. 99 (2007) 246403.
- [28] A.D.Becke and M.R.Roussel, Phys. Rev. A 39 (1989) 3761.
- [29] J.C.Slater , Phys. Rev. 81 (1951) 385.
- [30] A.V.Krukau , G.E.Scuseria , J.P.Perdew and A.Savin, J. Chem. Phys, 129 (2008) 124103 .
- [31] O. K. Andersen, Phys. Rev. B 12 (1975) 3060.
- [32] J. C. Slater, Advances in Quantum Chemistry 1 (1964) 35.
- [33] D.D. Koelling and G.O. Arbman, J. Phys. F 5 (1975). 2041.
- [34] T. Takeda and J. Kubler, J. Phys. F. FPL 5 (1979). 661
- [35] J.D.Singh . Phys. Rev. A 3100 (1994) 38-3098.
- [36] A.Ouahab ., thèse de magister, université d’Ouargla2008
- [37] Z.Ayat ., thèse de magister, université d’Ouargla 2006
- [38] E.Sjostedt,L.Nordstrom,D.J.Singh Solid State Communications 114 (2000) 15–20
- [39] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka and J. Luitz, *Wien2k, An Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for calculating crystal properties* (Karlheinz Schwarz, Techn. Universität Wien, Austria), ISBN 1-2 (2001) 3-9501031.

[40] H.L. Skriver, *the LMTO method*, Springer, Berlin (1984)

[41] P. Blaha, K. Schwarz and J. Luitz, *Comp. Phys. Commun. Wien*, 59 (1990) 399

—————> *Chapitre III* <—————

*Etude des propriétés structurales, optoélectroniques et
thermoélectriques de CdRE₂S₄ (RE = Sc, Y)*

III.1 Introduction

III.2 Détails de calcul

III.3 Propriétés structurales

III.4 Propriétés électroniques

III.4.1 Structures des bandes

III.4.2 Densités d'états (DOS)

III.5 Propriétés optiques

III.6 Propriétés thermoélectriques

III.7 Conclusion

III.1 Introduction

Les matériaux spinelle possèdent des propriétés physiques très prometteuses donnent lieu à de nombreuses applications dans la vie quotidienne telle que les composants optoélectroniques... Notre investigation dans cette partie a porté sur l'étude de l'effet de la pression sur les propriétés structurales, optoélectroniques, et thermoélectriques des composés spinelle ARE₂S₄ (RE = Sc, Y). En effet, la simulation numérique joue un rôle important dans la détermination de ces propriétés. Pour réduire les coûts des expériences onéreuses et modéliser les phénomènes difficiles ou impossibles à réaliser expérimentalement et de minimiser les risques des expériences dangereuses où même inaccessibles au laboratoire. Pour toute ces calculs, on a utilisé la méthode FP-APW implémentée dans le code wien2k dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT pour prédire les propriétés physiques de nos composés (ARE₂S₄).

III.2 Détails de calcul

Tous les calculs ont été effectués en utilisant la méthode FP-APW+lo [1]. Pour le traitement de potentiel d'échange et de corrélation, nous avons fait appel à l'approximation (WC-GGA) de Wu Cohen [2] et l'approximation GGA- TB-mBJ [3]. Les rayons des sphères muffin-tin (RMT) choisis pour les atomes de Cd, Y, Sc et S sont 2,5, 2,5, 2,47 et 2,18 a.u. (unité atomique), respectivement. Après le teste de convergence nous avons choisi un $RMTK_{max} = 8.5$ et 1400 k-points dans la zone de Brillouin, en utilisant la méthode de Monkhorst-Pack [4]. Le calcul des propriétés thermoélectriques est effectué à partir de la structure électronique en se basant sur la théorie semi-classique de Boltzmann mise en œuvre dans le code BoltzTrap [5]. Le coefficient de Seebeck et la conductivité électrique (σ) en fonction de la température absolue T et le potentiel chimique μ peut être calculé en intégrant le transport de distribution [5,6]:

$$\sigma_{\alpha\beta}(T, \mu) = \frac{1}{\Omega} \int \sigma_{\alpha\beta}(\epsilon) \left[\frac{\partial f_{\mu}(T, \epsilon)}{\partial \epsilon} \right] d\epsilon \quad \text{III. 1}$$

$$S_{\alpha\beta}(T, \mu) = \frac{1}{eT\Omega\sigma_{\alpha\beta}(T, \mu)} \int \sigma_{\alpha\beta}(\epsilon)(\epsilon - \mu) \left[\frac{\partial f_{\mu}(T, \epsilon)}{\partial \epsilon} \right] d\epsilon \quad \text{III. 2}$$

Où Ω est le volume de la cellule unitaire, f est la fonction de Fermi-Dirac et e est la charge électronique. Le transport d'énergie projeté la distribution $\sigma_{\alpha\beta}(\epsilon)$, qui contient les informations dépendantes du système par:

$$\delta_{\alpha\beta} = \frac{e^2}{N} \sum_{i,k} \tau_{i,k} v_{\alpha}(i,k) v_{\beta}(i,k) \frac{\delta(\varepsilon - \varepsilon_{i,k})}{\delta\varepsilon} \quad \text{III.3}$$

où N est le nombre de k -points, i est l'indice de bande, k est le vectrice d'onde, τ_i est le temps de relaxation dépendant du vecteur d'onde et $v_{\alpha}(i, k)$ est la vitesse du groupe, qui peut être obtenue à partir de la structure de bande calculée en tant que:

$$v_{\alpha}(i, k) = \frac{1}{\hbar} \frac{\delta\varepsilon_{i,k}}{\delta k_{\alpha}} \quad \text{III.4}$$

Notons ici que le temps de relaxation dépendant du vecteur d'onde est difficile à déterminer. Pour cela, la conductivité électrique et le facteur de puissance sont rapportés par rapport à τ , à savoir σ/τ et $S^2\sigma/\tau$ [7,8]

III.3 Propriétés structurales

Les composés CdRE₂S₄ (RE = Sc, Y) cristallisent dans la structure spinelle avec trois sites indépendants, Cd sur 8a, RE (Sc/Y) sur 16c et S sur 32e (u, u, u), pour ce la il faut tous d'abord relaxé les paramètres internes u de l'atome de soufre S. Ensuite, nous avons utilisé le u optimisé, et nous avons calculé l'énergie total pour différents volumes V pour obtenir le minimal d'énergie totale pour chaque structure (Figure.III.1).

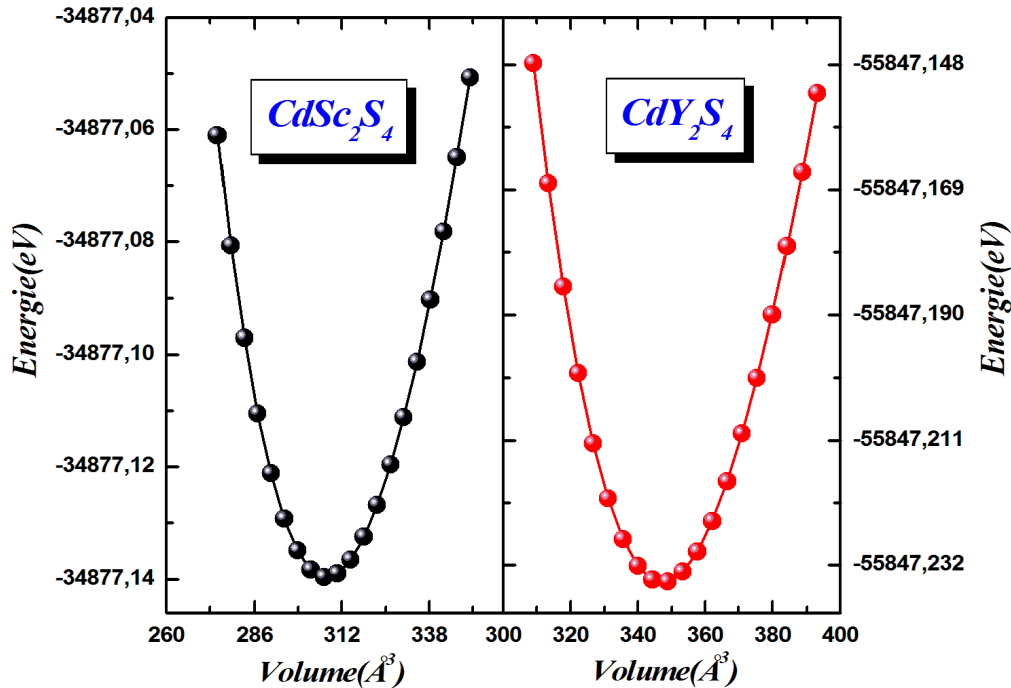


Figure III.1 : Variation de l'énergie totale en fonction du volume pour les composés CdRE₂S₄ (RE = Sc, Y).

Les énergies totales obtenues en fonction des volumes (Figure III.1) sont ajustées en utilisant l'équation d'état de Murnaghan [9] pour déterminer le volume d'équilibre V_0 , paramètre de réseau a , module de compression B et sa première dérivée B' . Ces paramètres structurels sont regroupés dans le tableau III.1

Tableau III.1: Le paramètre du réseau a , le paramètre interne u , le module de compression B et sa dérivée B' des composés CdRE₂S₄ (RE = Sc, Y).

<i>Composés</i>	<i>a(Å)</i>	<i>u</i>	<i>B'</i>	<i>B(GPa)</i>
CdY₂S₄				
Nos résultats	11.15	0.2431	4.39	73.60
Expt.	11.198 ¹¹ 11.197 ¹⁰	0.2378 ^{10,11}	-	-
CdSc₂S₄				
Nos résultats	10.71	0.2601	4.54	82.24
Expt. [12]	10.736	0.2601	-	-

À partir de ce tableau, nous remarquons que nos paramètres de réseau obtenu, ainsi que les paramètres internes optimisés sont en bon accord avec les valeurs expérimentales existantes [10,11]. Dans ce cas l'erreur sur les paramètres du réseau est de l'ordre de 0.24% et 0.41% pour CdSc₂S₄ et CdY₂S₄ respectivement. Par contre, pour le module de compression B , aucune donnée expérimentale n'est disponible dans la littérature pour ce paramètre. Donc les valeurs trouvées dans cette étude peuvent servir comme base de donnée pour ces composés.

L'effets de la pression externe sur les propriétés structurales telle que les paramètres de réseau a , le paramètre interne u et le module de compression B , le volume et les paramètres internes des composés CdSc₂S₄ et CdY₂S₄ ont été optimisés pour chaque pression dans la gamme de 0 à 20 GPa, avec un pas de 5 GPa. La Figure III.2 illustre l'effet de la pression sur ces paramètres pour les composés CdSc₂S₄ et CdY₂S₄.

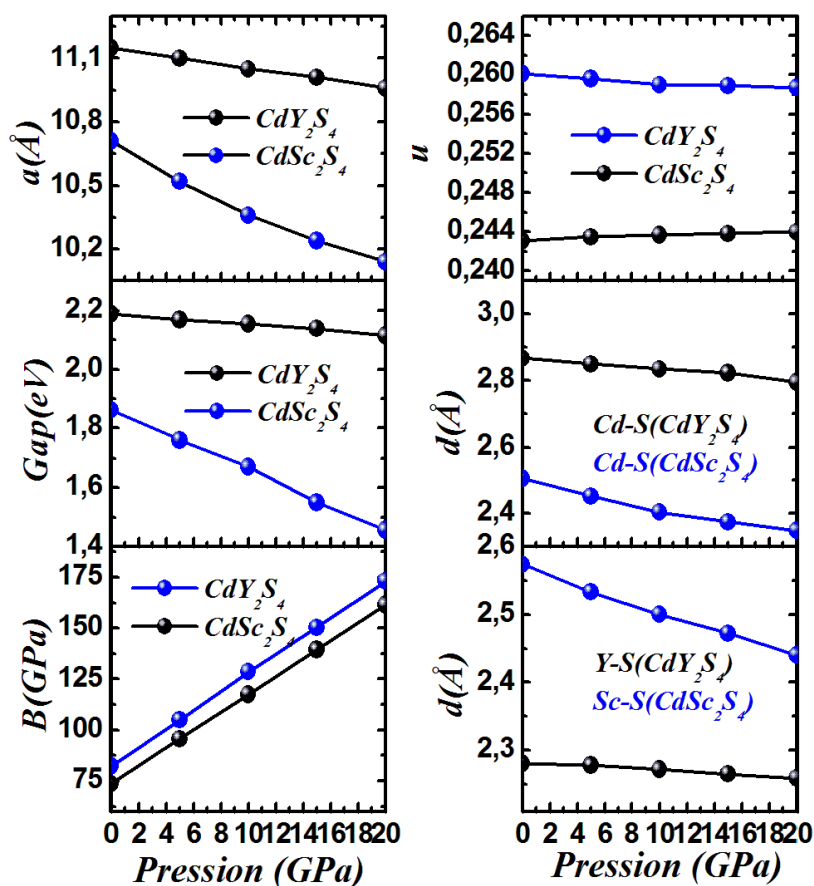


Figure III.2 : Variation de la constante du réseau a , l'énergie du gap, le paramètre interne u , le module de compression B en fonction de la pression pour les composés CdS_2RE_4 ($RE = Sc, Y$).

À partir de cette figure III.2 il est clair que les paramètres du réseau des composés $CdSc_2S_4$ et de CdY_2S_4 diminuent lorsque la pression augmente. Alors que le paramètre interne u diminue avec l'augmentation de la pression dans le cas de CdY_2S_4 et augmente pour le composé $CdSc_2S_4$, indiquant que les deux structures tentent d'atteindre la structure spinelle idéale distinguée par $u = 0.25$ sous pression extérieure. Par ailleurs, nous remarquons évidemment que le module de compression augmente linéairement avec la pression pour les deux composés indiquant la réduction de la compressibilité sous l'effet de la pression hydrostatique pour les deux matériaux. Cette réduction est principalement due au rétrécissement de la distance interatomique (Figure III.2) en fonction de la pression externe. En utilisant l'ajustement linéaire par la méthode du moindre carré, le coefficient de pression du module de compression est estimé d'environ 4.54, 4.39 pour les composés $CdSc_2S_4$, CdY_2S_4 , respectivement.

III.4 Propriétés électroniques

III.4.1 Structures des bandes

Afin de déterminer les propriétés électroniques des composés CdRE₂S₄ (RE = Sc, Y), nous avons d'abord calculé la structure de bande par les deux approximations GGA et TB-mBJ pour certaines directions à haute symétrie dans la zone de Brillouin [Figure III.3](#). À partir de ces figures, on peut remarquer clairement que les bandes de valence et de conduction ne chevauchent pas, en plus le maximum de la bande de valence (MaBV) et le minimum de la bande de conduction (MiBC) sont au même point (Γ). En conséquence, les composés CdSc₂S₄ et CdY₂S₄ sont des semi-conducteurs à bande interdite directe ($\Gamma_V-\Gamma_C$) d'environ 0.80 eV et 0.92 eV, respectivement, par l'utilisation de l'approximation GGA. En fait, l'approche GGA ne décrit pas précisément l'énergie d'échange et de corrélation et sa dérivée de charge, ce qui provoque une sous-estimation quantitative des bandes interdites par rapport à l'expérimental [\[12\]](#), c'est la raison pour laquelle l'approche TB-mBJ est utilisée. Cette approche est prouvée son excellente description des bandes interdites dans le cas de nombreux composés de spinelle et conduites à un accord expérimental [\[13,14\]](#). En utilisant l'approche TB-mBJ, la bande interdite d'énergie est améliorée d'environ 1.86 eV, 2.18 eV pour CdSc₂S₄ et CdY₂S₄, respectivement ce qui est en bon approche avec les résultats expérimentaux [\[12\]](#).

En plus, nous avons étudié l'effet de pression sur la structure de bande électronique des deux matériaux [Figure III.\(4,5\)](#). Nous avons remarqué que l'augmentation de la pression pousse le minimum de la bande de conduction vers des énergies les plus basses sans modification de la nature de la bande d'énergie ni le caractère de ces matériaux. La [figure III4,5](#) montre la variation de la bande d'énergie en fonction de la pression pour les composés CdSc₂S₄ et CdY₂S₄. Il faut noter ici qu'une diminution linéaire de la bande d'énergie avec l'augmentation de la pression. Les coefficients de pression dE_g / dp dans la direction (Γ) se révèlent être environ 2.81, 3.56 eV/GPa pour CdSc₂S₄ et CdY₂S₄, respectivement.

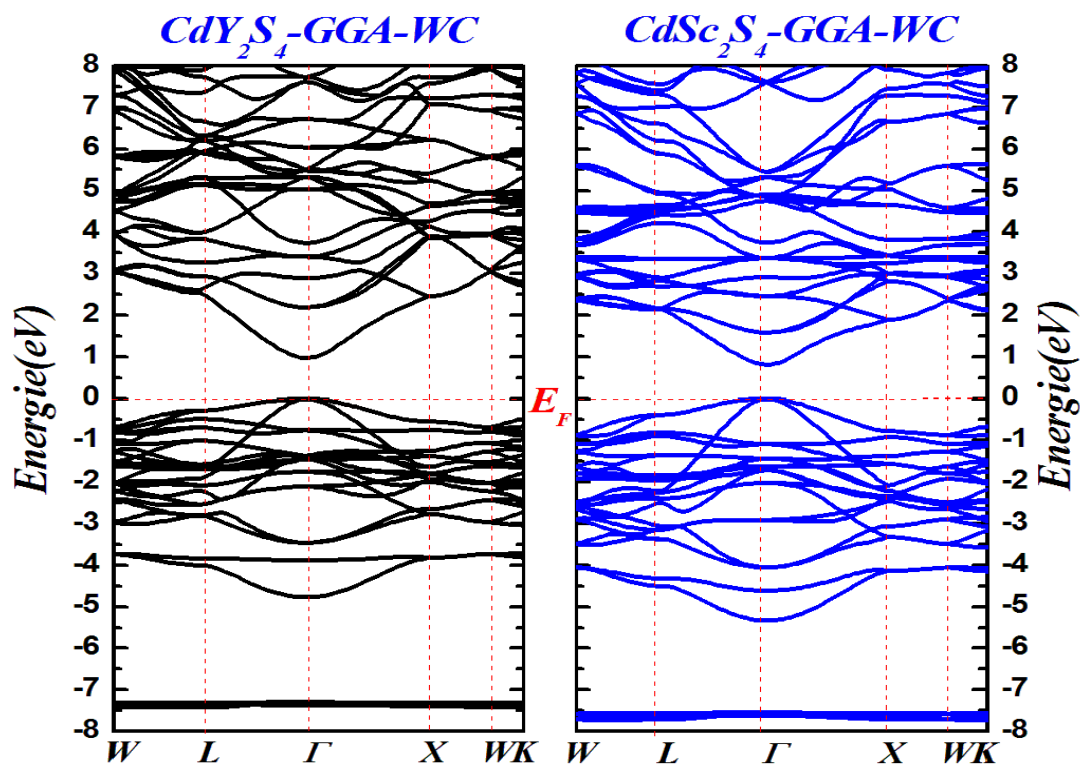


Figure III.3 : Structure de bande pour les composés $CdRE_2S_4$ ($RE = Sc, Y$) par l'approximation WC-GGA.

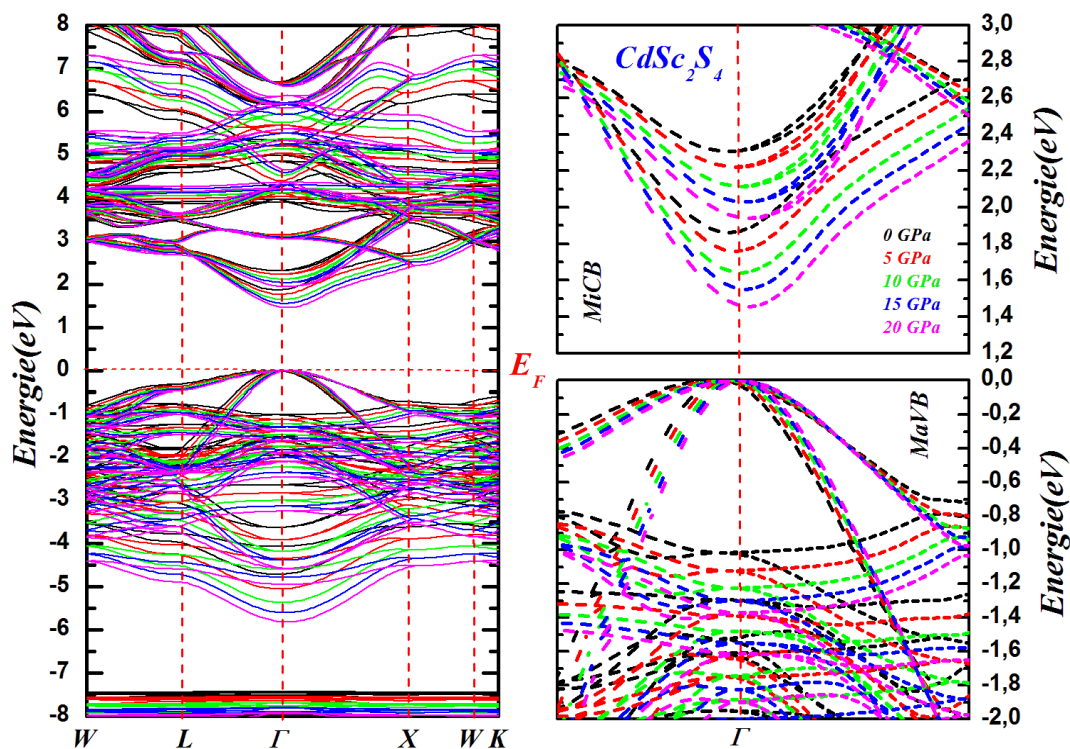


Figure III.4 : Structure de bande de $CdSc_2S_4$ calculé avec l'approximation TB-mBJ à différentes pressions.

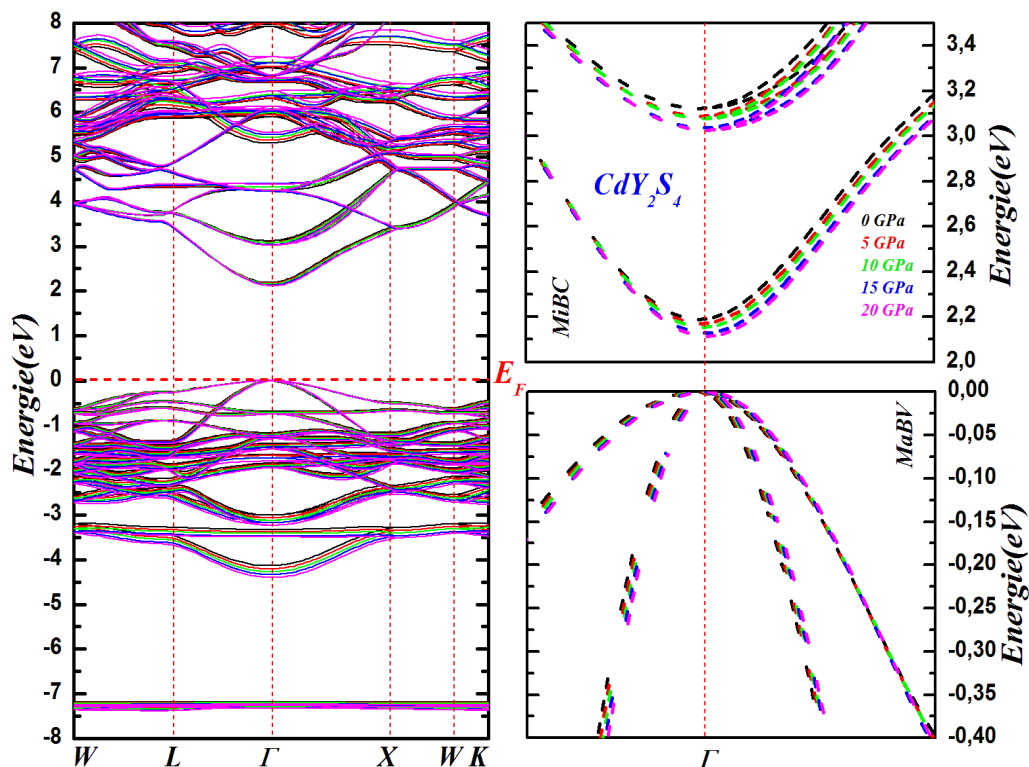


Figure III.5 : Structure de bande de CdY₂S₄ calculé avec l'approximation TB-mBJ à différentes pressions.

III.4.2 Densité d'état

Pour parvenir à une meilleure compréhension de la structure électronique, la densité d'états totale et partielles (TDOS et PDOS) des composés CdRE₂S₄ (RE = Sc, Y) ont été calculés. La figure III.6 montre TDOS et PDOS calculé en utilisant l'approximation GGA-TB-mBJ. De cette figure, nous avons constaté que la région de basses énergies dans la bande de valence proviennent principalement des états "d" du cadmium (Cd) mélangés avec les états "p" des atomes de soufre S. Ces pics sont responsables de la bande plate apparue autour de -8 eV dans la structure de bande des composés CdRE₂S₄ (RE = Sc, Y) Figure III.3 La deuxième région de -4 eV au niveau de Fermi (E_F) est formée de deux groupes, le premier est un pic issu essentiellement des états "p" de S mixtes avec les états "s" du Cd et le second groupe est dominé principalement par S hybridé avec les états (Sc/Y) "d" et Cd "d-p". L'hybridation quantitative entre ces états suggère un caractère covalent pour les liaisons (Ch-Cd) et (S-RE). De l'autre côté, la bande de conduction est dominée principalement par les états (Sc/Y) "d" mélangés avec les états "s,p" de Cd et les états "p" de S. De plus, nous signalons ici que les atomes de scandiums et d'yttrium sont dans

l'environnement octaédrique et par conséquent les états "d" se divisent en états doublement dégénérés e_g et triplement t_{2g} en raison de l'effet de champ cristallin. Par ailleurs, nous notons ici que la bande interdite provient du minimum de la BC, liée aux Sc/Y " t_{2g} " mélangés avec les états "s" du Cd, par rapport au maximum de la BV, principalement dominé par les états s de soufre hybridé avec les états Cd "d".

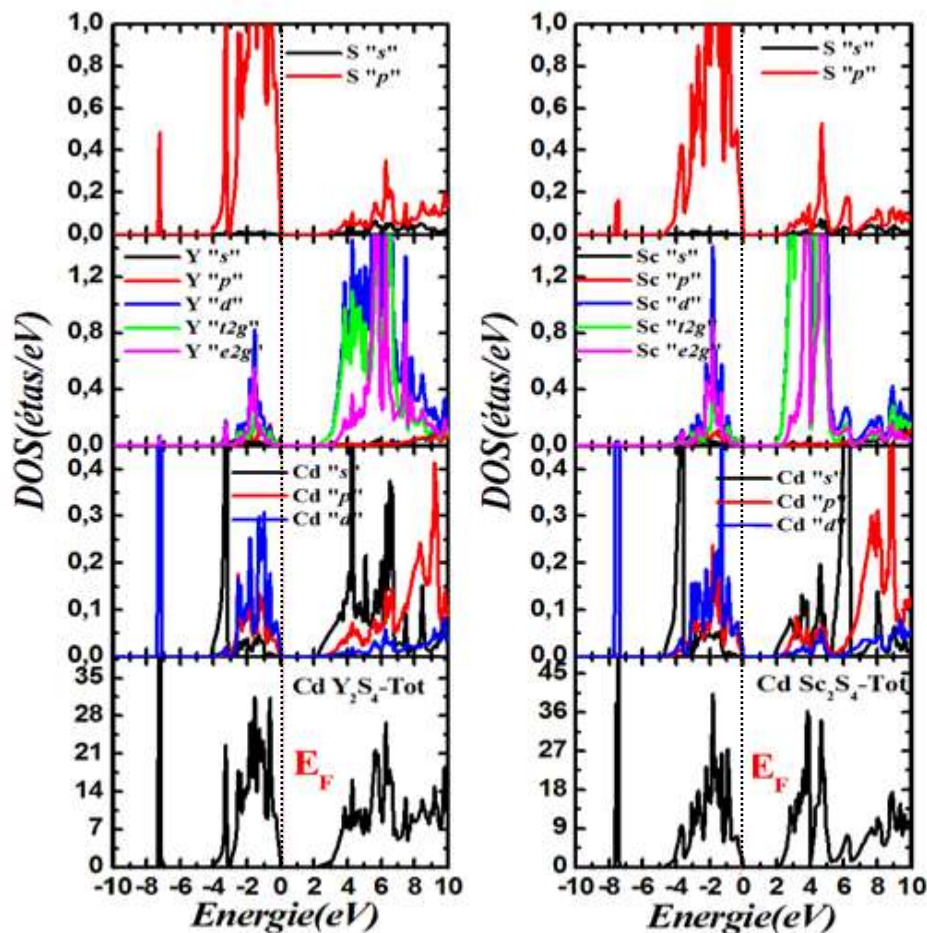


Figure III.6 : La densité d'états totale (TDOS) et partielle (PDOS) des composés CdY_2S_4 et $CdSc_2S_4$

III.5 Propriétés optiques

Les propriétés optiques décrivent l'interaction des rayonnements électromagnétiques avec les matériaux et elles induisent des effets de polarisation ainsi que le déplacement de la conduction des électrons. Ces processus constituent la réponse optique du matériau et peut être caractérisé par la fonction diélectrique complexe qui joue un rôle important dans l'étude des propriétés optiques. Cette fonction diélectrique est écrite sous la forme complexe

$\varepsilon = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2$, où ε_1 représente la composante réelle, liée à la polarisation du milieu, et ε_2 est la composante imaginaire de la fonction diélectrique qui caractérise l'absorption du matériau. La partie imaginaire de la fonction diélectrique peut être calculée via la relation suivante [15]:

$$\varepsilon_2(\omega) = \frac{e^2 \hbar}{\pi m^2 \omega^2} \sum_{v,c} \int_{\text{BZ}} |M_{ev}(k)|^2 \delta[\omega_{ev}(k) - \omega] d^3k \quad \text{III.5}$$

Où le symbole intégral représente une intégration sur la première Zone de Brillouin, $M_{cv}(k)$ représente le dipôle de quantité de mouvement des éléments, e est le vecteur potentiel défini par le champ électrique, qui représente les éléments de la matrice pour les transitions directes entre les états de la bande de valence $u_{vk}(r)$ et les états de la bande de conduction $u_{ck}(r)$, et $\hbar\omega_{cv}(k) = E_{ck} - E_{vk}$ représente l'énergie de transition correspondante. La partie réelle du tenseur diélectrique $Re(\varepsilon_{\alpha\beta}) = \varepsilon_{\alpha\beta}^1(\omega)$ peut être dérivée de la partie imaginaire en utilisant la relation de Kramers-Kronig [16]:

$$\varepsilon_1(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} P \int_0^{\infty} \frac{\omega' \varepsilon_2(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \quad \text{III.6}$$

Où P est la valeur principale de l'intégrale. Le reste des fonctions optiques macroscopiques, telles que l'indice de réfraction, $n(\omega)$, la réflectivité $R(\omega)$, et le coefficient d'absorption, α , peuvent être dérivés facilement de la fonction diélectrique.

Il est bien connu que la fonction diélectrique dépend de la structure de bande du cristal [17]. Dans ce cadre, la fonction diélectrique est déterminée en tenant compte uniquement des transitions directes entre les bandes. D'autre part, il est tout à fait clair que les bandes interdites calculées avec la TB-mBJ sont trouvées notablement améliorées par rapport au calcul avec la GGA. Pour cette raison, nous avons calculé les propriétés optiques de CdRE₂S₄ (RE = Sc, Y) sur la base de nos calculs de structure électronique par l'approximation GGA-TB-mBJ pour un photon d'énergie jusqu'à 20 eV.

La figure III.7 (b, f) représente le spectre de la partie imaginaire de la fonction diélectrique complexe par rapport à l'énergie des photons des composés CdRE₂S₄ (RE = Sc, Y) correspondant à l'absorption des photons induite par les transitions électroniques de la bande de valence remplie (V_i) à la bande de conduction non remplie (C_i). Dans la plage d'énergie de 3 eV à 8 eV, le spectre $\varepsilon_2(\omega)$ présente deux pics focaux à environ 3.51 eV, 5.92 eV pour le composé CdSc₂S₄ et 4.34 eV, 6.95 eV pour le composé CdY₂S₄, qui sont peut-être

causés par un passage direct des états de S "p" aux états Y "d" ou Cd "p" et des états RE /Cd "d" aux états S "p". De plus, nous avons observé qu'avec l'augmentation de la pression, ces pics sont presque décalés vers une énergie plus élevée. Après cela, les courbes $\varepsilon_2(\omega)$ diminuent rapidement avec l'augmentation de l'énergie des photons pour les deux composés.

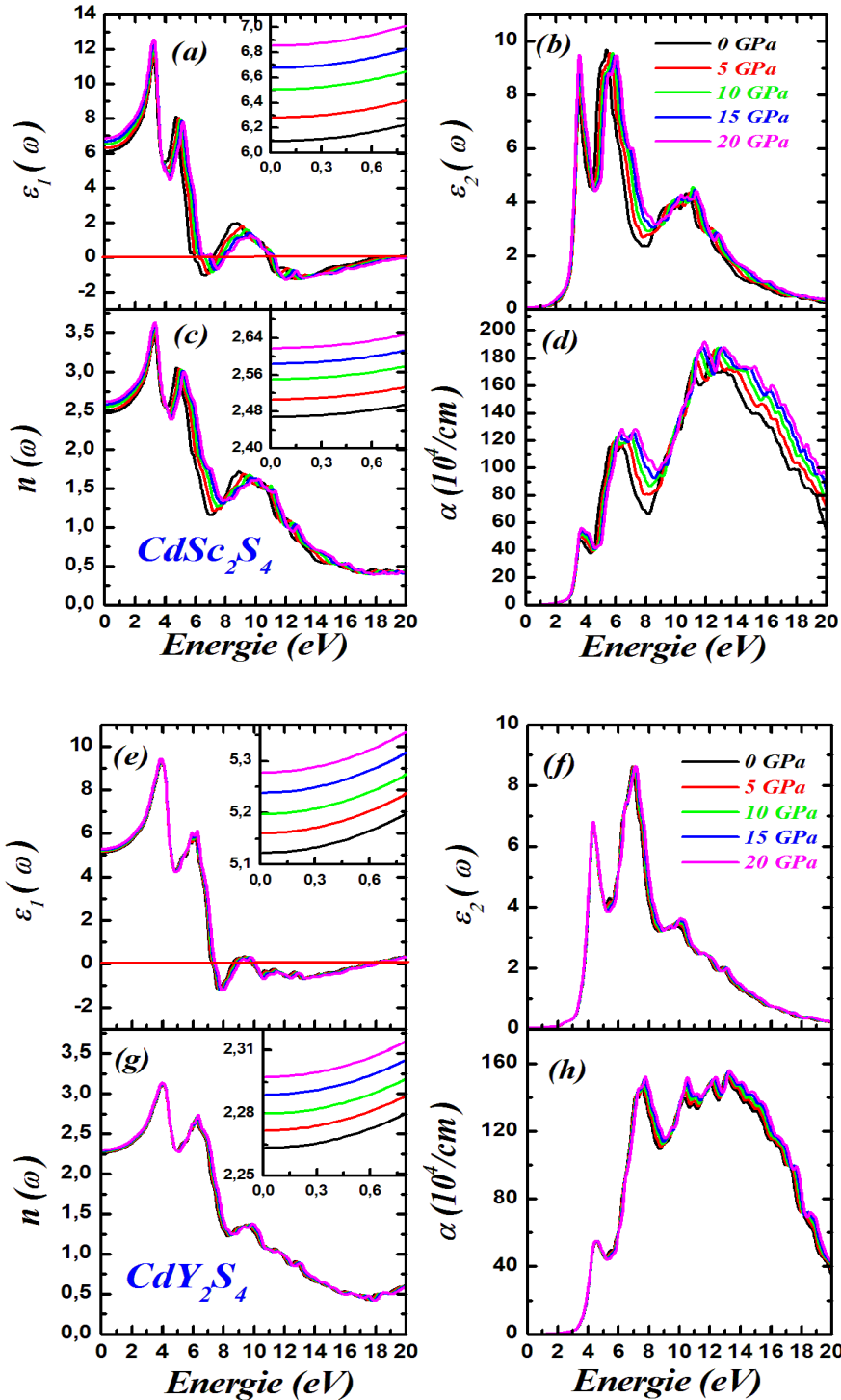


Figure III.7 : Constantes optiques calculée à différentes pressions pour les matériaux ARE₂S₄ (RE = Sc, Y)

La figure III.7.(a, e) représente le spectre de la partie réelle de la fonction diélectrique complexe en fonction de l'énergie des photons pour CdRE₂S₄ (RE = Sc, Y). Ces spectres montrent que l'énergie est dispersée lors du passage à travers un milieu. On parlera donc du constant diélectrique statique, qui correspond à l'équilibre thermodynamique. Cette constante diélectrique statique peut être exprimée par la relation suivante [18]:

$$\varepsilon(\omega)=1+\left(\frac{\hbar\omega_p}{E_g}\right) \quad \text{III.8}$$

Où ω_p est la fréquence du plasma. Cette constante $\varepsilon(0)$ est donc inversement proportionnelle à l'énergie du gap. Les valeurs de la constante diélectrique statique $\varepsilon(0)$ sont respectivement 6.09 et 5.12 pour les matériaux CdSc₂S₄ et CdY₂S₄. Cependant, sous l'effet de la pression, ces valeurs de $\varepsilon(0)$ sont augmentées pour arriver à 6.85 et 5.27 à 20 GPa pour CdSc₂S₄ et CdY₂S₄, respectivement. Cette tendance pourrait provenir de la diminution de l'énergie de gap en fonction de la pression, ce qui est compatible avec la relation III.8. De plus, le pic central de $\varepsilon_1(\omega)$ est situé approximativement à 3,30 eV pour le composé CdSc₂S₄ et à 3.93 eV pour les composé CdY₂S₄, suivis par un deuxième pic situé à 5.37 eV, 6.10 eV pour les composés CdSc₂S₄ et CdY₂S₄, respectivement, dans la région de l'ultraviolet. Ensuite, dans la région des hautes énergies (> 6), le spectre $\varepsilon_1(\omega)$ est rapidement réduit et devient négatif dans l'intervalle d'énergie où les photons sont amortis (amortissement du rayon électromagnétique), puis augmente graduellement jusqu'à zéro à des énergies égales à 5.91 eV et 7.25 eV pour CdSc₂S₄ et CdY₂S₄, respectivement.

La figure III.7 (c, g) illustre la variation de l'indice de réfraction $n(\omega)$ des composés CdRE₂S₄ (RE = Sc, Y) par rapport à l'énergie du photon. Ce paramètre $n(\omega)$ est une grandeur sans dimension et il est à la fois variable et lié aux propriétés optiques, cristallographiques du matériau ou diélectrique et décrit le comportement de la lumière. En examinant les courbes $n(\omega)$, nous pouvons remarquer que les spectres des deux composés augmentent d'une valeur statique $n(0)$ de 2.46, 2.26 pour les deux composés CdSc₂S₄ et CdY₂S₄, respectivement, jusqu'à obtenir des valeurs maximales d'environ 3.33 et 3.11 pour les deux matériaux. Ces valeurs correspondent à des énergies d'environ 3.44 eV et 4.04 eV pour les composés CdY₂S₄ et CdY₂Se₄, respectivement. Pour des énergies supérieurs à 6 eV, le spectre $n(\omega)$ diminue

rapidement avec l'énergie des photons pour atteindre une valeur minimale inférieure à 1 dans la région (*UV*). Nous soulignons ici qu'une diminution de l'indice de réfraction statique et un petit décalage du spectre $n(\omega)$ vers la haute énergie lorsque la pression augmente. Notons que, l'indice de réfraction est généralement déterminé expérimentalement par les mesures élépsométriques dans la gamme spectral variant de 1 eV jusqu'à 5.5 eV ou par les mesures spectroscopiques (transmission et /ou réflexion) dans la gamme de 200 nm jusqu'au 2500 nm les valeurs trouvées ici pour $n(\omega)$ sont comparable à des matériaux transparents utilisés pour les fenêtres optiques dans plusieurs applications.

La figure III.7 (d, h) montre les courbes de coefficient d'absorption $\alpha(\omega)$ de CdRE₂S₄ (RE = Sc, Y). Le coefficient d'absorption dépend de la fréquence est défini comme une partie d'énergie du rayon incident qui est absorbée dans une longueur unitaire du cristal. En conséquence, on observe une grande variété de régions d'absorption à partir de la lumière visible vers la région *UV*, avec un maximum d'absorption situé à 11.79 eV et 6.97 eV pour CdSc₂S₄ et CdY₂S₄, respectivement. Ces maximums sont principalement liés aux transitions électroniques des états RE / Cd "d" aux états S "p". De plus, le seuil d'absorption est situé à 1.81 eV, 2.25 eV pour les composés CdSc₂S₄ et CdY₂S₄, ce qui correspond à la transition directe entre le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction. Sous pression, ce seuil d'absorption est déplacé vers une énergie plus faible causée par la réduction linéaire de l'énergie de gap ($\Gamma_C - \Gamma_V$) contre la pression pour les deux composés. Les présents résultats indiquent que les composés CdRE₂S₄ (RE = Sc, Y) sont des matériaux transparents dans la région infrarouge (*IR*), en conséquence ces matériaux sont des candidats appropriés pour les applications optoélectroniques à lumière visible et *UV*.

III.6 Propriétés thermoélectriques

Dans cette partie nous avons intéressé tout particulièrement au calcul des propriétés thermoélectriques des composés CdRE₂S₄ (RE = Sc, Y) en utilisant le code BoltzTrap [5] en prenant l'énergie de Fermi en tant que potentiel chimique à température zéro. Nous notons ici que, le point k a été augmenté à environ $55 \times 55 \times 29$.

Il est généralement admis que, dans les matériaux semi-conducteurs, un nombre important d'électrons peut être excité pour traverser la bande interdite et ce mouvement de tels

électrons est responsable de la conductivité dans ce matériau. Donc, comme nos composés sont des matériaux semi-conducteurs, la conductivité électrique dépend de la bande d'énergie interdite [19,20], et l'approximation TB-mBJ a estimée la bonne valeur de la bande d'énergie interdite pour les deux matériaux. Les propriétés thermoélectriques ont été calculées sur la base du calcul GGA-TB-mBJ.

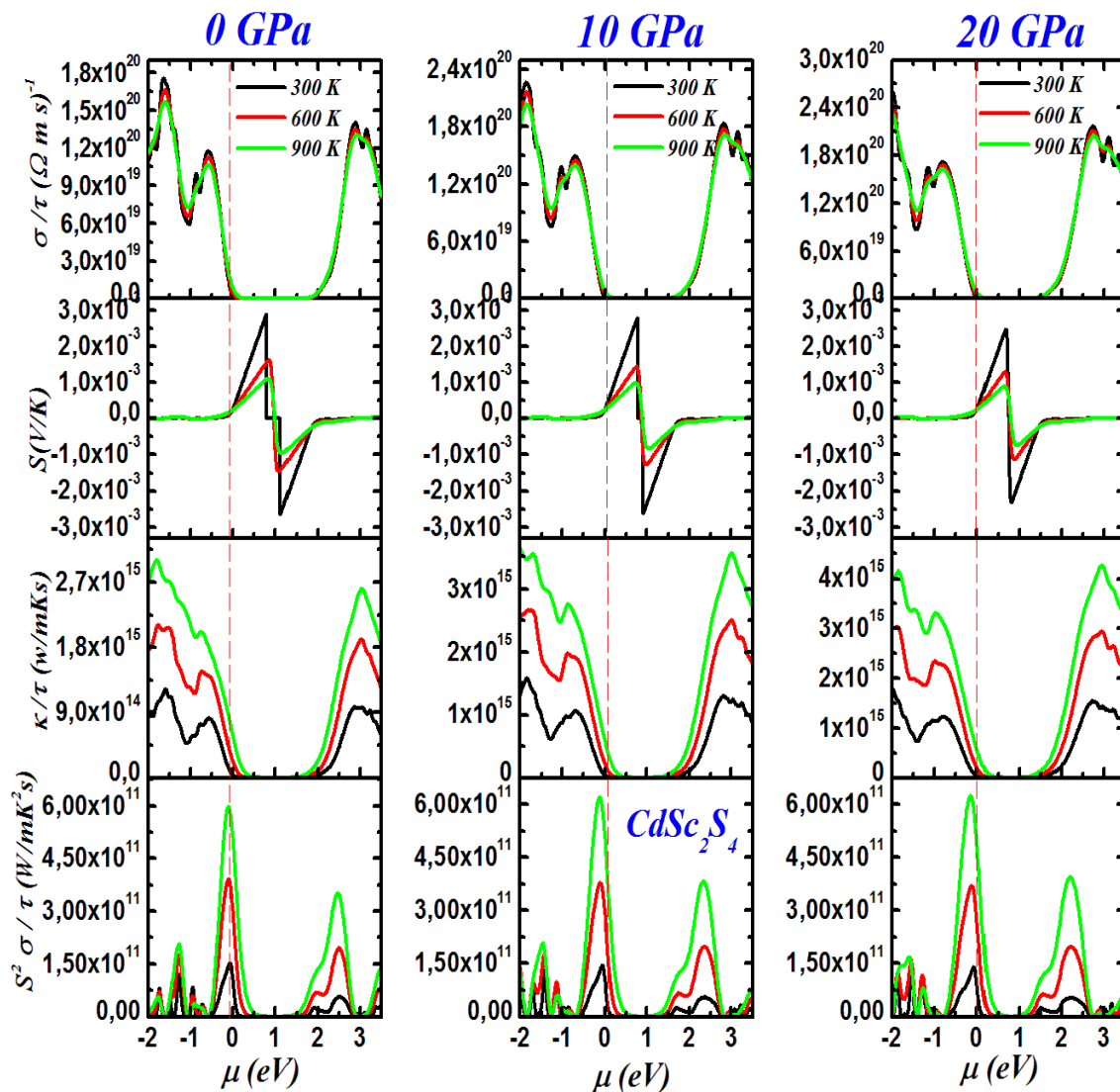


Figure III.8 : La conductivité électrique σ , le coefficient de Seebeck (S), la conductivité thermique électronique κ_e et le facteur de puissance $PF = S^2\sigma$ en fonction du potentiel chimique μ à différentes températures pour $CdSc_2S_4$ et sous différentes pressions.

Les figures III (8, 9) montrent les courbes de la conductivité électrique σ , coefficient de Seebeck (S), conductivité thermique électronique κ_e et le facteur de puissance $PF = S^2\sigma$ en fonction du potentiel chimique μ à différentes températures (300 K, 600 K et 900 K) pour CdRE₂S₄ (RE = Sc, Y). De plus, pour étudier l'effet de pression sur les propriétés thermoélectriques ces quatre coefficients sont calculés à différentes pressions. Le niveau de Fermi est fixé à zéro représenté par des lignes en pointillés sur les figures III (8, 9). Notons que μ a une valeur négative pour la région dopée aux trous (dopage de type p) et positive valeur dans la région dopée aux électrons (dopage de type n).

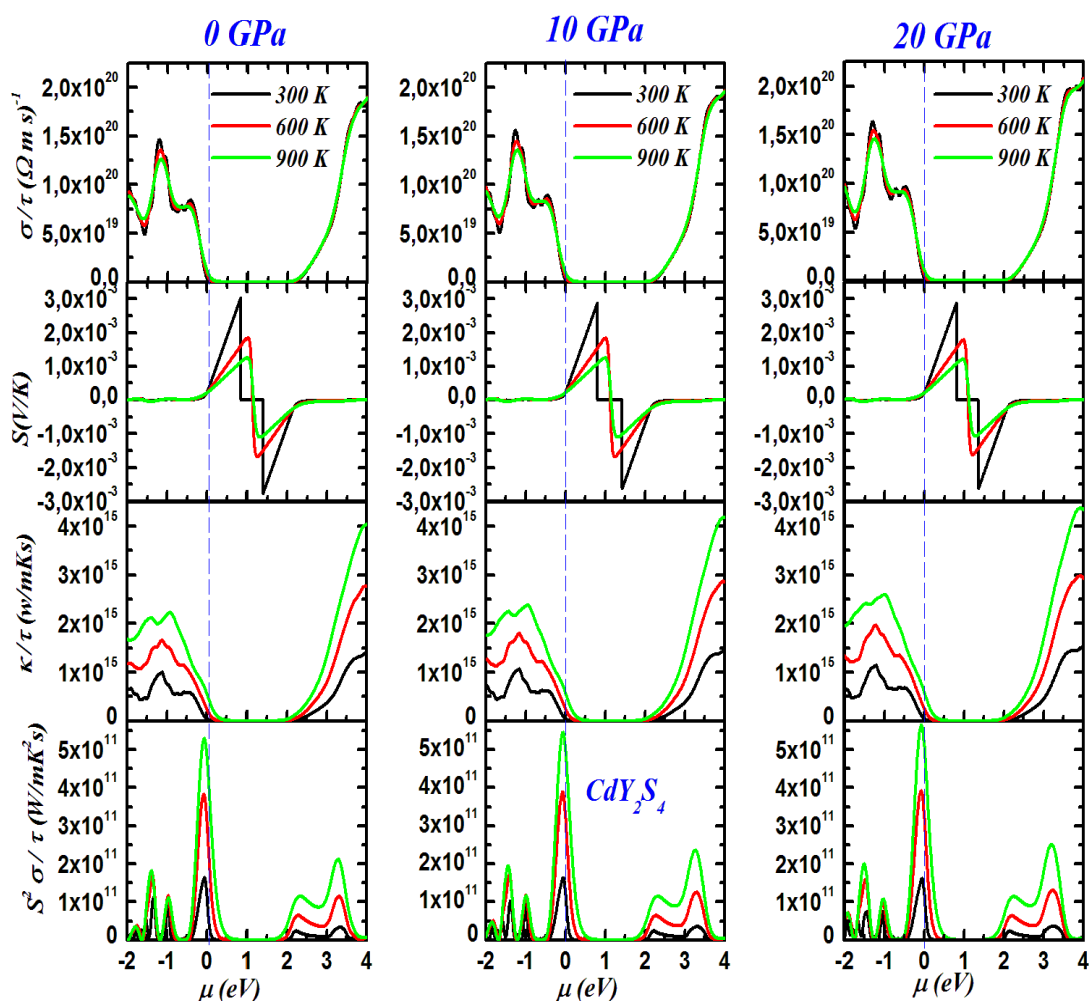


Figure III.9 : La conductivité électrique σ , le coefficient de Seebeck (S), la conductivité thermique électronique κ_e et le facteur de puissance $PF = S^2\sigma$ en fonction du potentiel chimique μ à différents températures pour CdY₂S₄ et sous différentes pressions.

Les figures montrent clairement que la conductivité électrique des deux matériaux est minimale dans la plage du potentiel chimique correspondant à l'énergie de la bande interdite. Cependant, le maximum de σ est atteint à des valeurs plus élevées de potentiel chimique correspondent à un dopage de type n. Cette augmentation maximale à partir d'un niveau de $1.74 \times 10^{20} (\Omega ms)^{-1}$ et $1.8 \times 10^{20} (\Omega ms)^{-1}$, à une pression nulle pour atteindre une valeur d'environ $2.33 \times 10^{20} (\Omega ms)^{-1}$, $2.02 \times 10^{20} (\Omega ms)^{-1}$ à 20 GPa pour CdSc₂S₄ et CdY₂S₄, respectivement. Nous remarquons ici que, la conductivité électrique, σ ne dépend pas de la température T , mais elle dépend de la fonction de distribution de transport ou de la densité d'état. Ainsi, nous avons remarqué que le comportement de σ est indépendant de la température pour les composés CdRE₂S₄ (RE = Sc, Y). Par contre, lorsque P augmente, le maximum de σ se déplace vers une valeur du potentiel chimique inférieure, ce qui est une conséquence du décalage du bord de la bande vers le niveau de Fermi avec la pression externe [Figure III.4](#).

D'après l'analyse des [figures III \(8, 9\)](#), il est clair que pour les deux matériaux, la valeur maximale du coefficient de Seebeck est atteinte dans la région de type n avec la valeur la plus élevée est d'environ $3028 \mu V / K$ pour CdY₂S₄ à température ambiante. En outre, à différentes pressions, la valeur maximale de S est toujours dans la région dopée aux électrons (type n) alors que les conductivités électriques montrent leurs valeurs minimales et diminuer avec l'augmentation de la température pour les deux composés. Nous notons ici que sous l'effet de la pression le maximum de S se déplace vers le niveau de Fermi, proportionnel à la diminution linéaire des gaps avec l'augmentation de la pression hydrostatique [Figure III.2](#). Au niveau de Fermi ($\mu = 0$) S est d'environ $240.2 \mu V / K$ et $258.5 \mu V / K$ pour CdSc₂S₄ et CdY₂S₄, respectivement. Ces valeurs positives montrent que les porteurs de charge majoritaires sont les trous. Ce qui indique que les deux matériaux CdSc₂S₄ et CdY₂S₄ sont des semi-conducteurs de *Type-p* [\[21,22\]](#).

Puisque la conductivité thermique électronique κ_e est donnée par la loi de Wiedemann-Franz $\kappa_e = L\sigma T$. Nous remarquons que le maximum de et le minimum de κ_e , pour les composés CdS₄RE₂ (RE = Sc, Y) ([Figure III \(8,9\)](#)) sont obtenus dans la région dopée aux électrons comme le cas de la conductivité électronique. De plus, à température constante, le maximum de κ_e augmente avec l'augmentation de la pression appliquée, mais cette augmentation n'est pas significative à 300 K, alors qu'il devient légèrement plus grand pour une température élevée. D'autre part, à pression constante, on constate que κ_e est

proportionnelle à l'augmentation de la température, car selon la Loi Wiedemann-Franz σ est presque constante et donc l'augmentation de la température est responsable de l'augmentation de κ_e . Au niveau de Fermi ($\mu = 0$) κ_e est d'environ $5.96 \times 10^{14} \text{ w / mKs}$, $4.6 \times 10^{14} \text{ w / mKs}$ pour CdSc₂S₄ et CdY₂S₄, respectivement.

De plus, à température constante, le maximum de k augmente avec l'augmentation de la pression appliquée, mais cette augmentation n'est pas significative à 300 K, alors qu'il devient légèrement plus grand pour une température élevée.

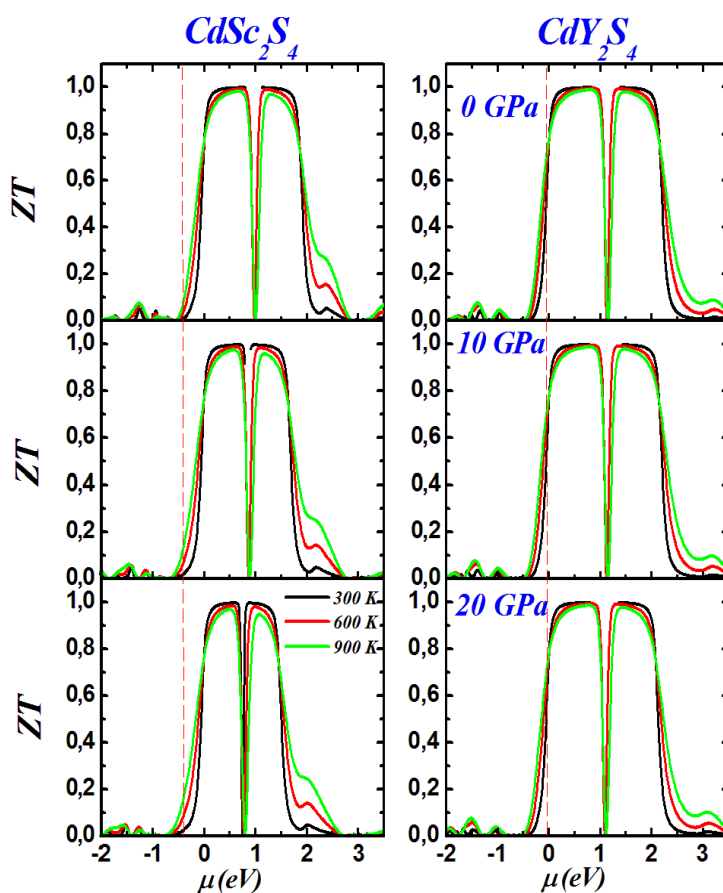


Figure III.10 : La valeur électronique de facteur de mérite ZT des composés CdSc₂S₄ et CdY₂S₄ en fonctions du potentiel chimique à différentes températures et pressions.

Les figures III (8,9) présentent aussi les courbes du facteur de puissance $PF = S^2\sigma$ des composés CdS₄RE₂ (RE = Sc, Y) en fonction de la température. Ce facteur de puissance PF est généralement utilisé pour mesurer la capacité de production d'électricité des matériaux. Il est évident de ces courbes que la valeur du facteur de puissance pour les deux matériaux est plus grande pour le cas du dopage de Type-p que pour les régions du dopage de type n,

puisque la valeur maximale de PF présente un potentiel chimique d'environ $\mu = -0.065$ pour le composé CdSc₂S₄ et $\mu = -0.052$ eV pour CdY₂S₄ composé.

Notons que, le facteur de mérite est sans dimension, ZT est défini par $S^2\sigma T/\kappa$, avec $\kappa = \kappa_e + \kappa_l$ est la conductivité thermique totale et κ_e , κ_l sont la conductivité thermique électronique et du réseau, respectivement. Néanmoins, en supposant que ZT soit déterminé par $S^2\sigma T/\kappa_e$, nous illustrons le ZT calculé sous la pression externe du CdRE₂S₄ (RE=Sc, Y) en fonction du potentiel chimique dans [Figure III.10](#). Comme le montre cette figure, il est clair que ZT a atteint l'unité dans la plage où le potentiel chimique est correspondant aux valeurs maximales de S et sa diminution avec la température croissante pour les deux matériaux. Au niveau de Fermi les valeurs de ZT sont 0.77, 0.76 pour les composés CdSc₂S₄ et CdY₂S₄, respectivement, et restent presque constants sous l'effet de la température et de la pression. Malheureusement, puisque le κ_l n'est pas compté dans le calcul de ZT et dans le cas des matériaux semi-conducteurs, la conductivité thermique du réseau peut être aussi importante ou même plus considérable par rapport au κ_e . Les valeurs de ZT peuvent être surestimées pour les deux matériaux.

III.7 Conclusion

Dans cette partie, nous avons effectué des calculs détaillés en utilisant la méthode FP-APW + lo pour déterminer les propriétés structurales, électroniques, optiques et thermoélectriques des composés CdRE₂S₄ (RE = Sc, Y). Les propriétés structurales calculées concordent bien avec les données expérimentales disponibles dans la littérature. Les matériaux présentés sont des semi-conducteurs avec une bande interdite à gap direct d'environ 1.86 eV, 2.18 eV pour les composés CdSc₂S₄ et CdY₂S₄, respectivement. Les valeurs des gaps obtenus par l'approximation GGA-TB-mBJ s'accordent bien avec la valeur déduit des mesures expérimentales. En plus, ces valeurs de gap sont examinées sous l'effet de la pression externe allant jusqu'à 20 GPa, où nous avons clairement constaté une diminution linéaire des énergies du gap par rapport à la pression. Nos spectres optiques calculés sur une large gamme d'énergie photonique variant de 0 à 20 eV suggèrent que les composés CdRE₂S₄

(RE = Sc, Y) présentent une forte réponse dans la gamme d'énergie entre la lumière visible et les régions extrêmes UV. Par conséquent, la valeur de la bande interdite et la forte absorption d'énergie dans ce domaine font de ces matériaux des bons candidats pour les dispositifs optoélectroniques. En effet, les propriétés thermoélectriques calculées indiquent que les composés CdSc₂S₄ et CdY₂S₄ présentent des propriétés thermoélectriques intéressantes. Sous l'effet de la pression, le maximum de S se déplace vers le niveau de Fermi, qui est proportionnel à la diminution linéaire des énergies du gap avec l'augmentation de la pression hydrostatique. Mais au niveau de Fermi, les valeurs de S et ZT sont presque constantes. Enfin, nous espérons que cette étude pourra fournir des informations et des paramètres très utiles pour l'exploration expérimentale de ces composés.

Références

- [1] G.K.H. Madsen, P. Blaha, K. Schwarz, E. Sjöstedt, L. Nordström, Phys. Rev. B 64 (2001) 195134.
- [2] Z. Wu, R.E. Cohen, Phys. Rev. B 73 (2006) 235116.
- [3] F. Tran, P. Blaha, Phys. Rev. Lett. 102 (2009) 226401.
- [4] H.J. Monkhorst, J.D. Pack, Phys. Rev. B 13 (1976) 5188.
- [5] G.K.H. Madsen, D. Singh, Comput. Phys. Commun. 175 (2006) 67.
- [6] L. Zhang, D.J. Singh, Phys. Rev. B 80 (2009) 075117.
- [7] R. Bakhtiar Ul Haq, S. Ahmed, AlFaify, Faheem K. Butt, A. Shaari, A. Laref, Intermetallics 93 (2018) 235–243.
- [8] S. AlFaify, Bakhtiar Ul Haq, R. Ahmed, Faheem K. Butt, M.M. Alsardia, J. Alloy. Comp. 739 (2018) 380–387.
- [9] F.D. Murnaghan, Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A 30 (1944) 5390
- [10] L. Pawlak, K. Falkowski, S. Pokrzywnicki, J. Solid State Chem. 37 (1981) 228.
- [11] P. de La Mora, J.B. Goodenough, J. Solid State Chem. 70 (1) (1987) 121–128.
- [12] O.Schevciw, William , B.White . Res. Bull. 18 (1983) 1059–1068.
- [13] M. Boujnah, O. Dakir, H. Zaari, A. Benyoussef, A. El Kenz, J. Appl. Phys. 116 (2014) 123703.
- [14] M. Yousaf, Q. Mahmood, M. Hassan, M. Rashid, A. Laref, J. Supercond. Nov. Magnetism (2018), <https://doi.org/10.1007/s10948-018-4646-3>.
- [15] C. Ambrosch-Draxl, J.O. Sofo, Comput. Phys. Commun. 175 (2006) 1.
- [16] F. Wooten, Optical Properties of Solids, Academic Press, New York (1972).
- [17] K.M. Wong, Jpn. J. Appl. Phys. 48 (2009) 085002.
- [18] D. Penn, Phys, Rev. E. 128 (1962) 2093.
- [19] M. Yaseen, Q. Mahmood, Shahid M. Ramay, I. Ali, M.Y. Naz, Asif Mahmood, J. Supercond. Nov. Magnetism (2017), <http://dx.doi.org/10.1007/s10948-017-4337-5>.
- [20] G. Jeffrey Snyder, T. Caillat, J.-P. Fleurial, Mater. Res. Innovat. 5 (2001) 67–73.
- [21] G. B Usch and D J. F. Dillon, Chairmen Journal of Applied Physics 39 (1968) 2
- [22] Atta Ullah Khan, Rabih Al Rahal Al Orabi, Amir Pakdel, Jean-Baptiste Vaney, Bruno Fontaine, Regis Gautier, Jean-Francois Halet, Seiji Mitani and Takao Mori, American Chemical Society 29 (2017) 2988-2996.

—————> *Chapitre IV* <—————

Etude des propriétés structurales, optoélectroniques et thermoélectriques de XLa₂S₄ (X = Ba, Ca)

IV.1 Introduction

IV.2 Détails de calcul

IV.3 Propriétés structurales

IV.6 Propriétés élastiques

IV.5 Propriétés électroniques

IV.5.1 Structures des bandes

IV.5.2 Densités d'états (DOS)

IV.6 Propriétés optiques

IV.7 Propriétés thermoélectriques

IV.8 Conclusion

IV.1 Introduction

En raison de l'efficacité de transmission infrarouge élevée (8-14 μm), de la bonne résistance thermique [1], de la résistance à la corrosion et de la durabilité mécanique [2], et du faible coût de fabrication, les composés XLa_2S_4 ($X = \text{Ba}; \text{Ca}$) sont couramment utilisés comme fenêtres infrarouge, lentilles, composants optiques pour équipements laser, caméras thermiques, systèmes de vision nocturne, systèmes de guidage de missiles [3–5]. Ces composés sont plus durs et présentent également une résistance à la corrosion et à la chaleur supérieure à celle du ZnS et du ZnSe, bien que leur coefficient de dilatation thermique soit supérieur à celui du ZnS et du ZnSe [6].

Récemment, des études expérimentales sont achevées sur les composés $BaLa_2S_4$ et $CaLa_2S_4$ en phase poudre [7, 8], [9–12] pour la production de céramique [4, 13, 14]. En effet, *Celia et al.* [15] ont défini les propriétés optiques de $CaLa_2S_4$ en mesurant les spectres de réflectance dans l'infrarouge moyen et lointain. En plus, *Li et al* [16] ont synthétisé avec succès le composé $CaLa_2S_4$ par la méthode de chimie humide et la décomposition thermique. Malheureusement, malgré les propriétés intéressantes des composés XLa_2S_4 ($X = \text{Ba}; \text{Ca}$) ainsi que leurs applications importantes dans les technologies électroniques et optiques, il n'existe que peu de données expérimentales sur les propriétés structurales, électroniques, optiques et élastiques disponibles dans la littérature sur ces composés. C'est la raison pour laquelle nous avons étudié les propriétés structurales, électroniques, optiques, élastiques et thermoélectriques des composés XLa_2S_4 ($X = \text{Ba}; \text{Ca}$) en utilisant la méthode FP-APW+lo basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

IV.2 Détails de calcul

Dans cette partie de notre travail, nous avons utilisé la méthode des ondes planes augmentées à potentiel total (*Full Potential Augmented plane Waves : FP-APW*) implémentée dans le code Wien2k; dans le cadre de la théorie de fonctionnelle de la densité (DFT). Pour le potentiel d'échange et de corrélation nous avons utilisé l'approximation du gradient généralisé (GGA) para-métrisé par Wu et Cohen [17] dite GGA-WC. Pour le calcul des propriétés électroniques et optiques on a opté pour la nouvelle approximation de Tran-Blaha qui est la version modifiée de Becke et Johnson (TB-mBJ) [18]. Ce potentiel reproduit l'énergie du gap proche des valeurs de l'expérience pour une grande variété des semi-conducteurs et des isolants.

Dans la méthode FP-APW+lo, la fonction d'onde ψ , la densité électronique ρ et le potentiel v sont développés en combinaison harmoniques sphériques multipliés par les fonctions radiales autour des sites atomiques l_{max} , et un développement en série de Fourier dans la région interstitielle. Cette région est limitée par un rayon de coupure $RMT_{min} * K_{max}$ (RMT_{min} est le plus petit rayon de la sphère de muffin-tin (MT), K_{max} est le cut-off du vecteur d'onde pour les ondes planes) ; il correspond à la norme du plus grand vecteur d'onde utilisé pour le développement en ondes planes des fonctions propres. Les valeurs des rayons des sphères atomiques de type muffin-tin RMT sont égales à 2.5 pour les atomes Ba, Ca et La, et 2.44 pour S. La densité de charge de Fourier Gmax est de 12 Ry. En ce qui concerne l'expansion des ondes à l'intérieur de la sphère atomique, le nombre quantique maximal l_{max} a été pris égal à 10. L'échantillonnage de la zone de Brillouin a été effectué dans l'esprit de la méthode de Monkhorst et Pack [7] où nous avons choisi un échantillonnage de 1400 $Kpoint$.

IV.3 Propriétés structurales

L'étape la plus importante dans un calcul ab-initio est la détermination des propriétés structurales du matériau étudié. La connaissance de ces informations nous permet d'accéder par la suite à d'autres propriétés physiques (électroniques, optiques, ...). Dans notre cas la structure cristalline de $BaLa_2S_4$ et $CaLa_2S_4$ est de type tétragonale (groupe d'espace I-42d) comprenant 28 atomes (Figure IV.1). Les paramètres de cellules unitaires des structures cristallines initiales sont $a = b = 8,987 \text{ \AA}$, $c = 8,926 \text{ \AA}$ pour $BaLa_2S_4$ et $a = b = 8,67 \text{ \AA}$, $c = 8,733 \text{ \AA}$ pour $CaLa_2S_4$ [19, 20].

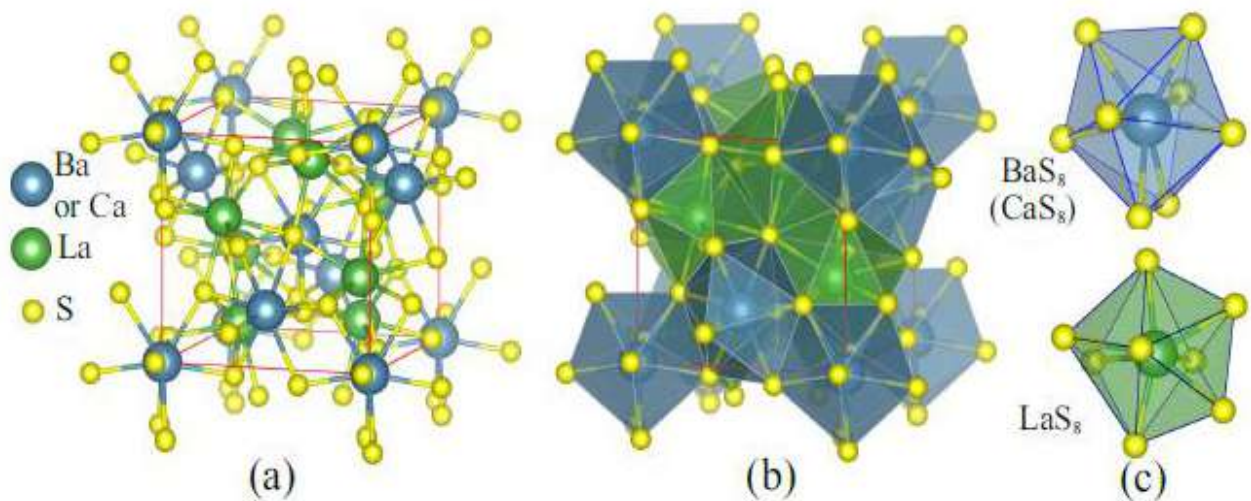


Figure IV.1 : (a) Structure cristalline, (b) l'empilement d'octaèdres et (c) la disposition des atomes dans les octaèdres XS_8 et LaS_8 des composés $BaLa_2S_4$ et $CaLa_2S_4$.

Pour l'optimisation de ces structures, nous avons en première lieu, relaxé les atomes de nos matériaux en donnant au paramètre du réseau la valeur expérimentale. L'étape suivante consiste à déterminer a_0 , V_0 , E_0 . Pour cela, nous avons calculé l'énergie totale E_{tot} pour différentes valeurs du volume [Figure VI.2](#) puis en ajustant par l'équation d'état de Murnaghan [\[21\]](#) :

$$E(V)=E_0+\left[\frac{B_0V}{B'_0(B'_0-1)}\right] \times [B'_0 \left(1 - \frac{V_0}{V}\right) + \left(\frac{V_0}{V}\right)^{B'_0} - 1] \quad \text{IV.1}$$

Où E_0 , B_0 et V_0 sont respectivement: l'énergie totale, le module de compression et le volume à l'équilibre. B' est la dérivée du module de compression par rapport à la pression d'équilibre. Le module de compression est évalué au minimum de la courbe $E(V)$ par la relation :

$$B = V \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \quad \text{VI.2}$$

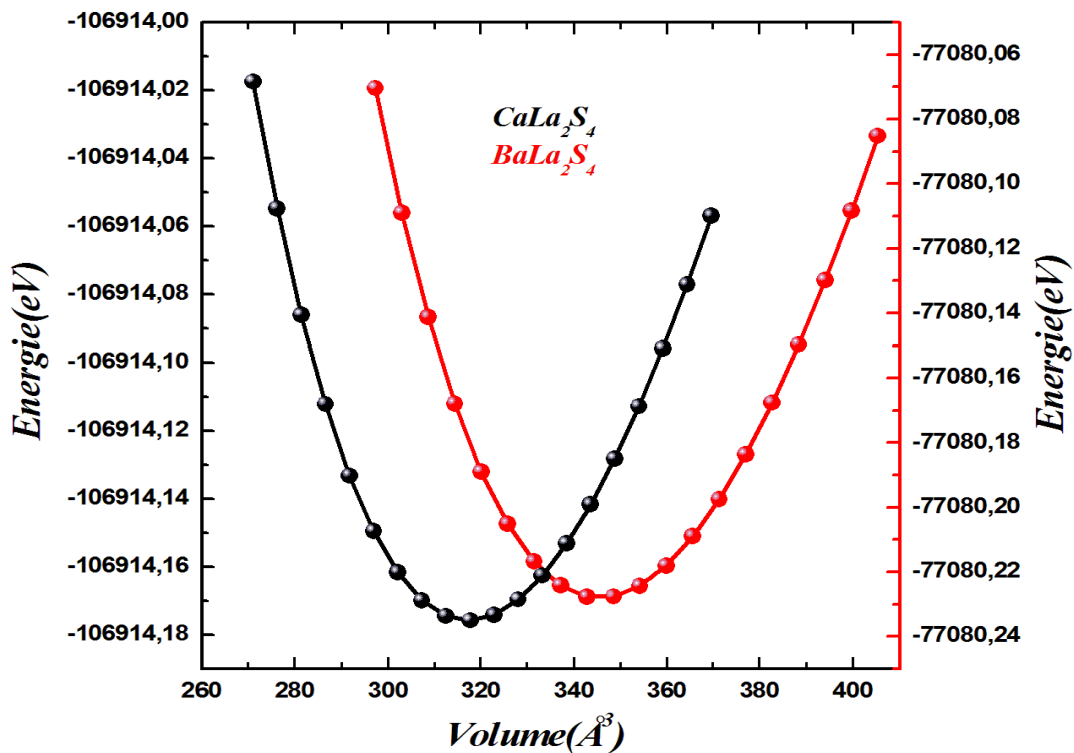


Figure IV.2 : Variation de l'énergie totale en fonction du volume obtenu en utilisant la GGA-WC pour les composés $BaLa_2S_4$ et $CaLa_2S_4$.

Les résultats numériques obtenus après l'ajustement de ces courbes sont représentés dans le [tableau IV.1](#) accompagnés de quelques données expérimentales pour la comparaison.

Nous avons remarqué que les constantes du réseau calculées de $BaLa_2S_4$ et $CaLa_2S_4$ sont en bon accord avec ceux rapportées dans la littérature [21, 22].

Tableau IV.1 : Constantes du réseau optimisées de XLa_2S_4 (X = Ba; Ca) en comparaison avec les données disponibles.

Paramètres du réseau (Å)		a	c	c/a
$BaLa_2S_4$	Notre calcul	8.982	8.935	0.9948
	Exp.[21]	8.987	8.926	–
$CaLa_2S_4$	Notre calcul	8.674	8.733	1.0067
	Exp.[22]	8.679	8.723	–

IV.4 Propriétés élastiques

Pour étudier les propriétés élastiques de $BaLa_2S_4$ et $CaLa_2S_4$, nous avons utilisé le logiciel élastique [23]. À partir de la structure cristalline initiale de $BaLa_2S_4$ (ou $CaLa_2S_4$), nous avons créé 126 structures de déformation composées de six types différents de déformation de $BaLa_2S_4$ et de $CaLa_2S_4$ avec des déformations comprises entre -5% et 5%. Les constantes élastiques de $BaLa_2S_4$ et $CaLa_2S_4$ sont calculées sur la base de la dérivée de second ordre $E''(\eta)$ de l'ajustement polynomial $E=E(\eta)$ de l'énergie à une déformation nulle :

$$c_{\alpha\beta} = \frac{1}{V_0} \frac{\partial^2 E}{\partial \eta_\alpha \partial \eta_\beta} \Big|_{\eta=0} \quad \text{IV.3}$$

Où, α, β indices montrant les types de déformations élastiques dans le cristal; V_0 le volume du cristal η_α, η_β les déformations dans différentes directions du système de coordonnées cartésiennes. E l'énergie totale de la structure de déformation.

Le module de compression et le module de cisaillement de XLa_2S_4 (X = Ba; Ca) peuvent être calculés à partir des approximations de Voigt et de Reuss:

$$B_V = \frac{1}{9} [(C_{11} + C_{22} + C_{33}) + 2(C_{12} + C_{13} + C_{23})] \quad \text{IV.4}$$

$$B_R = [(S_{11} + S_{22} + S_{33}) + 2(S_{12} + S_{13} + S_{23})]^{-1} \quad \text{IV.5}$$

$$G_V = \frac{1}{15} [(C_{11} + C_{22} + C_{33}) - (C_{12} + C_{13} + C_{23}) + 3(C_{44} + C_{55} + C_{66})] \quad \text{IV.6}$$

$$G_R = 15[4(S_{11} + S_{22} + S_{33}) - (S_{12} + S_{13} + S_{23}) + 3(S_{44} + S_{55} + S_{66})]^{-1} \quad \text{IV.7}$$

où $C_{11} = C_{22}$, $C_{13} = C_{23}$, $C_{55} = C_{44}$, $S_{11} = S_{22}$, $S_{13} = S_{23}$, $S_{55} = S_{44}$ car XLa_2S_4 ($X = Ba; Ca$) adoptent une structure tétragonal. Hill, a prouvé que les approximations de Voight et de Reuss donnent des valeurs différentes, par rapport à la valeur réelle des modules d'élasticité [24,25]. Pour nos calcul, nous avons calculé le module de compression B et le module de cisaillement G de XLa_2S_4 ($X = Ba; Ca$) en utilisant l'approximation de Hill:

$$B_H = \frac{1}{2}(B_V + B_R) \quad \text{IV.8}$$

$$G_H = \frac{1}{2}(G_V + G_R) \quad \text{IV.9}$$

Le module de Young E et le coefficient de Poisson peuvent être calculés en fonction des valeurs de B et G:

$$E = \frac{9BG}{3B + G} \quad \text{IV.10}$$

$$\nu = \frac{3B - 2G}{2(3B + G)} \quad \text{IV.11}$$

Dans cette étude, en utilisant l'approximation GGA-WC, nous avons calculé les constantes élastiques C_{11} , C_{12} , C_{13} , C_{33} , C_{44} , C_{66} de XLa_2S_4 ($X = Ba; Ca$) et leurs propriétés élastiques, telles que le module d'élasticité B, G, E et le coefficient de Poisson (Tableau IV.2).

Tableau IV.2 : Valeurs calculées (en GPa) des constantes élastiques C_{ij} , valeurs moyennes du module de compression (B), du module de cisaillement (G), de module Young (E) et coefficient de Poisson de cristaux XLa_2S_4 ($X = Ba; Ca$) avec l'approximation de Hill.

	C_{11}	C_{12}	C_{13}	C_{33}	C_{44}	C_{66}	B	G	E	ν
BaLa₂S₄	109.1	37.5	26.5	107.5	25.5	22.3	56.24	29.50	75.33	0.28
CaLa₂S₄	115.1	27.8	34.0	104.3	26.9	25.4	58.42	31.08	79.19 95.84 [2]	0.27

A partir des constantes élastiques, nous pouvons examiner la stabilité structurale des composés XLa_2S_4 ($X = Ba; Ca$) à pression ambiante. Selon Nye [26], un cristal tétragonal possède la stabilité mécanique si les constantes élastiques répondent aux critères suivants:

$C_{11}>0$, $C_{33}>0$, $C_{44}>0$, $C_{66}>0$, $(C_{11}-C_{12})>0$, $(C_{11}+C_{33}-2C_{13})>0$, $[2(C_{11}+C_{12})+C_{33}+4C_{13}]>0$. Ces critères sont bien assurés dans le cas de $BaLa_2S_4$ et $CaLa_2S_4$, ce qui indique que nos composés sont mécaniquement stables.

Le rapport B/G peuvent être utilisé pour évaluer la ductilité ou la fragilité d'un matériau [19, 20]. En conséquence, le matériau révèle une ductilité si son rapport B/G est supérieur à 1.75 et que la pression de Cauchy est positive. Les rapports B/G de $BaLa_2S_4$ et $CaLa_2S_4$ sont respectivement 1.91 et 1.96, indiquant que la ductilité de $BaLa_2S_4$ est supérieure à celle de $CaLa_2S_4$. La ductilité de $BaLa_2S_4$ et $CaLa_2S_4$ répond également au critère de Frantsevich [27] pour la constante de Poisson: $\nu > 0.26$. La valeur calculée du module de Young de $CaLa_2S_4$ est en bon accord avec la valeur expérimentale disponible [2]. De plus, le [tableau IV.2](#) montre que les valeurs des modules d'élasticité de $BaLa_2S_4$ sont légèrement supérieures à celles de $CaLa_2S_4$ (3.7% pour le module de compression, 5.1% pour le module de cisaillement et 4.9% pour le module de Young). Les valeurs de ν trouvées égales à 0.28 et 0.27 pour $BaLa_2S_4$ et $CaLa_2S_4$, respectivement, impliquant une forte contribution ionique peuvent être attendues dans la liaison intra-atomique, ce qui est cohérent avec l'observation ci-dessus dans la densité d'état.

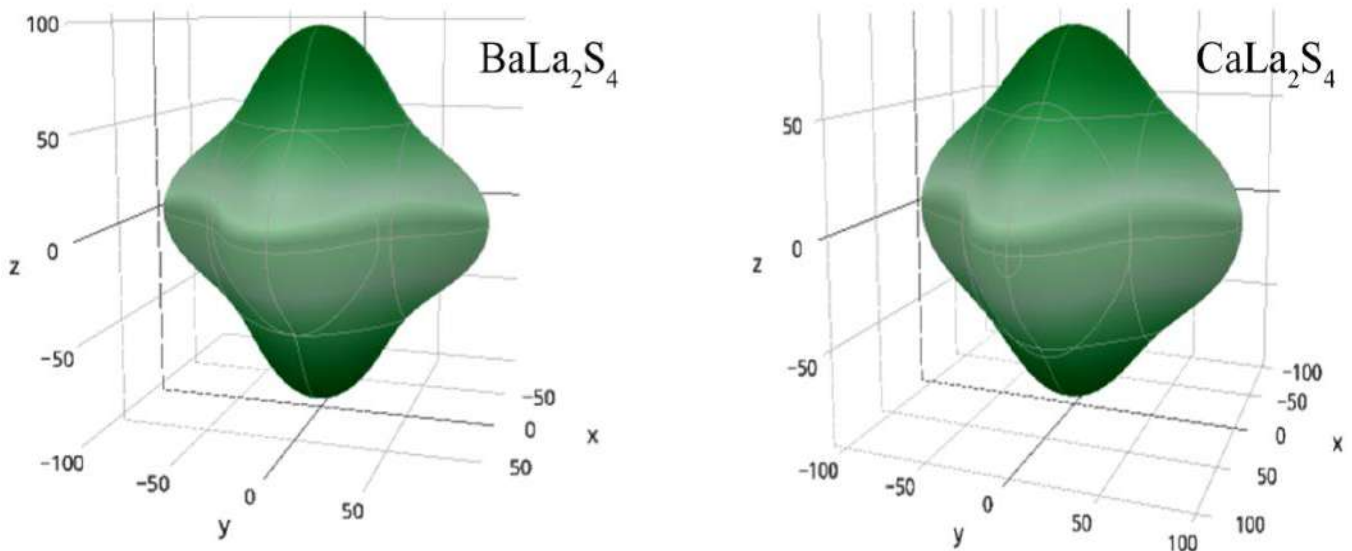


Figure IV.3 : Représentations de surface courbes tridimensionnelles (3D) du module de Young pour $BaLa_2S_4$ et $CaLa_2S_4$.

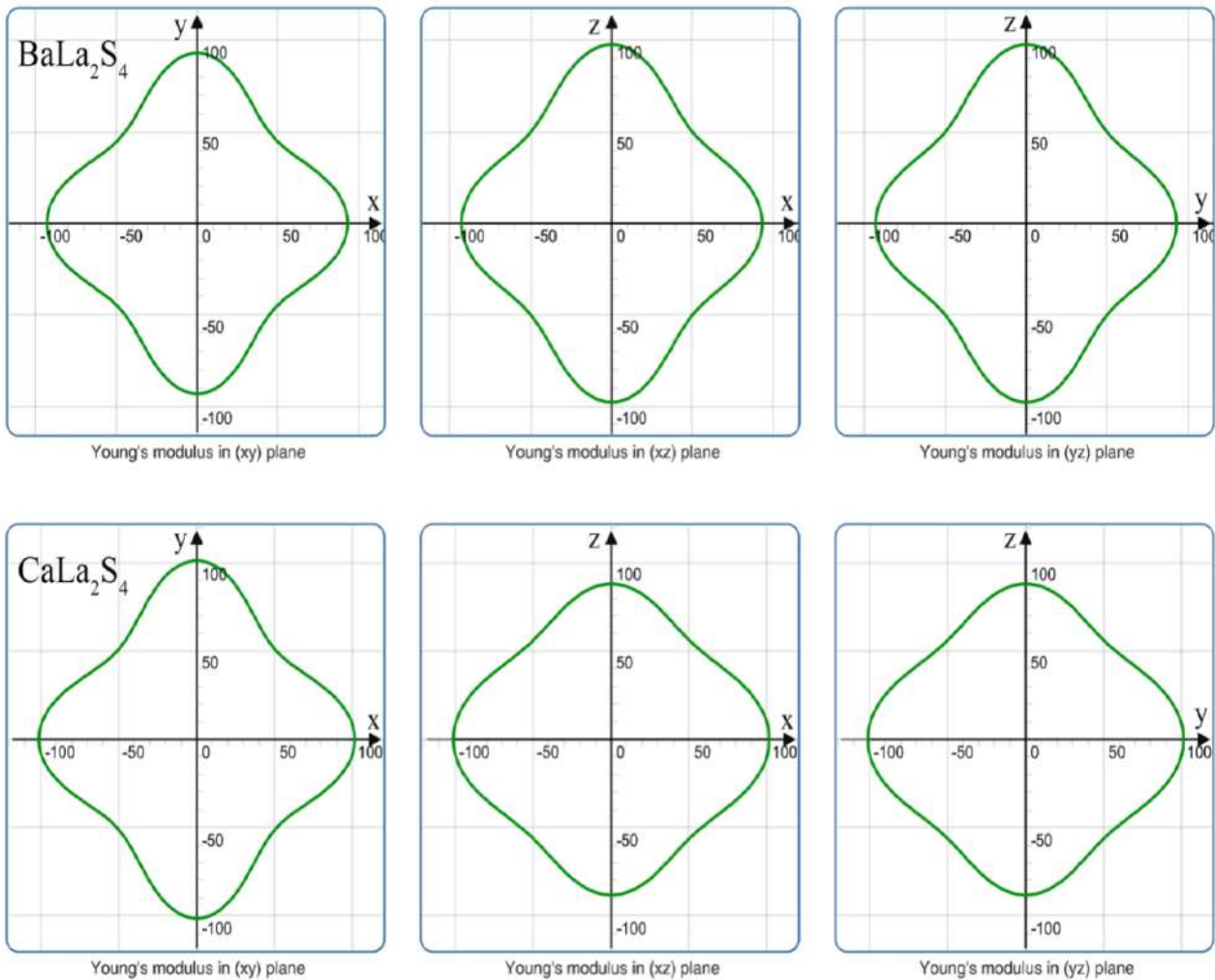


Figure IV.4 : Représentations des projections du module de Young dans trois plans différents pour $BaLa_2S_4$ et $CaLa_2S_4$.

L'anisotropie élastique d'un cristal peut apporter une grande contribution à ses propriétés mécaniques telles que la déformation plastique anisotrope, le comportement des fissures et l'instabilité élastique [28]. D'après le [tableau IV.2](#), nous avons remarqué que $C_{11} > C_{33}$ et $C_{44} > C_{66}$ indiquent que les composés XLa_2S_4 ($X = Ba, Ca$) sont des matériaux anisotropes. Par conséquent, l'anisotropie élastique des composés tétragonaux XLa_2S_4 ($X = Ba, Ca$) a été étudiée pour ses applications techniques ultérieures. Pour quantifier l'anisotropie élastique des monocristaux de XLa_2S_4 ($X = Ba, Ca$), nous avons calculé le module de Young en trois dimensions [Figure IV \(3,4\)](#) à l'aide de l'application ELATE [29]. Pour chaque phase tétragonale XLa_2S_4 ($X = Ba, Ca$), la dépendance directionnelle du module de Young E est décrite par l'équation suivante [30] :

$$\frac{1}{E} = S_{11}(L_1^4 + L_2^4) + (2S_{13} + S_{44})(L_1^2L_3^2 + L_2^2L_3^2) + S_{33}L_3^4 + (2S_{12} + S_{66})L_1^2L_2^2 \quad \text{IV.12}$$

Où S_{ij} sont les constantes élastiques de complaisance ; L_1 , L_2 et L_3 sont les cosinus directionnels par rapport aux axes x , y et z , respectivement. Les modules de Young dans les plans (xz) et (yz) du cristal BaLa₂S₄ (ou CaLa₂S₄) sont complètement identiques et ils diffèrent dans le plan (xy) . Ce qui indique que l'anisotropie élastique des cristaux de XLa₂S₄ est compatible avec l'anisotropie optique dans les différents plans décrits dans la section IV.6.

IV.5 Propriétés électroniques

IV.5.1 Structures des bandes

La théorie de bandes d'énergie des solides est une approche qui permet l'étude des propriétés électroniques des structures périodiques ce qui permet la classification de tous les cristaux en métaux, semi-conducteurs et isolants suivant le degré de remplissage de bande d'énergie dans leur état fondamental.

Les structures de bandes des composés XLa₂S₄ ($X = \text{Ba, Ca}$) ont été calculées suivant les directions de haute symétrie dans la zone de Brillouin, en utilisant les deux approximations WC-GGA et TB-mBJ [Figure IV.5](#). De ces figures, on remarque que le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction sont localisé au point Γ , ce qui indique que les deux composés BaLa₂S₄ et CaLa₂S₄ possèdent un gap direct. Ce gap est d'environ 2.03 eV et 2.12 eV pour BaLa₂S₄ et CaLa₂S₄ respectivement utilisant l'approximation GGA-WC. Notons que le gap déduit par cette méthode est sous-estimé par rapport aux données expérimentales [Tableau IV.3](#). Cette divergence s'explique par le fait que l'approximation GGA ne décrit pas précisément l'énergie d'échange-corrélation [\[6\]](#). D'autre part, en utilisant l'approximation TB-mBJ, les bandes interdites calculées de BaLa₂S₄ et CaLa₂S₄ sont respectivement 2.63 eV et 2.80 eV, ce qui concorde bien avec les données expérimentales de White [\[31\]](#).

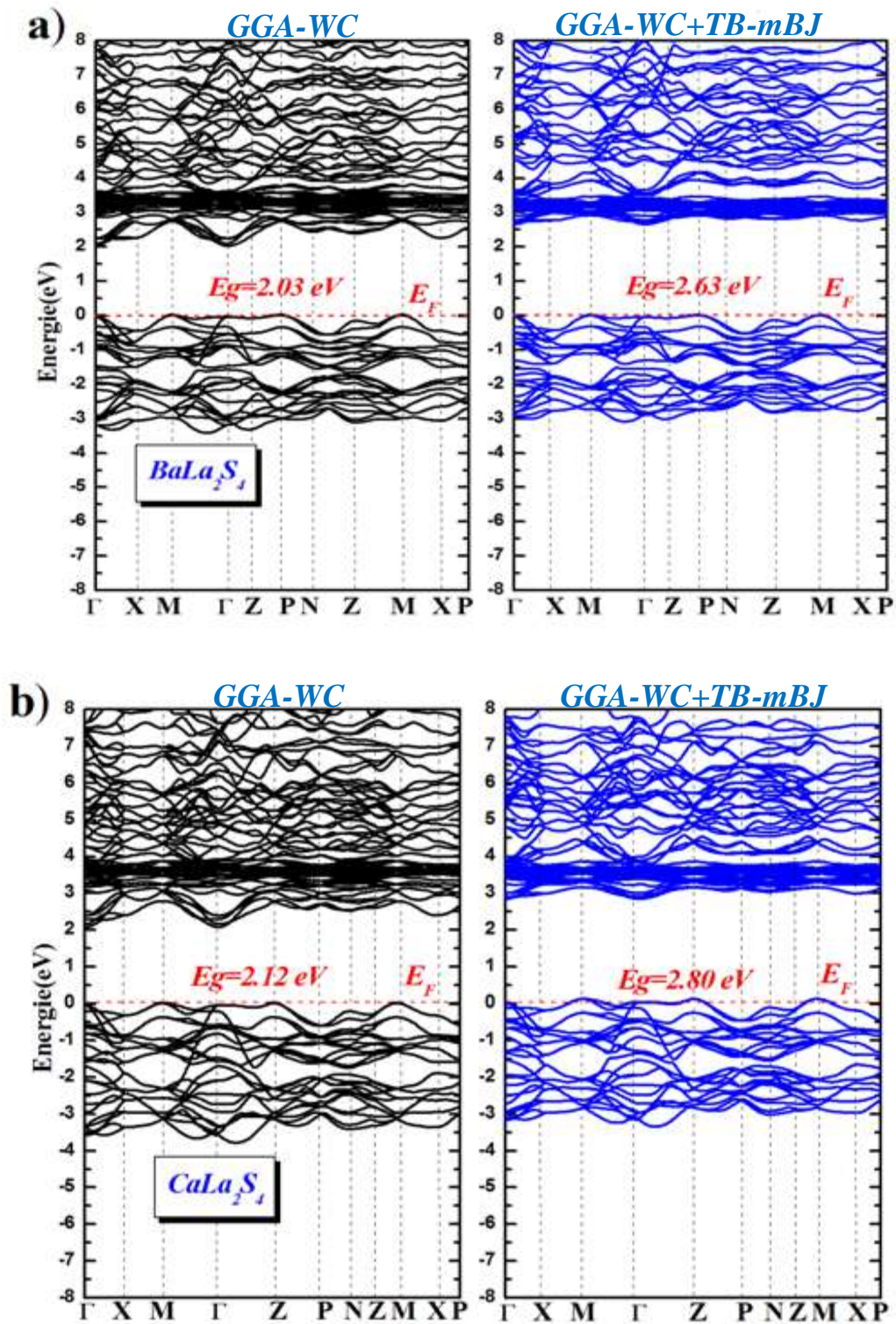


Figure IV.5 : La structure de bande de $BaLa_2S_4$ (a) et $CaLa_2S_4$ (b) calculée par les approximations GGA-WC et TB-mBJ.

Tableau IV.3: Energie du gap E_g (eV) calculée pour les composés XLa_2S_4 (X=Ba, Ca) comparé aux résultats expérimentaux.

	E_g (eV)			
	Notre calcul		Exp.	Autre calculs
	GGA-WC	TB-mBJ		
$BaLa_2S_4$	2.03	2.63	2.85 ^a	2.068 ^b
$CaLa_2S_4$	2.12	2.80	2.70 ^a	2.146 ^c

^a Refs. [32], ^b Refs. [33], ^c Refs. [34]

VI.5.2 Densité d'états électroniques

Pour bien comprendre la nature physique de la structure électronique de XLa_2S_4 (X = Ba, Ca), les densités d'états atomiques totales et partielles (TDOS et PDOS) ont été déterminées. La Figure IV.6 présente les PDOS et TDOS de $BaLa_2S_4$ et $CaLa_2S_4$ calculés par l'approximation TB-mBJ.

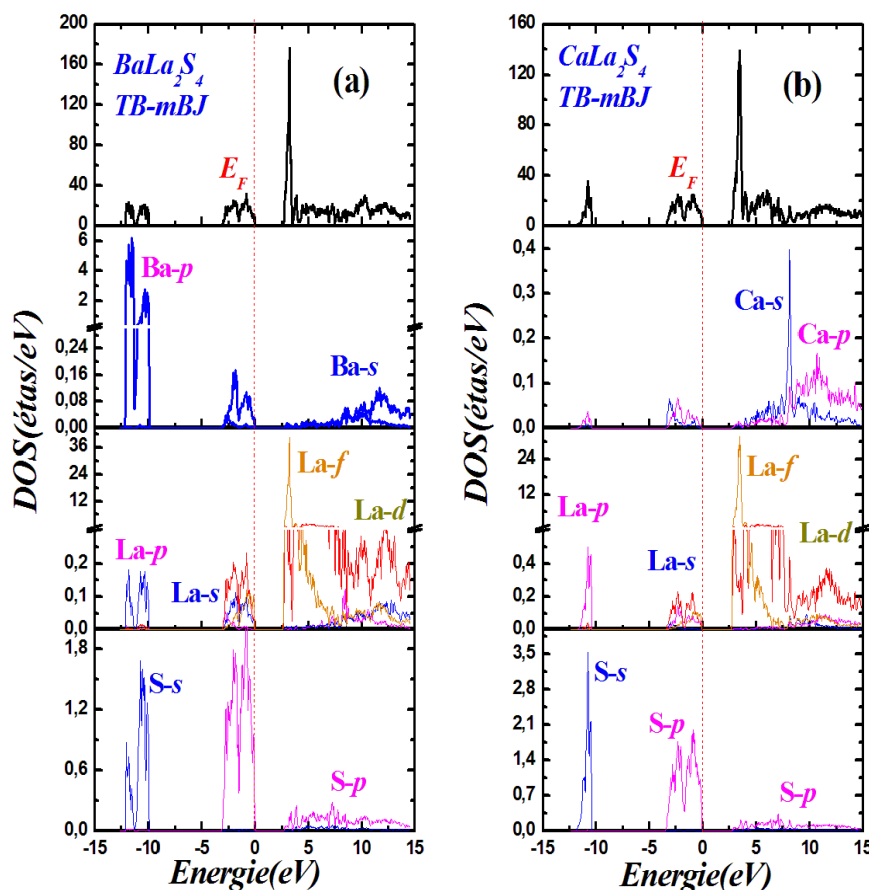


Figure IV.6 : Densité d'états totale et la densité d'états partielle pour XLa_2S_4 (X=Ba Ca)

De cette figure, nous observons que la région inférieure de la bande de valence provient principalement des états S "3p" qui est séparée de la bande de valence supérieure (BVS) par des pseudo-gaps d'environ 6.9 eV et 7.1 eV pour $BaLa_2S_4$ et $CaLa_2S_4$, respectivement. En outre, la région BVS est dominée par les états S-3p avec une faible contribution des états Ca / Ba "s", Ca / Ba "p" et La "6s", La "5p". D'autre part, dans la bande de conduction en remarquant un pic principal dû aux états La "5d". Au-delà de ce pic, la bande de conduction est créée principalement par l'hybridation des états La "5d" avec les états S "3p" et Ca / Ba "6s". Nous remarquons ici que la faible hybridation observée entre les états électroniques mentionnés des atomes Ca / Ba, La et S suggère le caractère ionique des bonds Ca / Ba-S et La-S.

IV.6 Propriétés optiques de XLa_2S_4 (X = Ba; Ca)

Dans l'interaction entre onde et la matière, une partie de l'énergie lumineuse est absorbée sous forme de photons, une deuxième partie réfléchiée et une autre partie traverse le solide par diffusion inélastique. Les propriétés optiques d'un matériau peuvent être calculées à partir de la fonction diélectrique [33], où la partie imaginaire de la fonction diélectrique est directement liée au spectre d'absorption et la partie réelle aux caractéristiques de diffusion et de réflexion du matériau.

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega) \quad IV.13$$

De manière générale, les parties réelles et imaginaires ε_1 et ε_2 sont reliées par des relations dites de Kramers- Kronig [35]:

$$\varepsilon_1(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} P \int_0^{\infty} \frac{\omega' \varepsilon_2(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \quad IV.14$$

$$\varepsilon_2(\omega) = 1 + \frac{2\omega}{\pi} P \int_0^{\infty} \frac{\varepsilon_1(\omega') - 1}{(\omega'^2 - \omega^2)} d\omega' \quad IV.15$$

Où P est la valeur principale de l'intégrale. À partir des parties réelles et imaginaires de la fonction diélectrique, il est possible de déterminer les propriétés optiques principales des solides telles que l'indice de réfraction, le coefficient de réflexion et le coefficient d'absorption [34].

Il est indiqué que la fonction diélectrique dépend de la structure de bande des solides [35]. Cependant, les valeurs des énergies de la bande interdite de XLa_2S_4 ($X = Ba, Ca$) obtenues à l'aide de l'approximation TB-mBJ concordent bien avec les données expérimentales Tableaux .IV.4. Par conséquent, pour déterminer la fonction diélectrique de XLa_2S_4 ($X = Ba; Ca$), nous avons utilisé l'approximation TB-mBJ.

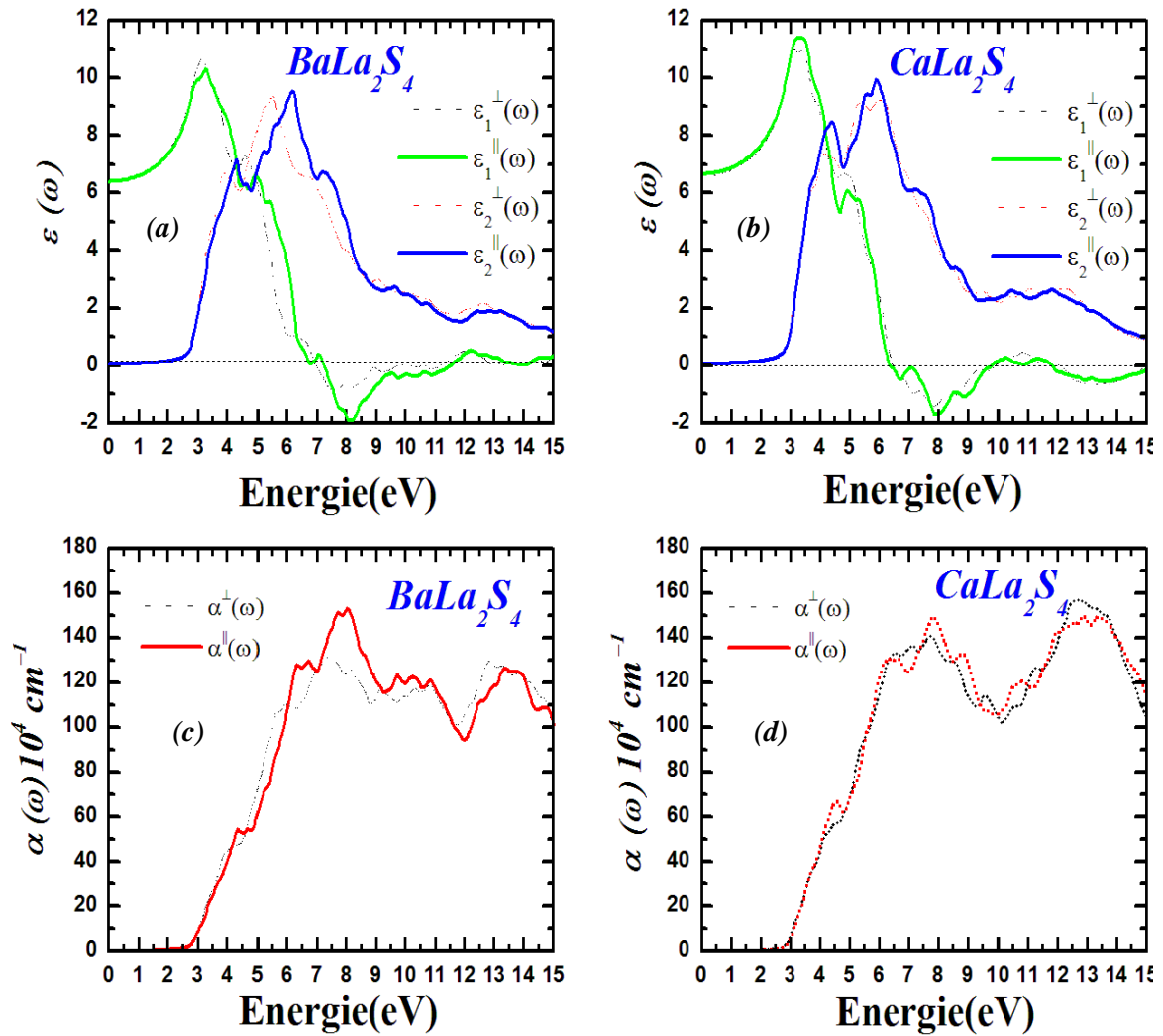


Figure IV.7 : Dépendance de la fonction diélectrique complexe $\epsilon(\omega)$ (a, b) et du coefficient d'absorption $\alpha(\omega)$ (c,d) de XLa_2S_4 ($X = Ba; Ca$) en énergie des photons.

La Figure IV.7 (a, b) montre la dépendance de $\epsilon_1(\omega)$ et $\epsilon_2(\omega)$ dans deux directions différentes (xx et zz) des composés XLa_2S_4 ($X = Ba, Ca$) en fonction de l'énergie des photons

dans la gamme de 0 à 15 eV. Les valeurs $\varepsilon_1^\perp \neq \varepsilon_1^\parallel$ et $\varepsilon_2^\perp \neq \varepsilon_2^\parallel$ indiquent que les composés XLa_2S_4 ($X = Ba; Ca$) sont optiquement anisotropes. De plus, l'anisotropie uniaxiale $\delta\varepsilon = (\varepsilon_0^\parallel - \varepsilon_0^\perp)/\varepsilon_0^{moy}$ [36] révèle que sa valeur positive est égale à 0,005 et 0,027 pour $BaLa_2S_4$ et $CaLa_2S_4$, respectivement (Tableau IV.4).

Tableau IV.4 : Constantes optiques calculées pour les composés XLa_2S_4 ($X = Ba, Ca$)

	$\varepsilon_1^\perp(0)$	$\varepsilon_1^P(0)$	$\varepsilon_1^{moy}(0)$	$\delta(\omega)$	ω_p^\perp	ω_p^P	$n^\perp(0)$	$n^P(0)$	$\Delta n(0)$	$R^\perp(0)$	$R^P(0)$
BaLa₂S₄	6.42	6.39	6.40	0.005	6.98	6.49	2.53	2.52	-0.006	18.85	18.76
CaLa₂S₄	6.58	6.75	6.66	0.027	7.25	6.40	2.56	2.58	0.015	19.27	19.48

De plus, les oscillations de plasmons ω_p^\perp et ω_p^\parallel , qui correspondent aux énergies où $\varepsilon_1^\perp(\omega)$ et $\varepsilon_1^\parallel(\omega)$ sont nuls, sont aussi dans le Tableau IV.4.

La figure IV.7 (c, d) remporte que le coefficient d'absorption $\alpha(\omega)$ de XLa_2S_4 ($X = Ba; Ca$) est positif lorsque $E_{\text{photon}} > E_{\text{gap}}$ (E_{gap} est égal à 2.63 eV et 2.80 eV pour $BaLa_2S_4$ et $CaLa_2S_4$, respectivement). Cela signifie que l'absorption de photons ne se produit que dans le cas où l'énergie des photons est suffisante pour exciter le saut d'électrons du maximum de la bande de valence au minimum de la bande de conduction. Pour des énergies des photons supérieurs à 2.63 eV (pour $BaLa_2S_4$) et à 2.80 eV (pour $CaLa_2S_4$), le coefficient d'absorption augmente rapidement avec l'augmentation de l'énergie des photons. Dans la région ultraviolette, le coefficient d'absorption est supérieur à $4 \cdot 10^{-3} \text{ photons/cm}^2$ (Figure IV.7 (c, d)).

La figure IV.8 présente la dépendance de l'indice de réfraction $n(\omega)$ Figure IV.8 (a, b), du coefficient d'extinction $k(\omega)$ Figure IV.8 (c, d) de XLa_2S_4 ($X = Ba, Ca$) en fonction de l'énergie des photons. L'indice de réfraction calculé pour $BaLa_2S_4$ à une fréquence nulle est $n^\perp(0) = 2.535$, $n^P = 2.529$ (Figure IV.8) (a), tandis que l'indice de réfraction de $CaLa_2S_4$ est légèrement supérieur à celui de $BaLa_2S_4$: $n^\perp(0) = 2.565$, $n^\parallel = 2.580$, (Figure IV.8(b)). Les valeurs maximales d'indices de réfraction $n(\omega)$ sont obtenues à des énergies de photons situées entre 3 à 3.5 eV pour les deux matériaux. En plus on note que la comparaison de la courbe du coefficient d'extinction $k(\omega)$ de XLa_2S_4 Figure IV.8 (c, d) avec la courbe de la

partie imaginaire de la fonction diélectrique [Figure IV.7 \(a, b\)](#) montre la similitude des positions d'énergie des sommets.

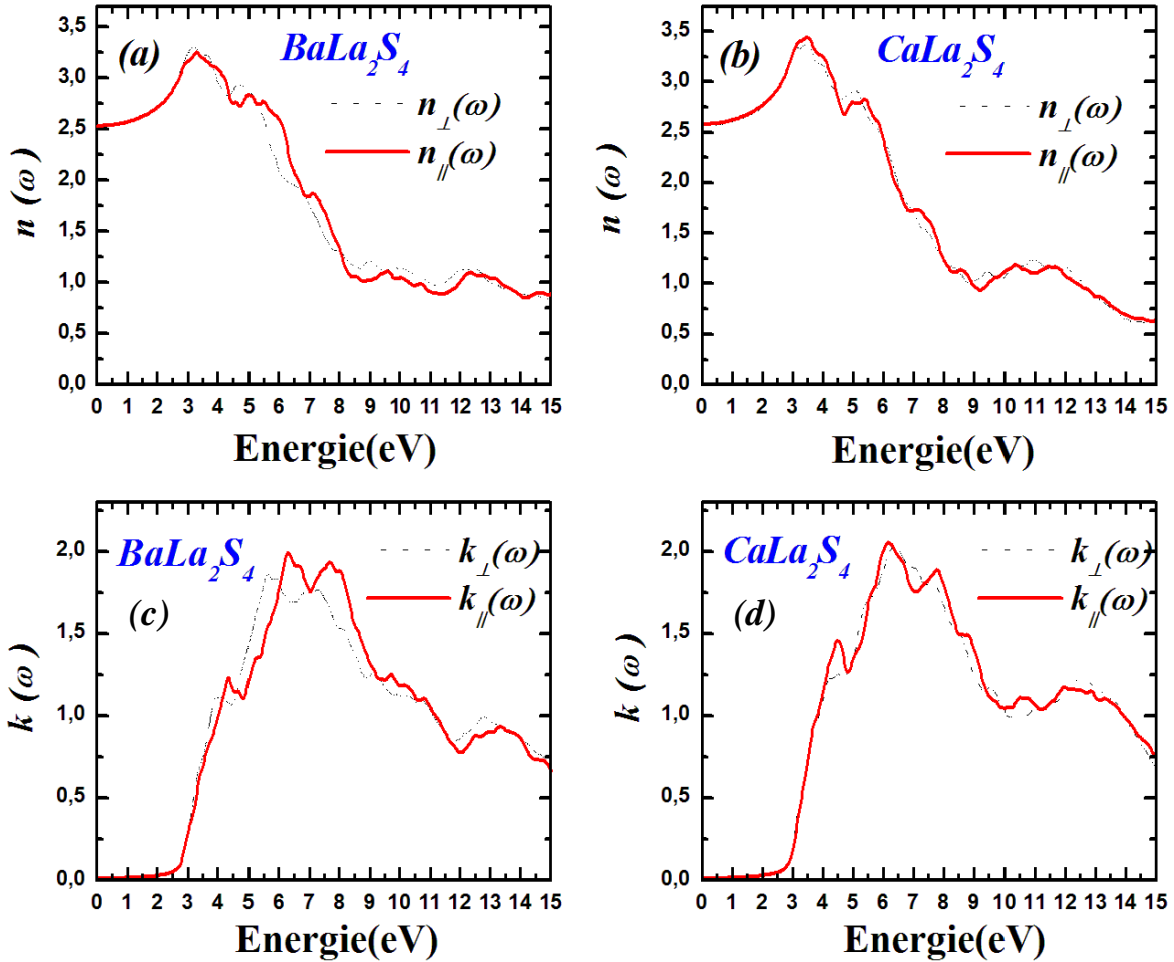


Figure IV.8: Variation de l'indice de réfraction $n(\omega)$ (a, b) et du coefficient d'extinction $k(\omega)$ (c, d) de XLa_2S_4 ($X = Ba; Ca$) en fonction de l'énergie des photons.

La [figure IV.9](#) montre l'évolution du spectre de perte d'énergie électronique $L(\omega)$ [Figure IV.9 \(a, b\)](#) et de la réflectivité optique $R(\omega)$ [Figure IV.9.\(c, d\)](#) de XLa_2S_4 ($X = Ba; Ca$) en fonction de l'énergie des photons. Le spectre de perte d'énergie des électrons caractérise la perte d'énergie des faisceaux d'électrons due à une diffusion inélastique lors du passage à travers un solide [37, 38].

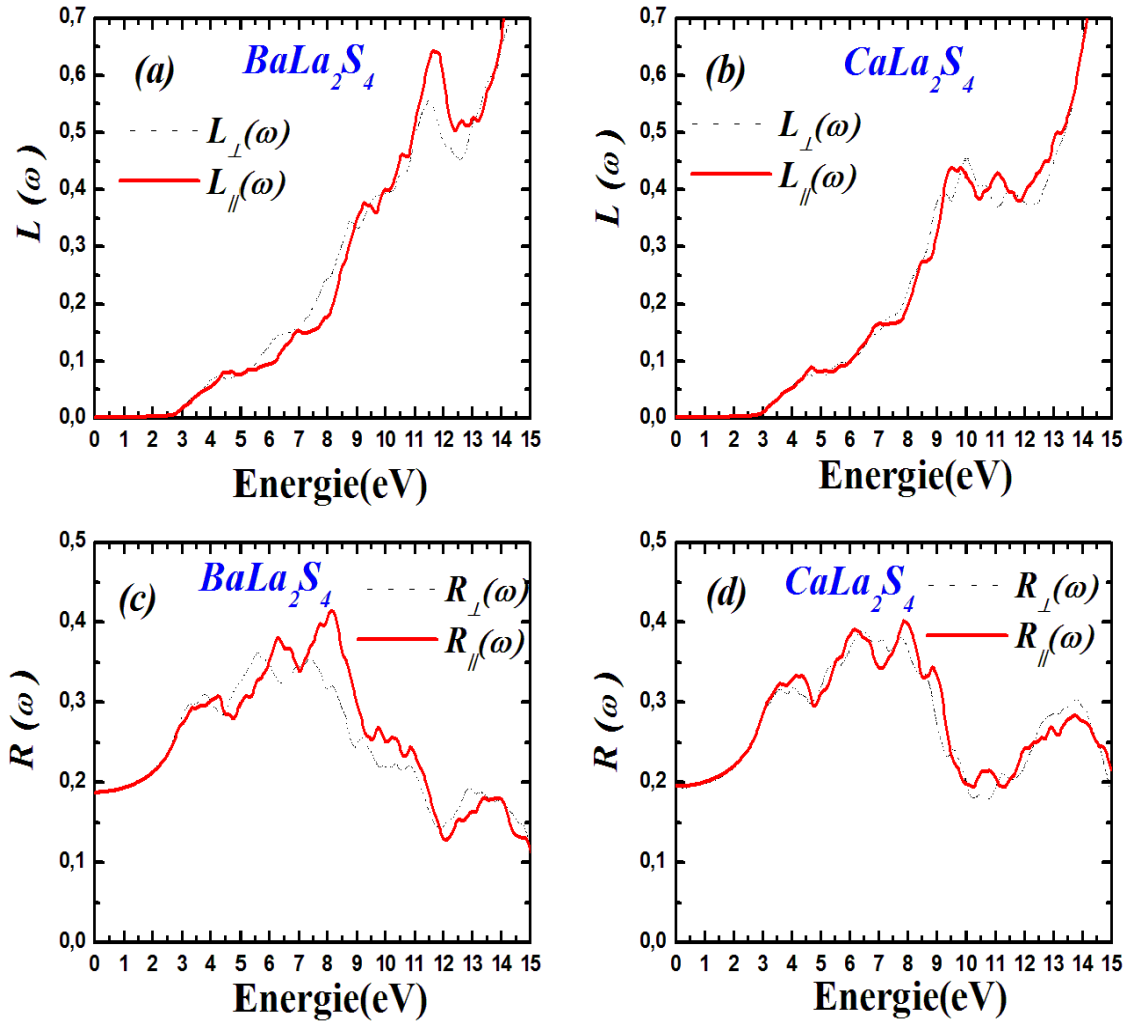


Figure IV.9: Dépendance du spectre de perte d'énergie électronique $L(\omega)$ (a, b) et de la réflectivité optique $R(\omega)$ (c, d) de XLa_2S_4 ($X = Ba, Ca$) sur l'énergie des photons.

La figure IV.9 (a, b) montre que $L(\omega)$ est positive lorsque l'énergie des photons est supérieure à la bande interdite et augmente avec l'augmentation de l'énergie des photons. Les valeurs de la biréfringence $\Delta n(0)$ peuvent être calculées comme étant la différence entre l'indice de réfraction à fréquence nulle dans les deux axes xx et zz : $\Delta n(0) = n^p(0) - n^\perp(0)$ [29]. La réflectivité optique de $BaLa_2S_4$ dans les deux directions à 0 eV est $R^\perp(0) = 18.85\%$ et $R^\parallel = 18.76\%$ Figure IV.9 (c). La réflectivité optique de $BaLa_2S_4$ sur l'axe xx augmente avec l'augmentation de l'énergie des photons, atteignant la valeur maximale (41.74%) lorsque l'énergie des photons est égale à 8.1 eV.

IV.7 Propriétés thermoélectriques

Les propriétés thermoélectriques ont été évaluées sur la base de la théorie du transport de Boltzmann et analysées à l'aide du code de Boltztrap [39] en utilisant la théorie du transport de Boltzmann dans le cadre de l'approximation du temps de diffusion constant (CSTA) [40]. Considérant qu'à température nulle l'énergie de Fermi est considérée comme le potentiel chimique, nous avons d'abord calculé le coefficient de Seebeck (S) en fonction du potentiel chimique μ à différentes températures (300 K, 600 K et 900 K) pour XLa_2S_4 ($X = Ca, Ba$) Figure IV.10.

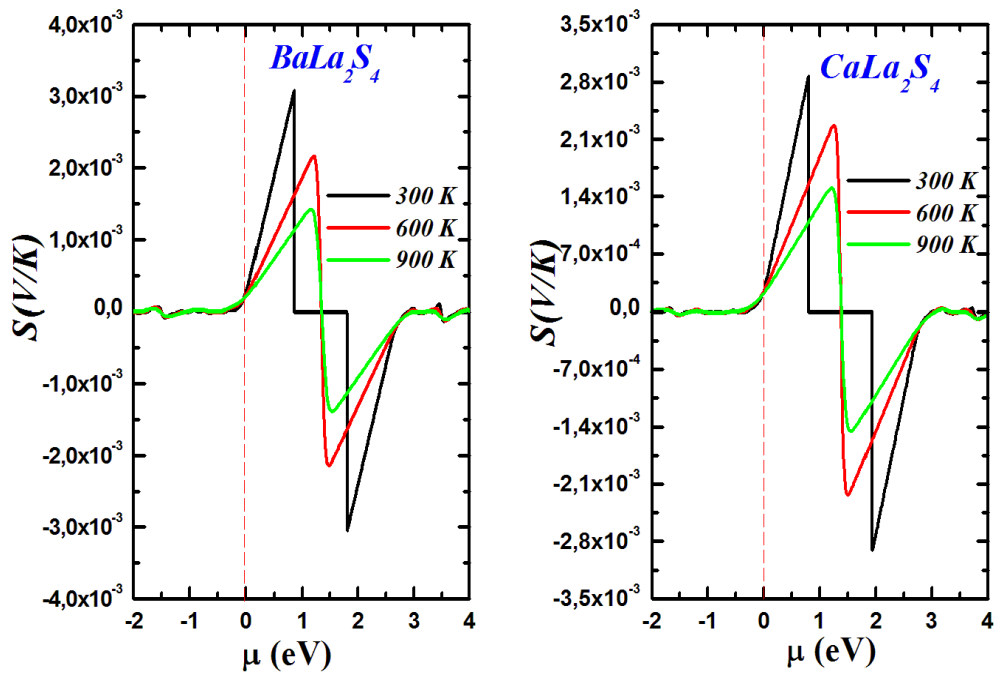


Figure IV.10 : Coefficient Seebeck (S) en fonction du potentiel chimique μ pour XLa_2S_4 ($X = Ba, Ca$) sous différentes températures

Suite à ces courbes, nous observons que le coefficient de Seebeck des composés XLa_2S_4 ($X = Ca, Ba$) atteint un maximum pour une valeur μ positive (région dopée aux électrons), le S le plus élevé étant d'environ $3028 \mu V / K$ atteint pour $BaLa_2S_4$ à 300K. En outre, le coefficient de Seebeck S est d'environ $229.8 \mu V / K$ et de $234.8 \mu V / K$ pour $CaLa_2S_4$ et $BaLa_2S_4$, respectivement, au niveau de Fermi ($\mu = 0$) et 300K. Ces valeurs positives signifiant que la majorité des porteurs de charge sont des trous et que, par conséquent, nos matériaux sont des semi-conducteurs de type p.

De plus, nous avons calculé le coefficient de Seebeck S , la conductivité électrique (en $\Omega^{-1}m^{-1}s^{-1}$) et la conductivité thermique électronique (en W/mKs) en fonction du temps de relaxation et du facteur de puissance en fonction de la concentration en porteurs de charge des trous dans la plage de 1×10^{17} à 1×10^{22} à $T = 300, 600$ et 900 K (figure VI.10). La figure VI.10 (a, e) montre que le coefficient de Seebeck est affecté par la concentration et la température des porteurs de charge, décroissant avec l'augmentation de la concentration en porteurs de charge et par la diminution de la température pour les deux matériaux. De plus, étant donné que la bande interdite estimée des composés XLa_2S_4 ($X = Ca, Ba$) est supérieure ($> 1eV$), aucun effet bipolaire n'est observé pour les deux matériaux, même à haute température et à faibles concentrations de dopage. En considérant la relation de Wiedemann-Franz, le facteur de mérite ZT peut être exprimé comme suit:

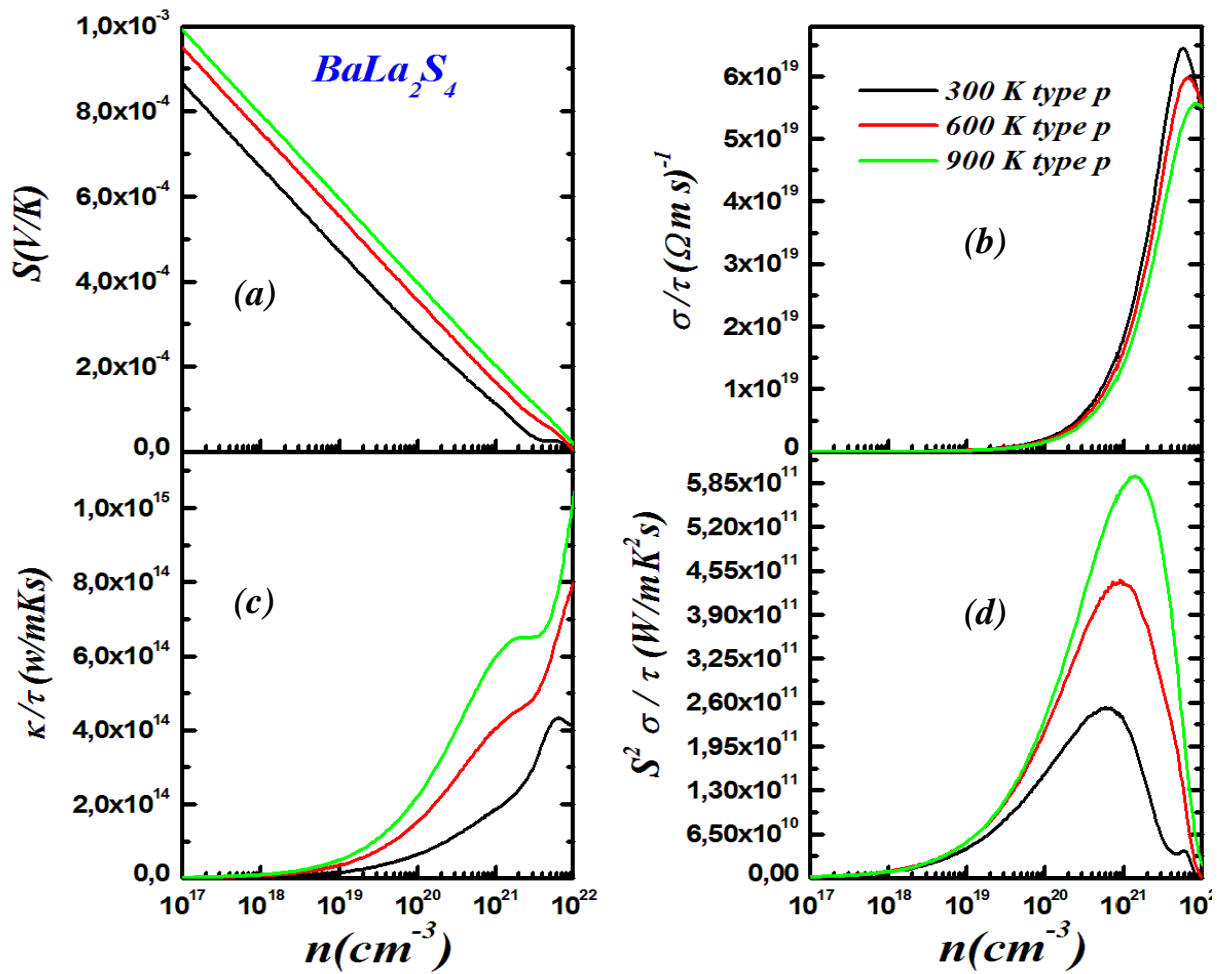
$$ZT = \frac{rS^2}{L_0} \quad IV.16$$

Où $r = \kappa_e / (\kappa_e + \kappa_l)$, κ_e , κ_l sont la conductivité thermique électronique et conductivité thermique du réseau, respectivement, et L_0 est le nombre de Lorenz. D'après l'Eq. (IV.16), on peut affirmer que même si κ_l est égal à zéro ($r = 1$), une valeur minimale typique d'environ $156 \mu V / K$ pour le coefficient de Seebeck (puissance thermique) est nécessaire pour atteindre un ZT de 1. D'après les valeurs du coefficient de Seebeck pour les matériaux TE typiques [41,42], nous pouvons souligner que la performance thermoélectrique est généralement la plus favorable pour un coefficient de Seebeck compris entre 180 et $350 \mu V / K$. Dans cette plage ($180-350 \mu V / K$), les coefficients de Seebeck à température ambiante sont compris entre $2 \times 10^{19} cm^{-3}$ à $2.4 \times 10^{20} cm^{-3}$ et $2.8 \times 10^{19} cm^{-3}$ à $4 \times 10^{20} cm^{-3}$ pour $CaLa_2S_4$ et $BaLa_2S_4$, respectivement. Alors que, à $900K$, les coefficients Seebeck se situent dans cette gamme entre $1.5 \times 10^{20} cm^{-3}$ à $1 \times 10^{21} cm^{-3}$ et $1.73 \times 10^{20} cm^{-3}$ à $1.2 \times 10^{21} cm^{-3}$ pour $CaLa_2S_4$ et $BaLa_2S_4$, respectivement.

La figure IV.10 (b, f) présente les résultats déterminer des mesures de conductivité électrique en fonction du temps de relaxation, σ/τ pour les composés $CaLa_2S_4$ et $BaLa_2S_4$ en fonction de la concentration des porteurs de charge des trous à $T = 300, 600$ et 900 K. Ces figures permettent de remarquer que la conductivité électrique, σ/τ augmente avec la concentration de trous pour les deux composés examinés, respectivement. D'autre part, on peut également remarquer une superposition de σ/τ à différentes températures ($T = 300, 600$ et 900 K), respectivement pour les composés étudiés. Ceci confirme l'indépendance en

température de la conductivité électrique des deux matériaux, qui est due au fait que σ dépend du DOS des matériaux ou de la fonction du transport, et indépendante de la température T .

La conductivité thermique électronique κ_e est un autre paramètre intéressant pour l'évaluation de la performance thermoélectrique des matériaux, qui peut être obtenue par la relation de Wiedemann-Franz $\kappa_e = L\sigma T$. La variation de la conductivité thermique électronique par temps de relaxation κ_e/τ en fonction de la concentration des porteurs de charge à température fixe ($T = 300, 600$ et 900 K) est illustrée aussi dans la Figure IV.10 (c,g) pour les deux composés XLa_2S_4 ($X = Ca, Ba$). À partir de ces courbes, on peut dire que la conductivité thermique électronique κ_e/τ augmente avec la concentration croissante de porteurs de charge contrairement à σ , κ_e dépend de la température.



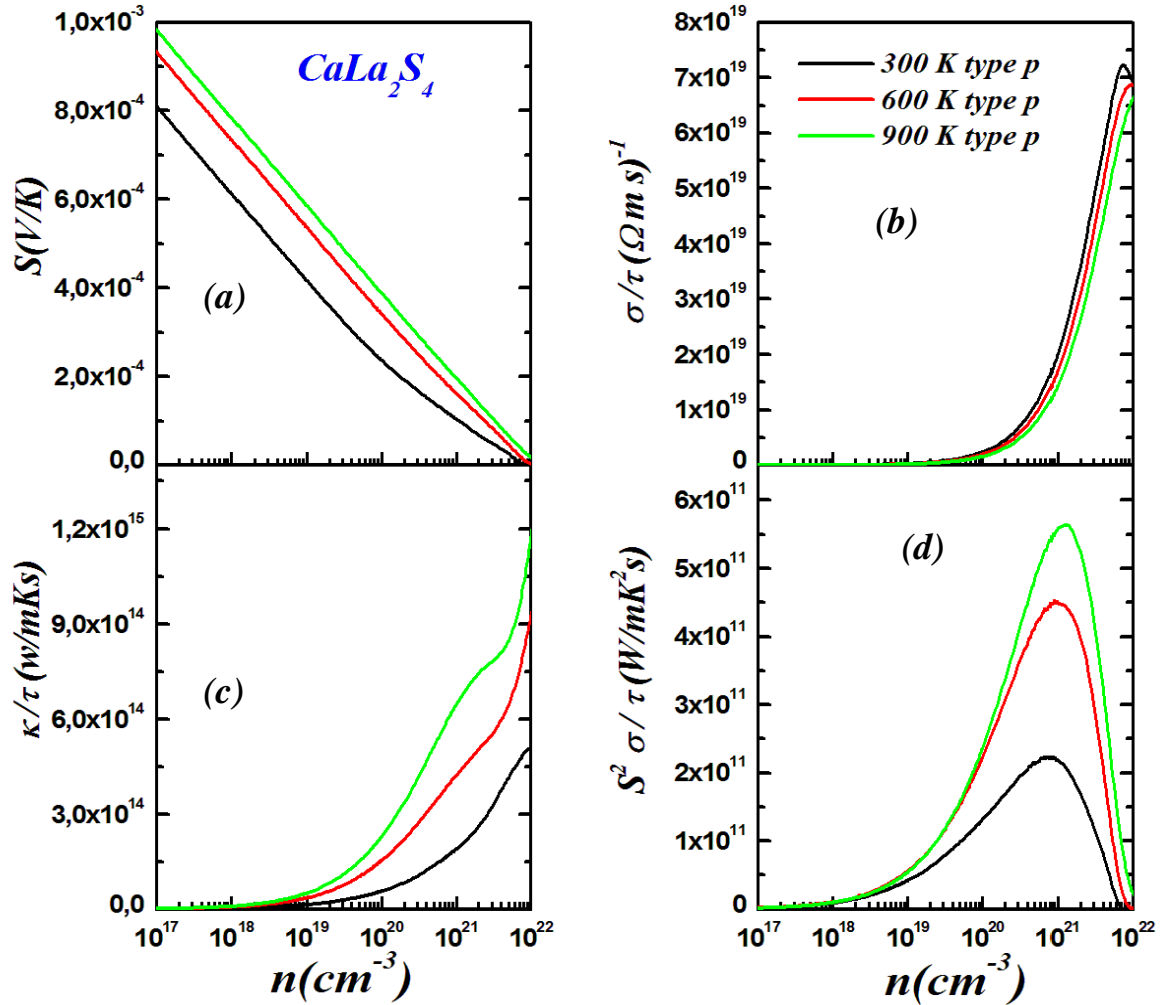


Figure IV.10 : Puissance thermique S , conductivité électrique (en $\Omega^{-1}m^{-1}s^{-1}$) et conductivité thermique électronique (en W / mKs) en fonction du temps de relaxation et du facteur de puissance en fonction de la concentration en porteurs de charges des trous

D'après les résultats de coefficient de Seebeck ci-dessus on peut s'attendre à de bonne performance thermoélectrique de ces matériaux pour une concentration des trous comprise entre $1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ et $1 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$. Par conséquent, pour étudier la dépendance en température des propriétés thermoélectriques, nous avons estimé S , σ , κ_e et le facteur de mérite ZT dans cette gamme de concentration pour les matériaux XLa_2S_4 ($X = Ca, Ba$). La figure IV.11 (a) présente la variation du coefficient de Seebeck en fonction de la température pour une concentration des trous fixe comprise entre 100 et 900 K. On peut voir l'influence du coefficient de Seebeck avec la température, lorsque la température augmente et atteindre ses valeurs supérieures à 900 K pour les deux matériaux. Pour une concentration et température fixes, les valeurs de S de $BaLa_2S_4$ sont supérieures à celles du composé $CaLa_2S_4$. Les figures IV.11 (b,c) présentent la conductivité électronique et thermique électronique de $BaLa_2S_4$ et de

$CaLa_2S_4$ en fonction de la température à une concentration des trous fixe. Suite à ces courbes, il est clairement **indiqué** que la conductivité électrique σ/τ est affectée par les températures. D'autre part, lorsque la température augmente, le κ_e des deux matériaux augmente.

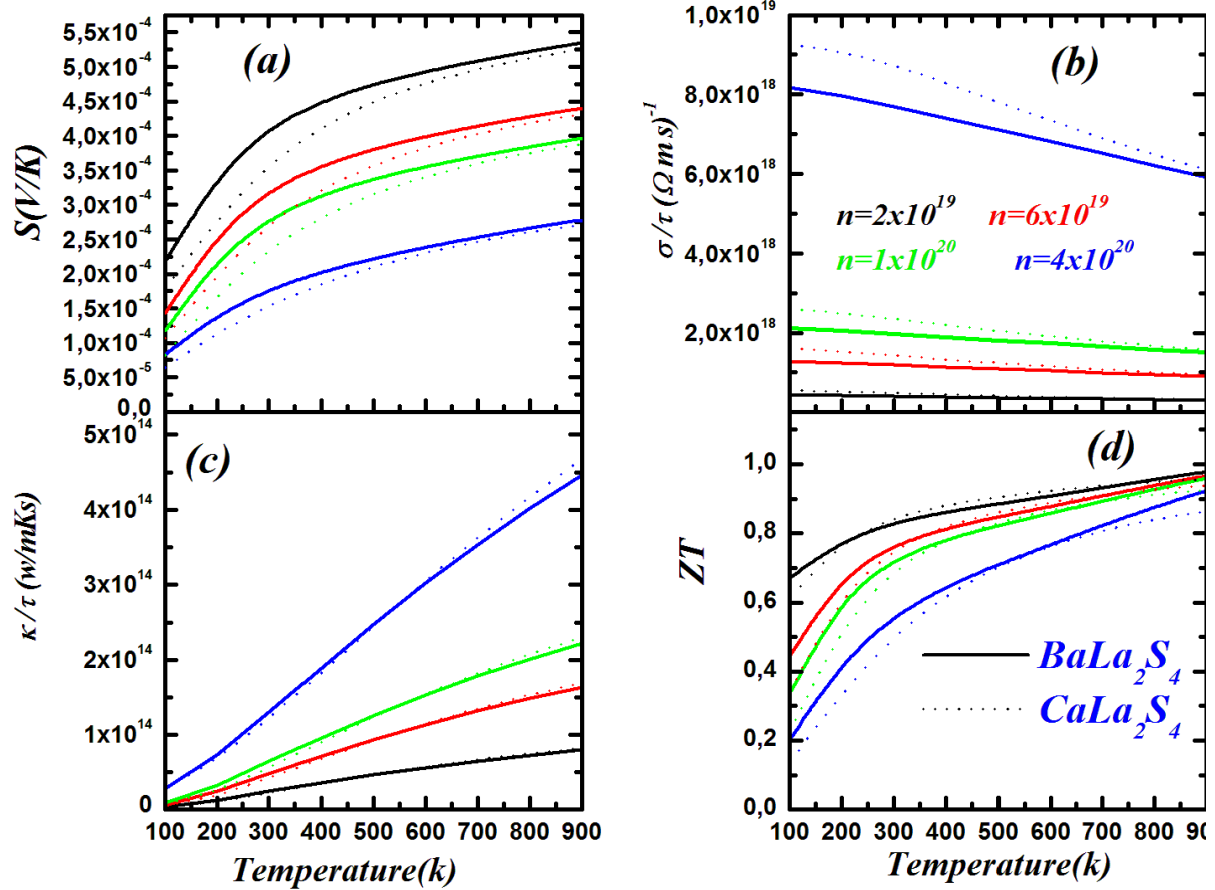


Figure IV.11 : Paramètres thermoélectriques en fonction de la température pour XLa_2S_4 : conductivité électrique σ , coefficient Seebeck S , conductivité thermique κ , et facteur de mérite ZT

A partir des trois de paramètres précédentes (S , σ , κ_e), nous avons calculé le facteur de mérite électronique $ZT_e = \frac{S^2 \sigma}{\kappa_e}$ des composés XLa_2S_4 (X = Ca, Ba), qui évalue les performances des matériaux thermoélectriques. En effet, la [figure IV.11 \(d\)](#) montre la variation du facteur de mérite en fonction de la température. Nous avons remarqué que le ZT_e augmente avec la température pour les deux matériaux et représente la plus grande valeur d'environ 0.95 et 0.97 à 2×10^{19} cm $^{-3}$ pour $CaLa_2S_4$ et $BaLa_2S_4$, respectivement. Ces résultats démontrent que les composés $CaLa_2S_4$ et $BaLa_2S_4$ ont des propriétés thermoélectriques intéressantes.

IV.8 Conclusion

Dans cette partie, nous avons utilisé la méthode FP-APW + lo, pour étudiés les propriétés structurales, électroniques ainsi que les propriétés optiques et élastiques des composés XLa_2S_4 ($X = Ba, Ca$). Les bandes interdites calculées pour $BaLa_2S_4$ et $CaLa_2S_4$ en utilisant l'approximation TB-mBJ sont 2.63 eV et 2.80 eV respectivement, ce qui est en bon accord avec les données expérimentales. D'après les propriétés optiques, les composés $BaLa_2S_4$ et $CaLa_2S_4$ présentent une forte transparence dans la région IR et une forte absorption dans la région ultraviolet avec la présence d'un certain degré d'anisotropie optique. Les résultats des calculs théoriques sur les propriétés électroniques et optiques de XLa_2S_4 ($X = Ba; Ca$) permettent d'expliquer et justifier leurs utilisation dans le domaine des matériaux infrarouges et montrent également que XLa_2S_4 ($X = Ba; Ca$) peut devenir des matériaux potentiels pour les applications de conversion solaire.

D'autant plus, les constantes élastiques indépendantes, les modules d'élasticité, le coefficient de Poisson de XLa_2S_4 ($X = Ba; Ca$) ont été calculés. Les rapports B/G de $BaLa_2S_4$ et $CaLa_2S_4$ sont égaux à 1.91 et 1.96, respectivement, indiquant que la ductilité de $BaLa_2S_4$ est supérieure à celle de $CaLa_2S_4$. Le degré d'anisotropie élastique de XLa_2S_4 ($X = Ba; Ca$) a été évalué par des représentations de surface incurvées en 3D du module de Young, montrant sa haute anisotropie dans ces cristaux. Les résultats obtenus peuvent être ajoutés dans la base de données sur les propriétés des composés XLa_2S_4 ($X = Ba; Ca$) pour étayer les études théoriques et expérimentales ultérieures.

Nous avons constaté que $BaLa_2S_4$ et $CaLa_2S_4$ sont des matériaux thermoélectriques prometteurs avec un coefficient de Seebeck et une conductivité électrique élevés, mais leurs valeurs de mérite sont limitées par leur grande conductivité thermique.

Références :

- [1] J. Koenig, Thermal and X Properties of Calcium Lanthanum Sulfide, (1985).
- [2] M. E. Hills, Preparation, Properties, and Development of Calcium Lanthanum Sulfide as an 8-to 12-micrometer Transmitting Ceramic, (1989).
- [3] R. L. Gentilman, M. B. Dekosky, T. Y. Wong, R. W. Tustison, M. E. Hills, 929 (1988) 57–65.
- [4] P. Walker, R. Ward, Materials research bulletin 19 (6) (1984) 717–725.
- [5] W. B. White, D. Chess, C. A. Chess, J. V. Biggers, Emerging optical materials 297 (1982) 38–44.
- [6] O. Schevciw, W. B. White, Materials research bulletin 18,9 (1983) 1059–1068.
- [7] L. H. Wang, M. H. Hon, Journal of materials science 28,9 (1993) 2304–2310.
- [8] L. H. Wang, M. H. Hon, W. L. Huang, W. Y. Lin, Materials Science and Engineering: B 7,3 (1990) 237–242.
- [9] W. L. Hsing, T. M. Shyng, H. M. Hsiung, Materials chemistry and physics 35,1 (1993) 64–70.
- [10] B. J. Tsay, L. H. Wang, M. H. Hon, Materials Science and Engineering: B 72,1 (2000) 31–35.
- [11] L. H. Wang, M. H. Hon, Japanese journal of applied physics 31,7R (1992) 2177.
- [12] L. H. Wang, M. H. Hon, W. L. Huang, W. Y. Lin, Materials research bulletin 26,7 (1991) 649–658.
- [13] O. Merdrignac-Conanec, G. Durand, S. Walfort, N. Hakmeh, X. Zhang, Ceramics International 43,8 (2017) 5984–5989.
- [14] L. H. Wang, M. H. Hon, W. L. Huang, W. Y. Lin, Ceramics international 18,1 (1992) 27–33.
- [15] C. I. Merzbacher, D. L. Chess, W. B. White, Materials Letters 64,3 (2010) 334–336.
- [16] Y. Li, L. Zhang, Y. Wu, RSC Advances 6,41 (2016) 34935–34939.
- [17] Z. Wu, R.E. Cohen, Phys. Rev. B 73 (2006) 235116.
- [18] F. Tran, P. Blaha, Phys. Rev. Lett. 102 (2009) 226401.
- [19] D. Pettifor, Materials science and technology 8,4 (1992) 345–349.
- [20] S. F. Pugh, Xcii. Philosophical Magazine Series 7, 45, 367 (1954) 823–843.
- [21] <https://materialsproject.org/materials/mp-33615/>.
- [22] <https://materialsproject.org/materials/mp-35421/>.

- [23] R. Golesorkhtabar, P. Pavone, J. Spitaler, P. Puschnig, C. Draxl, *Computer Physics Communications* 184,8 (2013) 1861–1873.
- [24] R. Hill, *Proceedings of the Physical Society. Section A* 65 (5) (1952) 349.
- [25] R. Hill, *Journal of the Mechanics and Physics of Solids* 11,5 (1963) 357–372.
- [26] J. F. Nye, *Physical properties of crystals: their representation by tensors and matrices*, Oxford university press, (1985).
- [27] I. Frantsevich, F. Voronov, S. Bokuta, *Elastic Constants and Elastic Moduli of Metals and Insulators: Handbook* (Kiev: Naukova Dumka), 1982.
- [28] D. Chung, W. Buessem, *Journal of Applied Physics* 38 ,5 (1967) 2010–2012.
- [29] R. Gaillac, P. Pullumbi, F.-X. Coudert, *Journal of Physics: Condensed Matter* 28 ,27 (2016) 275201.
- [30] Y. He, R. Schwarz, A. Migliori, S. Whang, *Journal of materials research* 10,5 (1995) 1187–1195.25
- [31] W. White, Ternary sulfide infrared window materials, Annual Report, Pennsylvania State Univ., University Park. Materials Research lab (1981).
- [32] Sandeep, D. P. Rai, A. Shankar, M. P. Ghimire, R. Khenata, S. Bin Omran, S. V. Syrotyuk, R. K. Thapa, *Materials Chemistry and Physics* 192 (2017) 282–290.
- [33] C. Ambrosch-Draxl, J. O. Sofo, *Computer Physics Communications* 175 , 1 (2006) 1–14.
- [34] F. Wooten, *Optical Properties of Solids*, Academic, New York, 1972.
- [35] W. Kin Mun, *Japanese Journal of Applied Physics* 48 ,8R (2009) 085002.
- [36] G. Boyd, H. Kasper, J. McFee, *IEEE Journal of Quantum Electronics* 7 ,12 (1971) 563–573.
- [37] A. Bouhemadou, R. Khenata, *Computational materials science* 39, 4(2007) 803–807.
- [38] S. Dudarev, G. Botton, S. Savrasov, C. Humphreys, A. Sutton, *Physical Review B* 57,3 (1998) 1505.
- [39] K. H. G.Madsen, David J. Singh, *Computer Physics Communications*, 175 (2006) 67.
- [40] L. Zhang and D. J. Singh, *Phys. Rev. B* 80, 075117 (2009).
- [41] X .Zhang, L-D. Zhao, *Journal of Materiomics* (2015), doi: 10.1016/j.jmat.2015.01.001.
- [42] Ch.Gayner, K. Kar Kamal, *Progress in Materials Science* 83 (2016) 330–382.

—————→ *Conclusion générale* ←————

Dans ce travail de thèse, nous avons contribué à la détermination des propriétés structurales, optoélectroniques et thermoélectriques des matériaux de type XRE_2S_4 en utilisant la méthode de premier principe FP-APW+lo, dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT.

En premier temps, nous nous sommes intéressés tout particulièrement à deux composés $CdSc_2S_4$ et CdY_2S_4 où nous avons étudié les propriétés structurales, optoélectroniques, et thermoélectriques de ces matériaux. D'autre part nous avons essayé de répondre à la question : qu'elle sera l'effet de la pression externe sur ces propriétés ? En examinant les résultats obtenus, on a constaté que les deux matériaux $CdSc_2S_4$ et CdY_2S_4 sont des semi-conducteurs avec une bande interdite directe d'environ 1.86 eV et 2.18 eV, respectivement, qui s'accordent bien avec les mesures expérimentales. Sous l'effet de la pression externe allant jusqu'à 20 GPa, les deux composés présentent une diminution linéaire des énergies du gap par rapport à la pression. En plus, les spectres optiques calculés suggèrent que les composés $CdRE_2S_4$ ($RE = Sc, Y$) sont transparents et expriment une forte absorption dans la gamme d'énergie entre la lumière visible et les régions extrêmes UV. Par conséquent, la valeur de la bande interdite et la forte absorption d'énergie dans ce domaine font de ces matériaux des bons candidats pour les dispositifs optoélectroniques. Pour ailleurs, les propriétés thermoélectriques calculées indiquent que les composés $CdSc_2S_4$ et CdY_2S_4 présentent des propriétés thermoélectriques intéressantes. De plus, sous l'effet de la pression, le maximum de S se déplace vers le niveau de Fermi, qui est proportionnel à la diminution linéaire des énergies du gap avec l'augmentation de la pression hydrostatique, mais au niveau

de Fermi, les valeurs de S et ZT sont presque constantes.

Dans la deuxième partie de ce travail, et vue les propriétés intéressantes des composés XLa_2S_4 ($X = Ba; Ca$) ainsi que leurs applications importantes dans les technologies électroniques et optiques, nous avons abouti à une compréhension détaillée des propriétés structurales, optoélectroniques, élastiques et thermoélectriques de ces matériaux. De cette étude nous avons constaté que les composés $BaLa_2S_4$ et $CaLa_2S_4$ sont de semi-conducteurs avec un gap direct d'environ 2.63 eV et 2.80 eV respectivement. D'après le calcul des propriétés optiques, les composés $BaLa_2S_4$ et $CaLa_2S_4$ sont transparent dans la région IR et présentent une forte absorption dans la région ultraviolette avec la présence d'un certain degré d'anisotropie optique. Ces résultats optoélectronique de XLa_2S_4 ($X = Ba; Ca$) permettent d'expliquer leurs applications dans le domaine des matériaux infrarouges et montrent également que XLa_2S_4 ($X = Ba; Ca$) peuvent devenir des matériaux potentiels pour les applications de conversion solaire. De plus, les constantes élastiques indépendantes, les modules d'élasticité, le coefficient de Poisson et le degré d'anisotropie élastique de XLa_2S_4 ($X = Ba; Ca$) ont été calculés. Les résultats obtenus montrent que ces composés sont des matériaux ductiles et possèdent certain degré d'anisotropie. D'autre part et d'après les calculs thermoélectriques, nous avons constaté que $BaLa_2S_4$ et $CaLa_2S_4$ sont des matériaux thermoélectriques prometteurs avec un coefficient de Seebeck et une conductivité électrique élevés, mais leurs valeurs de mérite sont limitées par leur grande conductivité thermique.

Annexe A

Le code Boltztrap

Le code Boltztrap

Le programme Boltzmann Transport Properties (BoltzTraP) est un outil informatique utilisé pour calculer les coefficients de transport semi-classiques. Le code utilise la structure de bande interpolée pour calculer les dérivées nécessaires pour évaluer les propriétés de transport.

Le programme a été à l'origine interfacé au code WIEN2k, on peut facilement être interfacé avec d'autres codes de structure de bande tels que (Siesta, Abinit, VASP et Quantum Espresso).

1. Paramètres d'entrée

Pour lancer le programme, nous avons besoin un fichier qui décrit les paramètres de BoltzTraP nommé **case.intrans** (où case correspond au nom du répertoire) qui son illustré dans le tableau 1

De plus, nous avons besoin d'un fichier de la structure de bande et de la structure cristalline, **case.energy (so)** et **case.struct**.

Tableau 1: les paramètres d'entrée

bandstyle	donne le format de structure de bande injecté. La version actuelle de
dε	<p>définit la finesse du maillage pour la distribution de la conductivité devrait être, Eq. (1).</p> $\sigma_{\alpha\beta}(\varepsilon) = \frac{1}{N} \sum_{i,\mathbf{k}} \sigma_{\alpha\beta}(i, \mathbf{k}) \frac{\delta(\varepsilon - \varepsilon_{i,\mathbf{k}})}{d\varepsilon}, \quad (1)$
ecut	<p>définit la gamme de bandes utilisées autour de eferm dans les intégrales, Eqs. (2) - (3).</p> $\sigma_{\alpha\beta}(T; \mu) = \frac{1}{\Omega} \int \sigma_{\alpha\beta}(\varepsilon) \left[-\frac{\partial f_{\mu}(T; \varepsilon)}{\partial \varepsilon} \right] d\varepsilon, \quad (2)$

	$\sigma_{\alpha\beta\gamma}(T; \mu) = \frac{1}{\Omega} \int \sigma_{\alpha\beta\gamma}(\varepsilon) \left[-\frac{\partial f_{\mu}(T; \varepsilon)}{\partial \varepsilon} \right] d\varepsilon, \quad (3)$
<i>setgap</i> et <i>gapsize</i>	peuvent être utilisés pour appliquer un opérateur de ciseaux pour forcer une certaine bande interdite.
<i>lpfac</i>	définit la densité de l'interpolation le maillage devrait être et ainsi le R-cutoff dans l'Eq. (4). $\tilde{\varepsilon}_i(\mathbf{k}) = \sum_{\mathbf{R}} c_{\mathbf{R}i} S_{\mathbf{R}}(\mathbf{k}), \quad S_{\mathbf{R}}(\mathbf{k}) = \frac{1}{n} \sum_{\{A\}} e^{i\mathbf{k} \cdot A\mathbf{R}}, \quad (4)$
efcut	La gamme de μ dans laquelle les intégrations doivent être effectuées
tmax	Température maximale à laquelle les intégrations doivent être effectuées
deltat	Le pas de température

Tout la sortie du programme est en unités SI.

2. paramètres de sortie

Les tracés des tenseurs de conductivité sont écrites en fonction de μ et T dans un fichier appelé **case.trace**, ils sont représentés dans le tableau 1.2.

Tableau 1.2: paramètres de sortie dans le fichier **case.trace**

Colonne	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Quantité	μ	T	N	$n(\mu)$	S	σ/τ	R_H	κ^0	c	χ
Unité	Ry	K	e/uc	e/uc	V/K	1/(Ω .m.s)	m ³ /C	W/(m.K.s)	J/(mol.K)	m ³ /mol

Colonne 1 : variations des valeurs de potentiel chimique

Colonne 2 : variations des valeurs de températures

Colonne 3 : variation de la charge nucléaire

Colonne 4 : le nombre des carrières de charge calculées comme suit :

$$n(\varepsilon) = \int \sum_b \delta(\varepsilon - \varepsilon_{b,\mathbf{k}}) \frac{d\mathbf{k}}{8\pi^3},$$

Colonne 5 : les valeurs de coefficient de Seebeck calculé comme suit :

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

Colonne 6 : les valeurs de la conductivité électrique calculée comme suit :

$$\sigma_{\alpha\beta}(T, \mu) = \frac{1}{\Omega} \int \sigma_{\alpha\beta}(\varepsilon) \left[\frac{\partial f_{\mu}(T, \varepsilon)}{\partial \varepsilon} \right] d\varepsilon$$

Colonne 7 : les valeurs de la conductivité électrique calculée comme suit :

$$R_{ijk} = \frac{E_j^{\text{ind}}}{J_i^{\text{appl}} B_k^{\text{appl}}} = (\sigma^{-1})_{\alpha j} \sigma_{\alpha\beta k} (\sigma^{-1})_{i\beta}$$

Colonne 8 : les valeurs de la conductivité thermique électronique calculée comme suit :

$$\kappa_{\alpha\beta}^0(T, \mu) = \frac{1}{e^2 T \Omega} \int \sigma_{\alpha\beta}(\varepsilon)(\varepsilon - \mu)^2 \left[-\frac{\partial f_{\mu}(T, \varepsilon)}{\partial \varepsilon} \right] d\varepsilon$$

Colonne 9 : les valeurs de la chaleur électronique spécifique calculée comme suit :

$$c(T, \mu) = \int n(\varepsilon)(\varepsilon - \mu) \left[\frac{\partial f_{\mu}(T, \varepsilon)}{\partial T} \right] d\varepsilon$$

Colonne 10 : les valeurs de la susceptibilité magnétique de Pauli calculée comme suit :

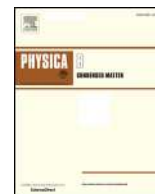
$$\chi(T, \mu) = \mu_0 \mu_B^2 \int n(\varepsilon) \left[-\frac{\partial f_\mu(T, \varepsilon)}{\partial \varepsilon} \right] d\varepsilon$$

Références

[1] Madsen, G. K. H.; Singh, D. J. *Comput. Phys. Commun.* 200

Annexe B

Publications



External pressure effect on the electronic, optical and thermoelectric properties of the CdY_2Ch_4 ($\text{Ch} = \text{S}, \text{Se}$) spinel compounds: Via modified Becke–Johnson (mBJ) exchange potential



M. Batouche^a, T. Belfarh^a, D.E. Si Mohammed^a, A. Tabeti^a, T. Seddik^{a,*}, S. Uğur^c, G. Uğur^c, A. Belfedal^b

^a Laboratoire de Physique Quantique et de Modélisation Mathématique, Université de Mascara, 29000, Algeria

^b Laboratoire de Chimie Physique des Macromolécules et Interfaces Biologiques, Université de Mascara, Algeria

^c Department of Physics, Faculty of Science, Gazi University, 06500 Ankara, Turkey

ARTICLE INFO

Keywords:

FP-APW + lo
Structural properties
Electronic properties
Optical properties
Pressure effect

ABSTRACT

We report the results of the FP-APW + lo calculations of the structural, electronic, optical and thermo-electric properties of the CdY_2Ch_4 ($\text{Ch} = \text{S}, \text{Se}$) compounds under hydrostatic pressure effect. The calculated ground state properties agree well with the available experimental data. The investigated materials are semiconductors, with direct band gaps (Γ - Γ) of approximately 2.18 eV, 1.53 eV for CdY_2S_4 and CdY_2Se_4 , respectively, using GGA-TB-mBJ approximations. Under external pressure up to 20 GPa, both compounds show a linear decrease of energy gaps against pressure. Moreover, our calculated optical spectra over photon energies ranging from 0 to 20 eV suggest that CdY_2Ch_4 ($\text{Ch} = \text{S}, \text{Se}$) spinel compounds express a strong response in the energy range between the visible light and extreme UV regions, highlighting their possible application in the optoelectronic devices. Furthermore, the calculated thermoelectric properties indicate that both the CdY_2S_4 and CdY_2Se_4 compounds show interesting thermoelectric properties.

1. Introduction

The spinel compounds with the general formula CdRe_2Ch_4 , where Re denote rare earth and Ch is the chalcogenide element S or Se, have been the topic of several scientific research as they represent a fascinating class of compounds which have interesting thermal, magnetic and optoelectronic properties [1–6]. Such properties make them suitable candidates for diverse applications such as photocatalysis, photoelectrochemical solar cells and photoconductors [7,8].

Among them, the CdY_2Ch_4 ($\text{Ch} = \text{S}, \text{Se}$) compounds are prepared and characterized for the first time by L. Suchow and R. Stemple [9] with lattice parameters of about 11.19, 11.65 Å for CdY_2S_4 and CdY_2Se_4 , respectively. Above these, both compounds are diamagnetic and semiconductor materials [3], with an optical band gap of about (2.48, 2.38 eV) for CdY_2S_4 compound [10]. Moreover, using x-ray measurements, S. Block et al. have studied the hardness and fracture toughness of CdY_2S_4 [11], and they reported a hardness of about 3.1 GPa, on the other hand, Young's modulus is also measured to be 87 GPa. However, until now, except for some research, especially on CdY_2S_4 compound [9–13], neither detailed experimental measurements

nor theoretical investigations regarding the physical properties of CdY_2Ch_4 ($\text{Ch} = \text{S}, \text{Se}$) compounds are reported yet.

Hence, due to the diverse applications of CdRe_2Ch_4 compounds and as a natural extension to previously existing works, the accurate comprehension of the electronic, optical and thermoelectric properties of CdY_2Ch_4 ($\text{Ch} = \text{S}, \text{Se}$) compounds is imperative in order to uncover their potential technological applications. Therefore, we have embarked to calculate the physical properties of CdY_2Ch_4 ($\text{Ch} = \text{S}, \text{Se}$) compounds, using the full potential augmented plane wave plus local orbital's (FP-APW + lo) method [14]. Moreover, since the applied external pressure can sometimes prove the properties of the materials, we are attempting in the present work to investigate the hydrostatic pressure effect on the physical properties of CdY_2Ch_4 ($\text{Ch} = \text{S}, \text{Se}$) compounds in order to know how can these materials act under applied pressure?

This paper proceeds as follows: in Section 2, we provide a short review of the computational technique used to achieve the study objective. In Section 3, the results and a corresponding discussion will be presented concerning the structural, electronic, optical and thermoelectric properties for CdY_2Ch_4 ($\text{Ch} = \text{S}, \text{Se}$) compounds. Lastly, Section

* Corresponding author. LPQ3M-Laboratory, Faculty of Science and Technology, Mascara University, 29000 Mascara, Algeria.
E-mail addresses: sedik_t@yahoo.fr, seddik.taib@univ-mascara.dz (T. Seddik).

4 summarizes the major conclusions drawn from this study.

2. Method of calculation

All the calculations were carried out by using the FP-APW + lo method [14] employed in WIEN 2K package [15]. Where the exchange correlation energy potential was treated through the Wu and Cohen generalized gradient approximation (WC-GGA) [16]. On the other hand, to accurately estimate the electronic and optical properties, the newly developed adjustment of the Becke and Johnson (mBJ) exchange potential by Tran and Blaha (TB) [17] is utilized. This TB-mBJ functional allows a good description of the band structure for both insulators and semiconductors and yields band gap values in good agreement with experiments [17–20]. The muffin-tin sphere radius (RMT) values for the Cd, Y, S and Se atoms are selected to be 2.5, 2.5, 2.18, and 2.22 a.u. (atomic units), respectively. The calculations are achieved with RMTKmax = 8.5 and 1400 k points in the Brillouin zone, using Monkhorst–Pack method [21].

Furthermore, the thermoelectric properties of these materials were investigated via the Boltzmann transport equation with the rigid band approach and the constant scattering time approximation as implemented in the BoltzTrap code [22]. The Seebeck coefficient and the electrical conductivity (σ) as functions of absolute temperature T and chemical potential μ can be calculated by integrating the transport distribution [22,23]:

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

$$S_{\alpha\beta}(T, \mu) = \frac{1}{eT\Omega\sigma_{\alpha\beta}(T, \mu)} \int \sigma_{\alpha\beta}(\varepsilon)(\varepsilon - \mu) \left[\frac{\partial f_{\mu}(T, \varepsilon)}{\partial \varepsilon} \right] d\varepsilon \quad (2)$$

where, Ω is the volume of the unit cell, f is the Fermi-Dirac distribution function and e is the electron charge. The energy projected transport distribution $\sigma_{\alpha\beta}(\varepsilon)$, which contains the system dependent information, can be expressed as:

$$\sigma_{\alpha\beta}(\varepsilon) = \frac{e^2}{N} \sum_{i,k} \tau_{i,k} v_{\alpha}(i, k) v_{\beta}(i, k) \frac{\delta(\varepsilon - \varepsilon_{i,k})}{\delta \varepsilon} \quad (3)$$

where, N is the number of k -points, i is the band index, \mathbf{k} is the wave vector, $\tau_{i,k}$ is the wave vector dependent relaxation time and $v_{\alpha}(i, k)$ is the group velocity, which can be obtained from the band structure calculation as:

$$v_{\alpha}(i, k) = \frac{1}{\hbar} \frac{\delta \varepsilon_{i,k}}{\delta k_{\alpha}} \quad (4)$$

We note here that since the wave-vector-dependent relaxation time is difficult to be determined from first-principles calculations, the τ -dependent quantities such as electrical conductivity and power factor are reported with respect to τ i.e. σ/τ and $S^2\sigma/\tau$ [24,25].

3. Results and discussion

3.1. Structural properties

As has been mentioned above the CdY_2Ch_4 ($\text{Ch} = \text{S, Se}$) crystallize in the spinel structure with three independent Wyckoff sites, Cd on 8a, Y on 16c and Ch (S/Se) on 32e (u, u, u), thus the internal parameters u of the chalcogenide ($\text{Ch} = \text{S, Se}$) atoms were relaxed firstly. After that, via the optimized u , the total energy is calculated at different volumes V to get the absolute minimum of the total energy for each structure. The obtained total energies with respect to the volumes (Fig. 1) are adjusted using the Murnaghan equation of state [26] in order to determine the equilibrium volume V_0 of the unit cell, lattice constants a , the bulk module B and its first derivative B' . The deduced structural parameters are presented in Table 1, accompanied by some experimental data for

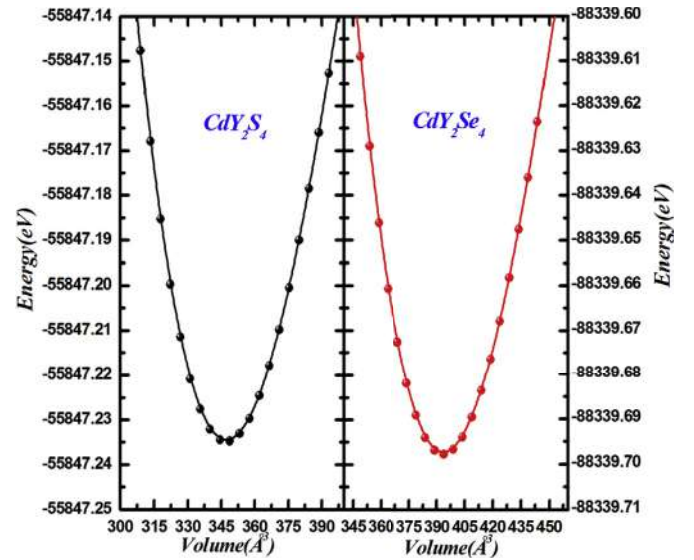


Fig. 1. The total energies with respect to the volumes of CdY_2Ch_4 ($\text{Ch} = \text{S, Se}$) compounds.

Table 1

Calculated lattice parameters a (Å), internal parameters u Bulk modulus B (GPa) and its derivative B' .

compound	a	u	B	B'	
CdY_2S_4	This work	11.15	0.2431	73.60	4.39
	Expt.	11.198 ²⁷	0.2378 ^{3,27}	–	–
		11.197 ³			
CdY_2Se_4	This work	11.63	0.2437	62.0314	4.29
	Exp [3].	11.66	0.2378	–	–

comparison. From this table, we notice that our predicted equilibrium lattice parameters, as well as the optimized internal parameters, are in good agreement with the existing experimental values [3,27]. Nevertheless, in the case of the bulk modulus, a direct comparison of our estimated value is not feasible because no experimental data are available. Additionally, in order to demonstrate how the structural properties such as cell parameters a , internal parameter u and bulk modulus B behave under external pressure, both volume unit cell and internal parameter of CdY_2S_4 and CdY_2Se_4 compounds were optimized for each pressure in the range from 0 to 20 GPa, with a step of 5 GPa. Fig. 2 illustrates the pressure dependence of a , u and B . From this figure it's clear that the lattice parameters of both CdY_2S_4 and CdY_2Se_4 decrease with increasing pressure, whereas both materials display a positive u against the pressure slope, indicating that both structures try to achieve the ideal spinel structure distinguished by $u = 0.25$ under applied external pressure. Besides, we obviously see that the bulk modulus increases linearly with rising pressure for both compounds indicating the reduction of the compressibility under hydrostatic pressure effect for both materials. This reduction is mainly caused by the shrinking of the interatomic distance (Fig. 2) versus external pressure. Using the least-square linear fits, the pressure coefficient of bulk modulus is estimated to be 4.39, 4.29 for CdY_2S_4 , CdY_2Se_4 compounds, respectively.

3.2. Electronic properties

In order to determine the electronic properties of the CdY_2Ch_4 ($\text{Ch} = \text{S, Se}$) compounds we have, firstly, calculated the energy band structures via GGA approximation for some high-symmetry directions in the Brillouin zone Fig. 3. From these figures, we can see easily the non-overlapping between the valence and conduction bands, besides

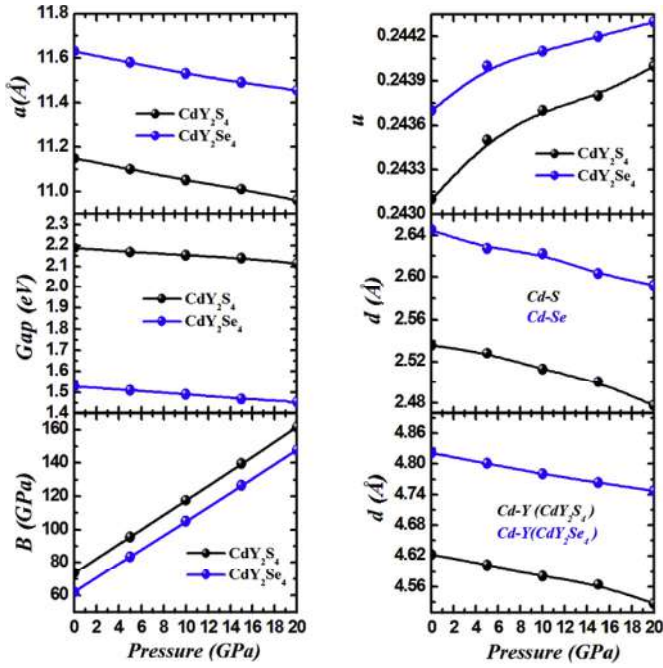


Fig. 2. Pressure dependence of the lattice constants a , bulk module B , energy gap, internal parameter u and interatomic distance of CdY₂Ch₄ (Ch = S, Se) compounds.

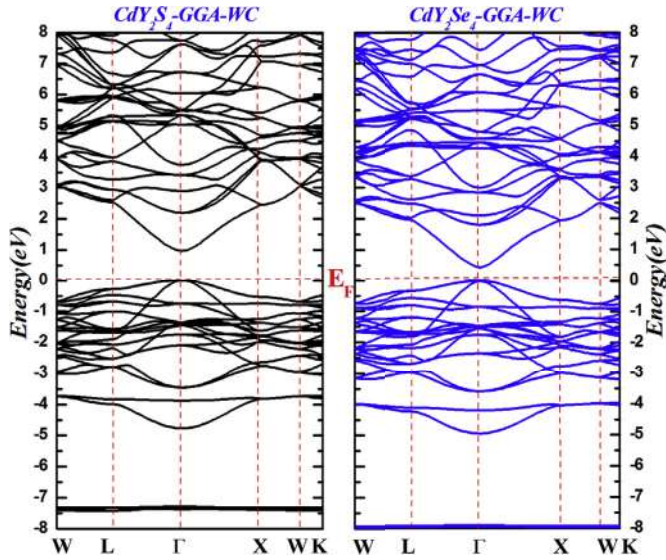


Fig. 3. The band structures of CdY₂S₄ and CdY₂Se₄ with GGA-WC approximation.

the maximum valence band (MaVB) and the minimum conduction band (MiCB) are at the same point (Γ). In result, both CdY₂S₄ and CdY₂Se₄ compounds are semiconductors with a direct band gap (Γ_v-Γ_c) of about 0.92 eV and 0.41 eV, respectively using GGA approximation. In fact, the GGA approach does not precisely describe the exchange-correlation energy and its charge derivative, which causes quantitative underestimation of the band gaps compared to experiment [10], therefore the TB-mBJ approach is employed. This one has proved its excellent description of the band gaps in the case of the many spinel compounds and leads to an experimental agreement [28–31]. Thus, using the TB-mBJ approach the energy band gap is enhanced to be close to 2.18 eV, 1.53 eV for CdY₂S₄ and CdY₂Se₄, respectively. We point out here that the predicted band gap value of CdY₂S₄ compound, with TB-mBJ approach, is in reasonable agreement with the measured one [10].

Moreover, the pressure effect on the electronic band structure of both materials is examined Fig. 4. Following these figures, it is clear that with the increase of pressure, the MiCB shift to lower energies without any change in the nature of the gaps or the character of such materials. On the other hand, the band located at Γ point move to higher energies closer to the Fermi level when the pressure is improved. Fig. 2 shows the variation of the size of the direct energy gaps (Γ-Γ) versus pressure for CdY₂S₄ and CdY₂Se₄ compounds. We note here a linear decrease of energy gaps with the increase of pressure and the calculated band gap pressure coefficients dE_g/dp along (Γ-Γ) direction are found to be around 3.56, 3.82 eV/GPa⁻¹ for CdY₂S₄ and CdY₂Se₄, respectively.

To reach a basic understanding of the electronic structure, the total and partial atomic densities of states (TDOS and PDOS) of CdY₂Ch₄ (Ch = S, Se) compounds were calculated. Fig. 5 shows the TDOS and PDOS calculations using the GGA-TB-mBJ approach. Following Fig. 5, we observed that in the lower energy region of the valence band, these DOS displays sharp picks come mainly from 'd' states of the cadmium (Cd) atoms mixed with 'p' states of the chalcogenide (S/Se) atoms. Such picks are responsible for the flat band appeared around -8 eV in the band structure of CdY₂Ch₄ (Ch = S, Se) compounds Fig. 3. The second regions from -4 eV to the Fermi level (E_F) are shaped from two groups, the first one is a pick come essentially from the (S/Se) 'p' sates mixed with Cd 's' states and the second group is dominated principally by the (S/Se) states hybridized with the Y 'd' and Cd 'd-p' states. This quantitative hybridization between these states suggests covalent character of the (Ch-Cd) and (Ch-Y) bonds. In the other hand, the conduction band (CB) is dominated mostly by the Y 'd' states mixed with the Cd 's', 'p' states and the S/Se 'p' states. In addition, we point out here that the yttrium atoms are in the octahedral environment and consequently the Y 'd' states split into doubly e_g and triply t_{2g} degenerate states due to the crystal field. Besides, we note here that the band gap originates from the minimum depth of the CB, related to the Y 't_{2g}' states mixed with the Cd 's' states, versus the maximum VB, related mainly to the chalcogenides S/Se 's' states hybridized with the Cd 'd' states.

3.3. Optical properties

The optical properties of the physics of the solid states describe the interaction of electromagnetic radiations with the materials and they induce effects of polarization as well as the displacement of the conduction electrons. These processes constitute the optical response of the material and can be characterized by the complex dielectric function which plays a significant role in the study of optical properties. This latter function is written in form $\epsilon = \epsilon_1 + i\epsilon_2$, where ϵ_1 represents the real component, which is related to the polarization of the medium, and ϵ_2 is the imaginary component of the dielectric function which characterizes the absorption of the material. The imaginary part of the dielectric function can be calculated via the following relation [32]:

$$\epsilon_2(\omega) = \frac{e^2\hbar}{\pi m^2 \omega^2} \sum_{v,c} \int_{BZ} |M_{cv}(k)|^2 \delta[\omega_{cv}(k) - \omega] d^3k \quad (5)$$

where the integral symbol represents an integration over the first Brillouin zone, $M_{cv}(k) = \langle u_{ck} | e \cdot \nabla | u_{vk} \rangle$ represents the momentum dipole elements, e represents the potential vector defined by the electric field, which represents the matrix elements for direct transitions between the valence $u_{vk}(r)$ and conduction band $u_{ck}(r)$ states, and $\hbar\omega_{cv}(k) = E_{ck} - E_{vk}$ represents the corresponding transition energy. The real part of the dielectric tensor $Re(\epsilon_{\alpha\beta}) = \epsilon_1^{\alpha\beta}(\omega)$ can be derived from the imaginary part by employing the Kramers-Kronig relation [33]:

$$\epsilon_1(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} P \int_0^{\infty} \frac{\omega' \epsilon_2(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \quad (6)$$

where P implies the principal value of the integral. The remainder of the macroscopic optical functions, such as the refractive index, $n(\omega)$, reflectivity coefficient, $R(\omega)$, and absorption coefficient, α , can be

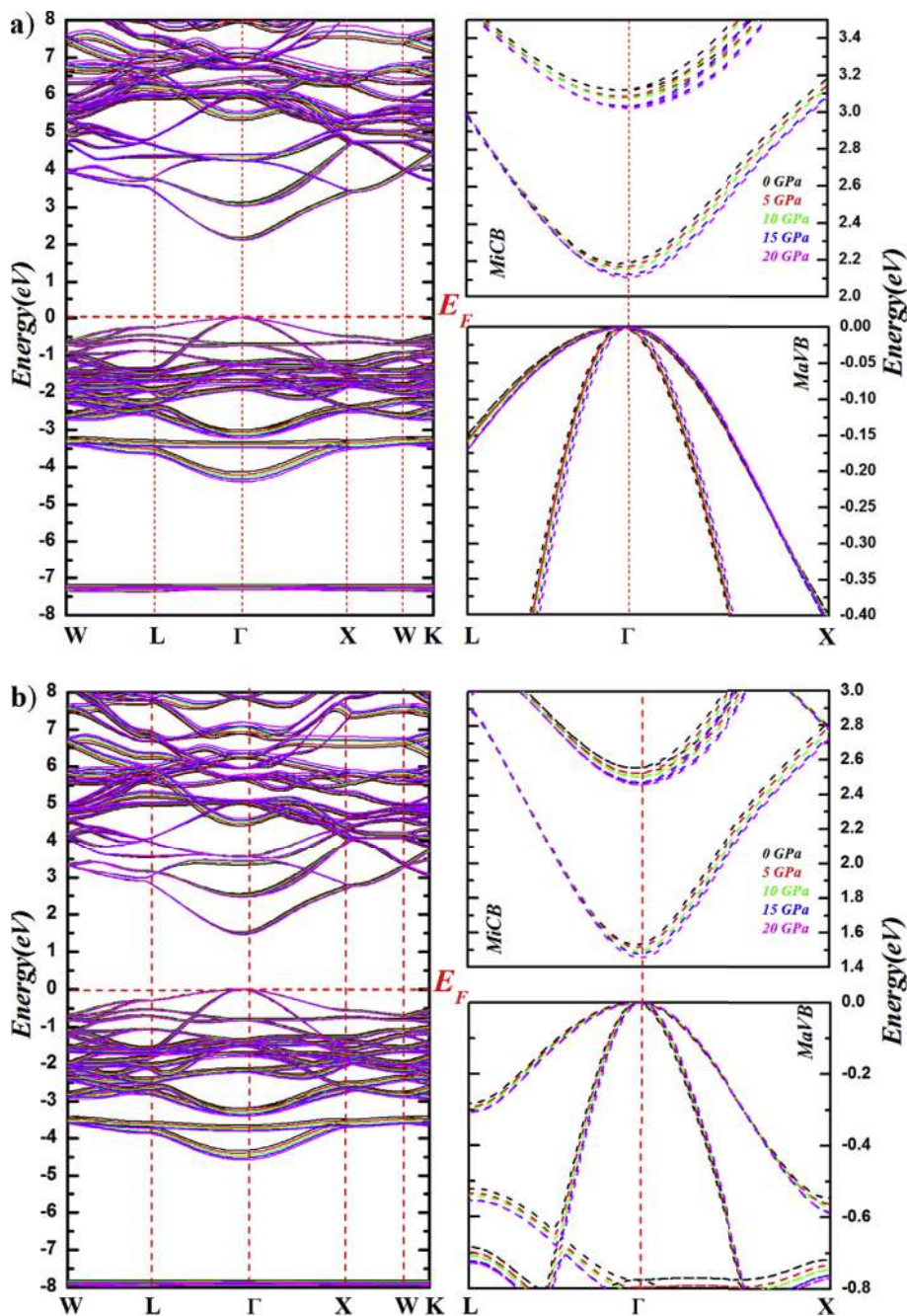


Fig. 4. The band structures of (a) CdY_2S_4 and (b) CdY_2Se_4 with TB-mBJ approximation at different pressure.

derived easily from the dielectric function.

It is well known that the dielectric function depends on the electronic band structure of a crystal [34], and in this framework, this dielectric function is determined considering only direct interband transitions. On the other hand, it is quite clear that the calculated TB-mBJ bandgaps are found notably improved as compared to the GGA calculation. For this reason, we compute the optical properties of CdY_2Ch_4 ($\text{Ch} = \text{S}, \text{Se}$) based on our GGA-TB-mBJ electronic structure calculations for incident photon of energy up to 24 eV.

Fig. 6 (c, d) represents the spectrum of the imaginary part of the complex dielectric function with respect to the photon energy of CdY_2Ch_4 ($\text{Ch} = \text{S}, \text{Se}$) compounds corresponding to the absorption of photons induced by the electronic transitions from the filled valence band (V_i) to the unfilled conduction band (C_i). In the energy range from 3 eV to 8 eV the $\varepsilon_2(\omega)$ spectrum presents two focal peaks at

approximately 4.34 eV, 6.95 eV for the CdY_2S_4 compound and 3.74 eV, 6.27 eV for CdY_2Se_4 compound, which are possibly caused by a direct passage from the chalcogenides (S, Se) 'p' states to the Y 'd' or Cd 's, p' states and from Y/Cd 'd' states to the S/Se 'p' states. Moreover, we observed that, with the increase of the pressure, these peaks are almost shifted toward the higher energy. After that, the $\varepsilon_2(\omega)$ curves diminish swiftly with increasing photon energy for both alloys.

Fig. 6 (a, b) represents the spectrum of the real part of the complex dielectric function with respect to photon energy for CdY_2Ch_4 ($\text{Ch} = \text{S}, \text{Se}$). This spectrum shows that energy is dispersed during passage through a medium. One will thus speak of the static dielectric constant, which corresponds to the thermodynamic equilibrium. This static dielectric constant can be expressed by the following relation [35]:

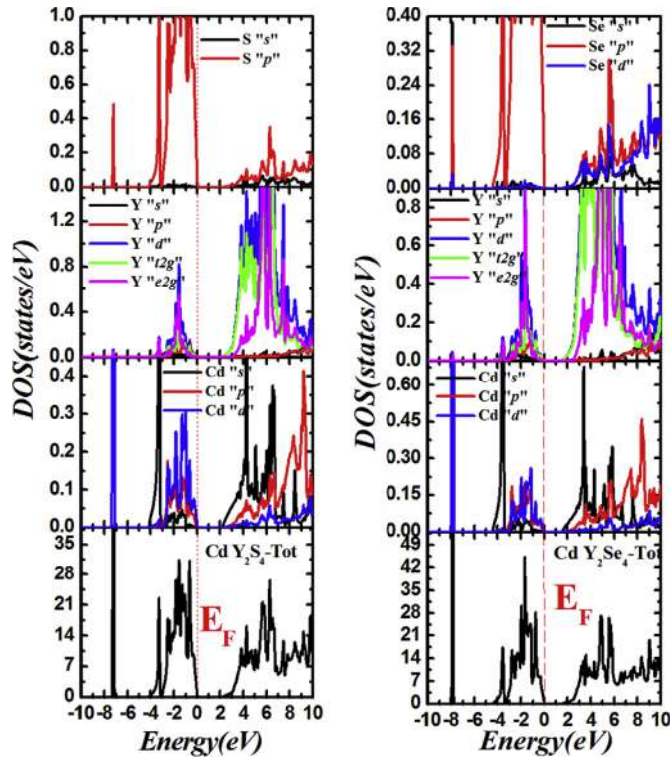


Fig. 5. The total and partial projected densities of states (TDOS and PDOS) of CdY_2S_4 and CdY_2Se_4 compound within TB-mBJ approximation.

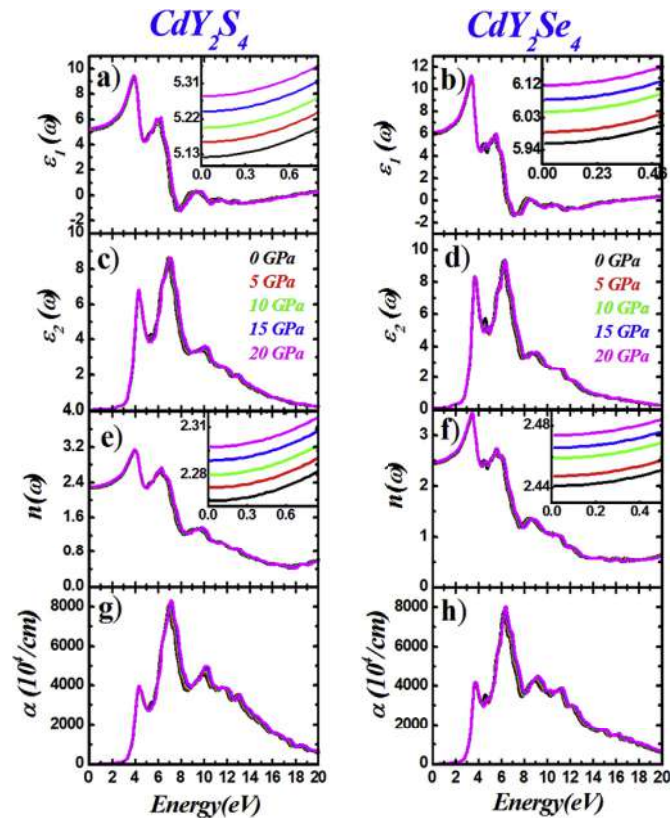


Fig. 6. Optical constant with respect to the photon energy of CdY_2Ch_4 ($\text{Ch} = \text{S}, \text{Se}$) compounds at different pressure.

$$\varepsilon(0) = 1 + \left(\frac{\hbar\omega_p}{E_g} \right)^2 \quad (7)$$

where ω_p is the plasma frequency. This constant $\varepsilon(0)$ is therefore inversely proportional to the energy of the gap of any material. The static dielectric constants $\varepsilon(0)$ is found to be 5.12 and 5.98 for CdY_2S_4 and CdY_2Se_4 materials, respectively. However, under pressure effect, these values of $\varepsilon(0)$ are augmented to be 5.27 and 5.95 at 20 GPa for CdY_2S_4 and CdY_2Se_4 compounds, respectively. This trend could come from the decrease of the energy band gap where the pressure is enhanced, which is consistent with the above relationship. Additionally, the central peak of $\varepsilon_1(\omega)$ is situated approximately at 3.93 eV for the CdY_2S_4 and 3.41 eV for the CdY_2Se_4 , followed by another peak at 6.10 eV, 5.48 eV for CdY_2S_4 and CdY_2Se_4 compounds, respectively, in the ultraviolet region. After that the $\varepsilon_1(\omega)$ spectrum is rapidly reduced and becomes negative in the energy interval where the photons are damped (damping of the electromagnetic ray), then followed by gradual increases to zero at 7.25 eV and 6.51 eV for CdY_2S_4 and CdY_2Se_4 compounds, respectively.

Using the imaginary $\varepsilon_2(\omega)$ and real $\varepsilon_1(\omega)$ part of the dielectric complex function, the refractive index $n(\omega)$ and the absorption coefficient $\alpha(\omega)$ were calculated for CdY_2Ch_4 ($\text{Ch} = \text{S}, \text{Se}$) compounds as a function of the photon energy (see Fig. 6).

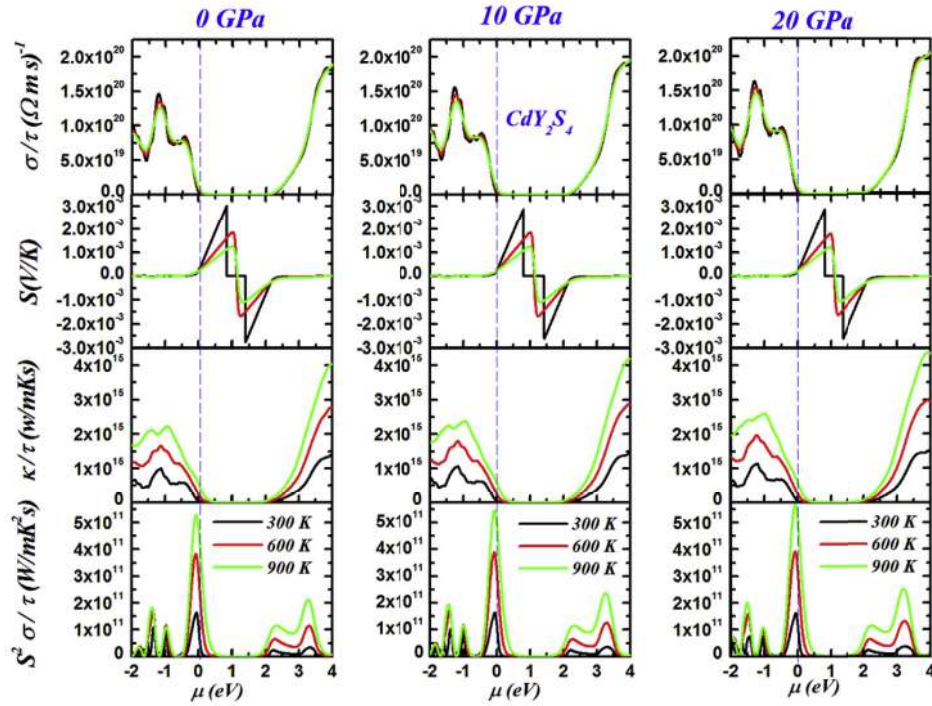
Fig. 6 (e, f) illustrates the refractive index $n(\omega)$ of the CdY_2Ch_4 ($\text{Ch} = \text{S}, \text{Se}$) compounds with respect to the photon energy. This index is a dimensionless graduator and is both variable and related to the optical properties, crystallographic or dielectric material; it characterizes a medium and describes the behavior of light. Examining the $n(\omega)$ curves, we can see that the spectra of both compounds increase from a static value of 2.26, 2.44 for the CdY_2S_4 and CdY_2Se_4 compounds, respectively, to get a maximum value of approximately 3.11 and 3.41. These values correspond to energies of approximately 4.04 eV and 3.46 eV for the CdY_2S_4 and CdY_2Se_4 compounds, respectively. Then, the $n(\omega)$ spectrum decreases swiftly with the photon energy to reach a minimum value of less than 1 in the (UV) region. We point out here the decrease of the static refractive index and the small shift of $n(\omega)$ spectrum toward high energy when the pressure is enhanced.

Fig. 6 (g, h) shows the absorption coefficient $\alpha(\omega)$ curves of the CdY_2Ch_4 ($\text{Ch} = \text{S}, \text{Se}$) compounds, which is a property that defines the amount of light absorbed by a material. This coefficient may also be linked to the transitions between the energy levels in the bands that are very close to each other and lead to a widening of this coefficient. Consequently, a wide variety of absorption regions are observed from the visible-light to the UV region, with a maximum located at 6.97 eV and 6.29 eV for CdY_2S_4 and CdY_2Se_4 , respectively. These maxima are mainly related to the electronic transitions from the Y/Cd 'd' states to the chalcogenide S/Se 'p' states. In addition, the absorption edge is located at 2.25 eV, 1.62 eV for CdY_2S_4 and CdY_2Se_4 compounds, respectively, which correspond to the direct transition between the maximum valence band (MaVB) and the minimum conduction band (MiCB). Under hydrostatic pressure, this absorption edge is shifted toward lower energy which is caused by the linear decrease of energy gaps ($\Gamma_C - \Gamma_V$) against pressure for both compounds. The present results indicate that the CdY_2Ch_4 ($\text{Ch} = \text{S}, \text{Se}$) compounds are transparent materials in the infrared (IR) region, which makes them suitable candidates for visible-light and UV optoelectronic applications.

3.4. Thermoelectric properties

Now, we spotlight on the thermoelectric properties of CdY_2Ch_4 ($\text{Ch} = \text{S}, \text{Se}$) compounds using the BoltzTrap code [22] by taking the Fermi energy as the chemical potential at zero temperature. We note here that the k -point has increased to approximately $55 \times 55 \times 29$. As we know, in semiconductor materials, a significant number of electrons can be excited to cross the band gap and this movement of such electrons is responsible for the conductivity of this material. Therefore, since in the semiconductor materials, the electrical conductivity

a)



b)

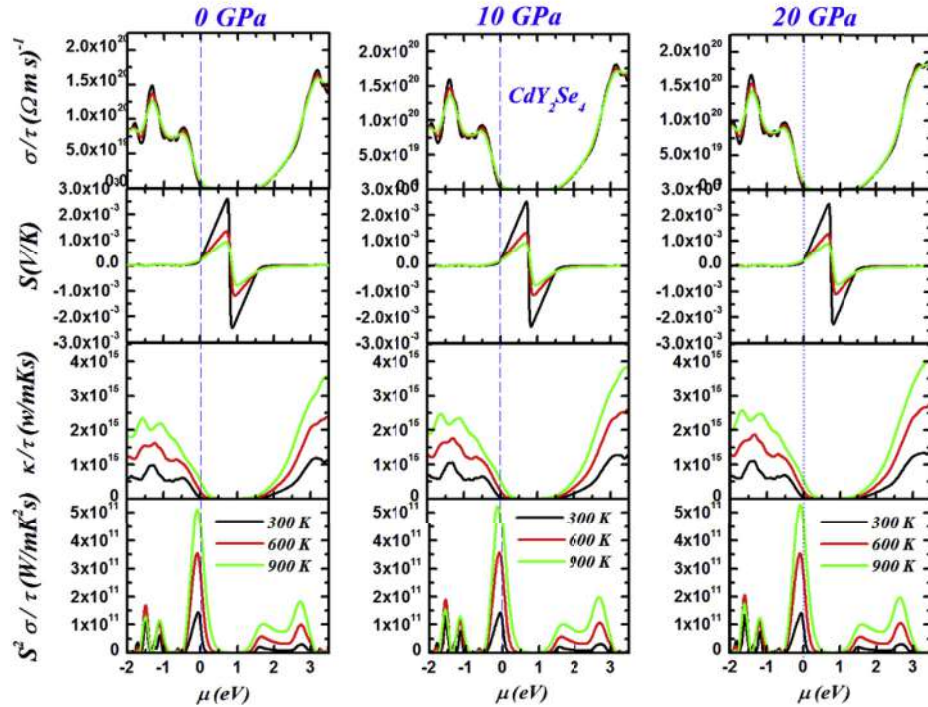


Fig. 7. The electrical conductivity σ , Seebeck coefficient (S), electronic thermal conductivity κ_e and the power factor $PF = S^2\sigma$ versus chemical potential μ at different temperatures for CdY_2Ch_4 ($\text{Ch} = \text{S}, \text{Se}$).

depends on energy band gap [30,36], and the TB-mBJ approach has estimated the good value of the energy band gap for both materials, the thermoelectric properties was calculated based on the calculated GGA-TB-mBJ band structure.

Fig. 7 shows the plot of the electrical conductivity σ , Seebeck coefficient (S), electronic thermal conductivity κ_e and the power factor $PF = S^2\sigma$ versus chemical potential μ at different temperatures (300 K,

600 K and 900 K) for CdY_2Ch_4 ($\text{Ch} = \text{S}, \text{Se}$). Besides in order to study the pressure effect on thermoelectric properties these four quantities are calculated at different pressures. The Fermi level is fixed to zero energy represented by dashed lines in Fig. 7. We note here that μ has negative value for holes-doped region (p-type doping) and positive values for electrons-doped region (n-type doping).

The figure shows clearly that the electrical conductivity of both

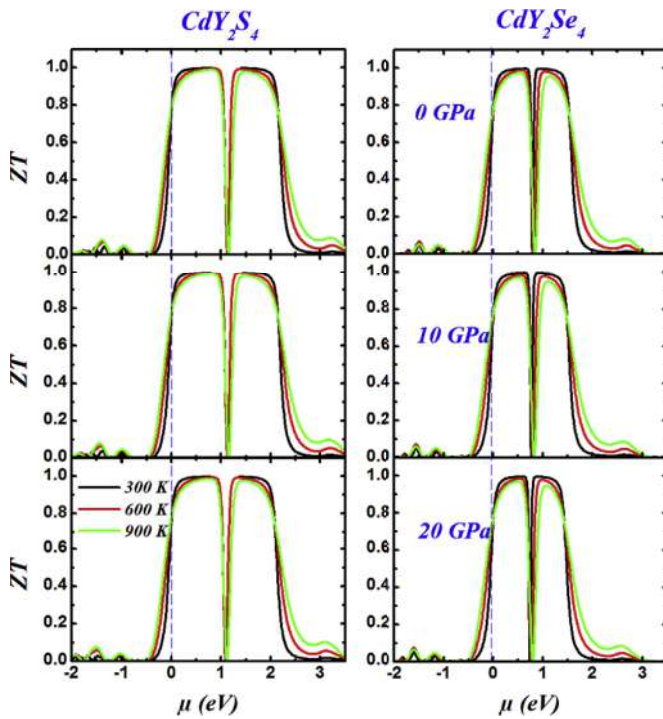


Fig. 8. The electronic figure of merit ZT of CdY_2S_4 and CdY_2Se_4 compound as functions of chemical potential at different temperature and pressure.

materials is minimal in the chemical potential range corresponding to the band gap energy. However, the maximum of σ is reached at the higher values of chemical potential corresponds to n-type doping. This maximum increase from a level of $1.8 \times 10^{20} (\Omega \text{ m s})^{-1}$, $1.68 \times 10^{20} (\Omega \text{ m s})^{-1}$ at zero pressure to reach a value of about $2.02 \times 10^{20} (\Omega \text{ m s})^{-1}$, $1.85 \times 10^{20} (\Omega \text{ m s})^{-1}$ at 20 GPa for CdY_2S_4 and CdY_2Se_4 compounds, respectively. We notice here that according to the approximate expressions of the electrical conductivity, σ is not concerned with T , but depend on the DOS or transport distribution function. Thus, we observed that the behavior of σ is independent of the temperature for CdY_2Ch_4 ($\text{Ch} = \text{S}, \text{Se}$) compounds. On the other hand, when P increases, the maximum of σ shifts to the lower chemical potential, which is a consequence of the shift of the band edge towards the Fermi level with the external pressure Fig. 4.

From the analysis of Fig. 7, it is clear that for both materials the maximum value of Seebeck coefficient is reached in the n-type region with the highest value is achieved by CdY_2S_4 compound which is about of $3028 \mu\text{V}/\text{K}$ at room temperature. Besides, at different pressures, the maximum value of S is still occurring in the electrons-doped region when the electrical conductivities show their minimum values and decrease with increasing temperature for both compounds. We notice here that under pressure effect the maximum of S moves towards the Fermi level, which is proportional to the linear decrease of energy gaps with the increase of the hydrostatic pressure Fig. 2. At the Fermi level ($\mu = 0$) S is about of $258.5 \mu\text{V}/\text{K}$ and $264.6 \mu\text{V}/\text{K}$ for CdY_2S_4 and CdY_2Se_4 material, respectively. These positive values show that the majority charge carriers are holes and thus both CdY_2S_4 and CdY_2Se_4 compound are p-type semiconductors.

Like the electronic conductivity, the minimum and the maximum of the electronic thermal conductivity k_e , for CdY_2Ch_4 ($\text{Ch} = \text{S}, \text{Se}$) compounds Fig. 7, are achieved in the electrons-doped region, since the electronic thermal conductivity k_e is connected to the electronic conductivity σ via the Wiedemann-Franz law $k_e = L\sigma T$, where L is the Lorentz number and is equal to $2.44 \times 10^{-8} \text{ J}^2\text{K}^{-2}\text{C}^{-2}$ for free electrons. Furthermore, at constant temperature the maximum of k_e augments with increasing the applied pressure, but this augmentation is not

significant at 300 K, while it becomes slightly larger for high temperature. On the other hand, at constant pressure it is observed that k_e is proportional to the increase in temperature, because according to Wiedemann-Franz law σ is almost constant and thus the temperature increases is responsible for the enhancing of k_e . At Fermi level ($\mu = 0$) k_e is about of $4.6 \times 10^{14} \text{ W/mKs}$, $3.98 \times 10^{14} \text{ W/mKs}$ for CdY_2S_4 and CdY_2Se_4 materials, respectively.

In addition, the plots of the power factor $PF = S^2\sigma$ of the CdY_2Ch_4 ($\text{Ch} = \text{S}, \text{Se}$) compounds as a function of temperature are also illustrated in Fig. 7. This power factor PF is usually used to measure the electricity production capacity of the materials. It is evident from these figures that the value of power factor for both alloys is larger for p-type doping regions than that for the n-type doping regions, since the maximum value of PF is exhibiting at the chemical potential of about $\mu = -0.052$ for CdY_2S_4 compound and $\mu = -0.055 \text{ eV}$ for CdY_2Se_4 compound. At room temperature these maximums are about of $1.64 \text{ W/mK}^2\text{s}$, $1.45 \text{ W/mK}^2\text{s}$ for CdY_2S_4 and CdY_2Se_4 materials, respectively, and it increases with increasing external pressure.

As we know the dimensionless figure of merit ZT is defined as $S^2\sigma T/\kappa$, with $\kappa = \kappa_e + \kappa_l$ is the total thermal conductivity and κ_e, κ_l are the electronic and the lattice thermal conductivity, respectively. Nevertheless, supposing that ZT is something like $S^2\sigma T/\kappa_e$, we illustrate the calculated ZT under the external pressure of the CdY_2Ch_4 ($\text{Ch} = \text{S}, \text{Se}$) compounds with respect to chemical potential Fig. 8. Following this figure, it is clear that ZT reached the unity in the chemical potential range corresponding to the maximum values of S and its decrease with increasing temperature for both materials. At Fermi level the values of ZT are 0.76, 0.77 for CdY_2S_4 and CdY_2Se_4 compounds, respectively, and are almost constant under temperature and pressure effect. Unfortunately, since the κ_l is not considered when calculating ZT and in the case of the semiconductor materials the lattice thermal conductivity may be as significant as or even more considerable compared to the κ_e , the values of ZT may be overestimated for both materials.

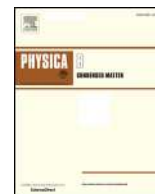
4. Conclusion

Detailed calculations were performed using the FP-APW + lo approach and within WC-GGA and TB-mBJ approximations to investigate the structural, electronic, optical and thermoelectric properties of the CdY_2Ch_4 ($\text{Ch} = \text{S}, \text{Se}$) compounds. The calculated ground state properties agree well with the available experimental data. The presents materials are semiconductors with direct band gap of approximately 2.18, 1.53 eV for CdY_2S_4 and CdY_2Se_4 , respectively, using GGA-TB-mBJ approximations, which agree well with experimental measurements. Besides under external pressure up to 20 GPa, both compounds show a linear decrease of energy gaps against pressure. Our calculated optical spectra over photon energy range from 0 to 20 eV suggest that CdY_2Ch_4 ($\text{Ch} = \text{S}, \text{Se}$) compounds express a strong response in the energy range between the visible light and extreme UV regions. Consequently, the value of the band gap and the strong absorption in this area of energy make these materials good candidates for optoelectronic devices. Furthermore, the calculated thermoelectric properties indicate that both the CdY_2S_4 and CdY_2Se_4 compounds show interesting thermoelectric properties. In addition, under pressure effect the maximum of S moves towards the Fermi level, which is proportional to the linear decrease of energy gaps with the increase of the hydrostatic pressure, but At Fermi level the values of S and ZT are almost constant. Lastly, we hope that the study can afford some helpful hints for further experimental exploration of the considered materials.

References

- [1] A. Tomas, I. Shilo, M. Guittard, Mater. Res. Bull. 13 (1978) 857.
- [2] A. Tomas, M. Guittard, J. Flahaut, M. Guymont, R. Portier, D. Gratias, Acta Cryst B42 (1986) 364.
- [3] L. Pawlak, K. Falkowski, S. Pokrzywnicki, J. Solid State Chem. 37 (1981) 228.

- [4] G.C. Lau, R.S. Freitas, B.G. Ueland, P. Schiffer, R. Cava, J. Phys. Rev. B 72 (2005) 054411.
- [5] J. Lago, I. Zivkovic, B.J. Malkin, J. Rodriguez-Fernandez, P. Ghigna, P. Dalmas de Reotier, et al., Phys. Rev. Lett. 104 (2010) 247203.
- [6] I. Hatraf, O. Merabiha, T. Seddik, H. Baltache, R. Khenata, R. Ahmed, Saleem A. Khan, A. Bouhemadou, Sikander Azam, S. Bin Omran, Bull. Mater. Sci. 40 (2017) 1105–1110.
- [7] W. Zhang, H. Yang, W. Fu, M. Li, Y. Li, W. Yu, J. Alloy. Comp. 561 (2013) 10.
- [8] S. Sawant, S. Shinde, C.H. Bhosale, K.Y. Rajpure, Sol. Energy 84 (2010) 1208.
- [9] L. Suchow, N.R. Stemple, J. Electrochem. Soc. 111 (2) (1964) 191–195.
- [10] Oleg Schevciw, William B. White, Mater. Res. Bull. 18 (1983) 1059–1068.
- [11] S. Block, G.J. Piermarini, V. Bean, A. Raynes, Mater. Sci. Eng. 127 (1990) 99–104.
- [12] L. Pawlak, S. Pokrzwnicki, K. Falkowski, K. Checinski, phys. stat. sol. (b) 75 (1976) K7.
- [13] G. Van Veen, I. Phys. Chem. Solids 38 (1977) 677–679.
- [14] G.K.H. Madsen, P. Blaha, K. Schwarz, E. Sjöstedt, L. Nordström, Phys. Rev. B 64 (2001) 195134.
- [15] P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, WIEN2k, an Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties, Vienna University of Technology, Austria, 2001.
- [16] Z. Wu, R.E. Cohen, Phys. Rev. B 73 (2006) 235116.
- [17] F. Tran, P. Blaha, Phys. Rev. Lett. 102 (2009) 226401.
- [18] Bakhtiar Ul Haq, Rashid Ahmed, Souraya Goumri-Said, Sol. Energy Mater. Sol. Cells 130 (2014) 6–14.
- [19] R. Bakhtiar Ul Haq, F. Ahmed, R. El Haj Hassan, Khenata, Mohd Khalid Kasmin, Souraya Goumri-Said, Sol. Energy 100 (2014) 1–8.
- [20] Bakhtiar Ul Haq, S. Al Faify, R. Ahmed, Faheem K. Butt, A. Laref, Mohd Shkir, Phys. Rev. B 97 (075438) (2018).
- [21] H.J. Monkhorst, J.D. Pack, Phys. Rev. B 13 (1976) 5188.
- [22] G.K.H. Madsen, D. Singh, Comput. Phys. Commun. 175 (2006) 67.
- [23] L. Zhang, D.J. Singh, Phys. Rev. B 80 (2009) 075117.
- [24] R. Bakhtiar Ul Haq, S. Ahmed, AlFaify, Faheem K. Butt, A. Shaari, A. Laref, Intermetallics 93 (2018) 235–243.
- [25] S. AlFaify, Bakhtiar Ul Haq, R. Ahmed, Faheem K. Butt, M.M. Alsardia, J. Alloy. Comp. 739 (2018) 380–387.
- [26] F.D. Murnaghan, Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A 30 (1944) 5390.
- [27] P. de La Mora, J.B. Goodenough, J. Solid State Chem. 70 (1) (1987) 121–128.
- [28] M. Boujnah, O. Dakir, H. Zaari, A. Benyoussef, A. El Kenz, J. Appl. Phys. 116 (2014) 123703.
- [29] Saurabh Samanta, Sapan Mohan Saini, J. Mater. Res. (2017), <http://dx.doi.org/10.1557/jmr.2017.159>.
- [30] M. Yaseen, Q. Mahmood, Shahid M. Ramay, I. Ali, M.Y. Naz, Asif Mahmood, J. Supercond. Nov. Magnetism (2017), <http://dx.doi.org/10.1007/s10948-017-4337-5>.
- [31] M. Yousaf, Q. Mahmood, M. Hassan, M. Rashid, A. Laref, J. Supercond. Nov. Magnetism (2018), <https://doi.org/10.1007/s10948-018-4646-3>.
- [32] C. Ambrosch-Draxl, J.O. Sofo, Comput. Phys. Commun. 175 (2006) 1.
- [33] F. Wooten, Optical Properties of Solids, Academic Press, New York (, 1972.
- [34] K.M. Wong, Jpn. J. Appl. Phys. 48 (2009) 085002.
- [35] D. Penn, Phys. Rev. E. 128 (1962) 2093.
- [36] G. Jeffrey Snyder, T. Caillat, J.-P. Fleurial, Mater. Res. Innovat. 5 (2001) 67–73.



Structural, electronic, optical and elastic properties of XLa_2S_4 ($\text{X} = \text{Ba}; \text{Ca}$): Ab initio study



M. Batouche^a, T. Seddik^a, Tuan V. Vu^{b,c,*}, Khang D. Pham^{b,c}, Hien D. Tong^{b,c}, S. Uğur^d, G. Uğur^d, A.A. Lavrentyev^e, O.Y. Khyzhun^f, Hai L. Luong^g, A. Belfedal^h

^a Laboratoire de Physique Quantique et de Modélisation Mathématique, Université de Mascara, Mascara 29000, Algeria

^b Division of Computational Physics, Institute for Computational Science, Ton Duc Thang University, Ho Chi Minh City, Vietnam

^c Faculty of Electrical & Electronics Engineering, Ton Duc Thang University, Ho Chi Minh City, Vietnam

^d Department of Physics, Faculty of Science, Gazi University, 06500 Ankara, Turkey

^e Department of Electrical Engineering and Electronics, Don State Technical University, 1 Gagarin Square, 344010 Rostov-on-Don, Russian Federation

^f Frantsevych Institute for Problems of Materials Science, National Academy of Sciences of Ukraine, 3 Krzhynhanivsky Street, UA-03232 Kyiv, Ukraine

^g Department of Physics, Ho Chi Minh City University of Education, Ho Chi Minh City, Vietnam

^h Laboratoire de Chimie Physique des Macromolécules et Interfaces Biologiques, Université de Mascara, Algeria

ARTICLE INFO

Keywords:

Ab-initio calculations
Electronic properties
Optical properties
Elastic properties
 XLa_2S_4 ($\text{X} = \text{Ba}; \text{Ca}$)
TB-mBJ

ABSTRACT

XLa_2S_4 ($\text{X} = \text{Ba}; \text{Ca}$) sulfides are widely used as materials for application in infrared region, but the theoretical studies on these materials are limited and incomplete. Using the augmented plane wave + local orbitals (APW + lo) method with different approximation functionals, we performed a systematic theoretical study on the structural, electronic, optical and elastic properties of XLa_2S_4 ($\text{X} = \text{Ba}; \text{Ca}$). The calculated band gaps E_g of BaLa_2S_4 and CaLa_2S_4 using the modified Becke-Johnson potential in the form proposed by Tran and Blaha (TB-mBJ approximation) are 2.63 eV and 2.80 eV, respectively, which agree well with the experimental data. The dependence of main optical properties such as the absorption coefficient, refractive index, extinction coefficient, electron energy-loss spectrum, and optical reflectivity of BaLa_2S_4 and CaLa_2S_4 on photon energy were calculated and discussed. The independent elastic constants and elastic moduli of BaLa_2S_4 and CaLa_2S_4 were determined by precise calculations. The degree of elastic anisotropy of XLa_2S_4 ($\text{X} = \text{Ba}; \text{Ca}$) has been evaluated from 3D curved surface representations of Young's modulus. The results of the band structure and optical properties calculations suggest that XLa_2S_4 ($\text{X} = \text{Ba}; \text{Ca}$) are potential materials for solar conversion applications.

1. Introduction

Because of high infrared transmission efficiency in the 8–14 μm range, good thermal resistance [1], high corrosion resistance and mechanical durability [2], and low cost fabrication, XLa_2S_4 ($\text{X} = \text{Ba}; \text{Ca}$) compounds are commonly used for different infrared (IR) optical applications such as windows, lenses, optical components for laser equipments, thermal cameras, night vision systems, missile guidance systems [3–5]. XLa_2S_4 ($\text{X} = \text{Ba}; \text{Ca}$) ceramics reveal good optical quality being transparent in the visible light region. The XLa_2S_4 compounds adopt a thorium phosphide (Th_3P_4) structure [6–8] and possess a melting point over 2050 K [1]. The XLa_2S_4 sulfides are harder with also higher corrosion and heat resistances than ZnS and ZnSe, although their thermal expansion coefficient is bigger than that of ZnS and ZnSe [9]. Previous studies of BaLa_2S_4 and CaLa_2S_4 mainly concern experimental

powder synthesis [7,8,10–13] or production of XLa_2S_4 ceramics from powder [4,14,15]. Celia et al. [16] defined the optical properties of CaLa_2S_4 by measurements of the mid- and far-infrared reflectance spectra. Recently, Li et al. [17] synthesized successfully CaLa_2S_4 through wet chemistry method and thermal decomposition.

Despite the perspective properties of XLa_2S_4 ($\text{X} = \text{Ba}; \text{Ca}$) as well as their important applications in electronic and optical technologies, there exist neither experimental optical data nor first-principles calculations on the structural, electronic, optical, and elastic properties available in the literature. The urgency of further development and application of XLa_2S_4 ($\text{X} = \text{Ba}; \text{Ca}$) compounds inspires us to study their electronic structure, optical and elastic properties. Thus, in this study, we investigate systematically the electronic, optical, and elastic properties of XLa_2S_4 ($\text{X} = \text{Ba}; \text{Ca}$) using ab initio calculations based on density functional theory (DFT). We would like to emphasize that, over

* Corresponding author: Division of Computational Physics, Institute for Computational Science, Ton Duc Thang University, Ho Chi Minh City, Vietnam.

E-mail addresses: batouchemohammed@yahoo.fr (M. Batouche), vuvantuan@tdtu.edu.vn (T.V. Vu), phamdinhhkhang@tdtu.edu.vn (K.D. Pham), tongduyhien@tdtu.edu.vn (H.D. Tong), khyzhun@ipms.kiev.ua (O.Y. Khyzhun).

<https://doi.org/10.1016/j.physb.2019.01.034>

Received 1 November 2018; Received in revised form 24 November 2018; Accepted 19 January 2019

Available online 24 January 2019

0921-4526/ © 2019 Elsevier B.V. All rights reserved.

the last three decades, DFT calculations have become a reliable and useful tool in studying many properties of materials [18–20]. The calculations are performed based on previous existing works and by using the full potential method [21] as incorporated in the WIEN2k package [22], which was proved to give highly reliable results and timely efficiency. The full-potential method is one of the reliable DFT methods due to good description of the exchange-correlation (XC) potentials, especially when using the general gradient approximation with XC potential elaborated by Wu and Cohen (GGA-WC) [23] and the modified Becke-Johnson potential in the form proposed by Tran and Blaha (TB-mBJ) [24] which are proved to give detailed insight on the band gap and, therefore, a better understanding of the photocatalytic properties of XLa_2S_4 ($\text{X} = \text{Ba}; \text{Ca}$).

The results obtained in this study are considered a basis for explanation of the application of XLa_2S_4 ($\text{X} = \text{Ba}; \text{Ca}$) as effective IR materials. Furthermore, the obtained results allow for statement that XLa_2S_4 ($\text{X} = \text{Ba}; \text{Ca}$) are very prospective materials for solar conversion applications.

2. Computational methodology

In this study, the WIEN2k package [22] and the full-potential method were used to calculate the electronic, optical and elastic properties of XLa_2S_4 ($\text{X} = \text{Ba}; \text{Ca}$). We used tetragonal crystal structures (space group $I4_2d$) involving 28 atoms for both BaLa_2S_4 and CaLa_2S_4 (Fig. 1). The unit cell parameters of initial crystal structures are $a = b = 8.987 \text{ \AA}$, $c = 8.926 \text{ \AA}$ for BaLa_2S_4 and $a = b = 8.67 \text{ \AA}$, $c = 8.733 \text{ \AA}$ for CaLa_2S_4 , which were taken from the experimental data [25,26].

For optimization of the initial crystal structure of BaLa_2S_4 and CaLa_2S_4 , we used the generalized gradient approximation using functional proposed by Wu and Cohen (GGA-WC) [23]. The criterion for convergence of maximum force among atoms is 1 mRy/a.u. In addition, we calculated the electronic and optical properties of BaLa_2S_4 and CaLa_2S_4 compounds using the modified Becke and Johnson XC potential proposed by Tran and Blaha (TB-mBJ) [24]. The convergence threshold of total energy in the self-consistent loop is set to be 10^{-6} Ry . The minimum radius of the muffin-tin spheres ($R_{\text{min}}^{\text{MT}}$) are selected to be 2.5 atomic units (a.u.) for Ba, Ca and La, while it is equal to 2.44 a.u. for S. The valence wave functions inside and outside the muffin-tin sphere are extended to values of $l_{\text{max}}^{\text{in}} = 10$ and $l_{\text{max}}^{\text{out}} = 4$, respectively. The $R_{\text{min}}^{\text{MT}} k_{\text{max}}$ parameter is selected to be 7.0 and the charge density is Fourier expanded up to $G_{\text{max}} = 12 \text{ (a.u.)}^{-1}$. The tetrahedron method by Blöchl [27] was used for the electron populations and the Brillouin zone (BZ) integration. The irreducible wedge of the BZ is sampled with 1400 k-point.

According to findings by Ambrosch-Draxl and Sofo [28], to calculate the main optical constants such as the absorption coefficient $\alpha(\omega)$,

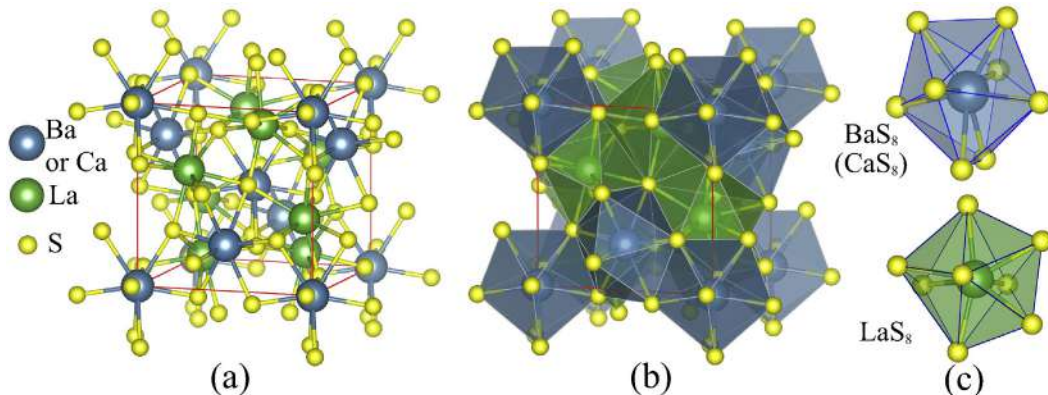


Fig. 1. (a) The crystal structure (unit cell is outlined), (b) octahedra stacking and (c) the arrangement of atoms in XS_8 and LaS_8 octahedra of BaLa_2S_4 and CaLa_2S_4 compounds.

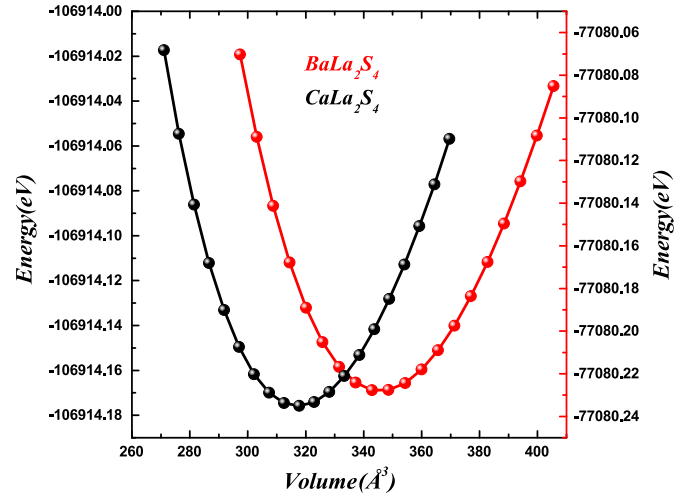


Fig. 2. The dependence of total energy on the volume of XLa_2S_4 ($\text{X} = \text{Ba}; \text{Ca}$) compounds.

Table 1

Optimized lattice constants of XLa_2S_4 ($\text{X} = \text{Ba}; \text{Ca}$) in comparison with the available data.

Unit cell parameters (\AA)		a	c	c/a
BaLa_2S_4	This work	8.982	8.935	0.9948
	Exp [25]	8.987	8.926	–
CaLa_2S_4	This work	8.674	8.733	1.0067
	Exp [26]	8.679	8.723	–

the refractive index $n(\omega)$, the extinction coefficient $k(\omega)$, the optical reflectivity coefficient $R(\omega)$ and the electron energy-loss spectrum $L(\omega)$, we have to find out the expressions for the real and imaginary parts of the dielectric function $\epsilon(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega)$. The dielectric function is directly related to the energy band structure of solids and it contains the input from both inter-band and intra-band transitions; however, importantly, the intra-band transitions are substantial only for metals [28]. In addition, inter-band transitions can be divided on direct-band and indirect-band transitions. In these calculations, we skip the phonon contributions into the indirect-band transitions and consider the direct transitions between the valence band and the conduction band of XLa_2S_4 . The $\epsilon_2(\omega)$ expression was calculated following the equation [28]:

$$\epsilon_2^{ij}(\omega) = \frac{4\pi^2 e^2}{v m^2 \omega^2} \times \sum_{nm\sigma} \langle kn\sigma | p_i | kn'\sigma \rangle \langle kn'\sigma | p_j | kn\sigma \rangle \times f_{kn} (1 - f_{kn'}) \delta(E_{kn'} - E_{kn} - \hbar\omega) \quad (1)$$

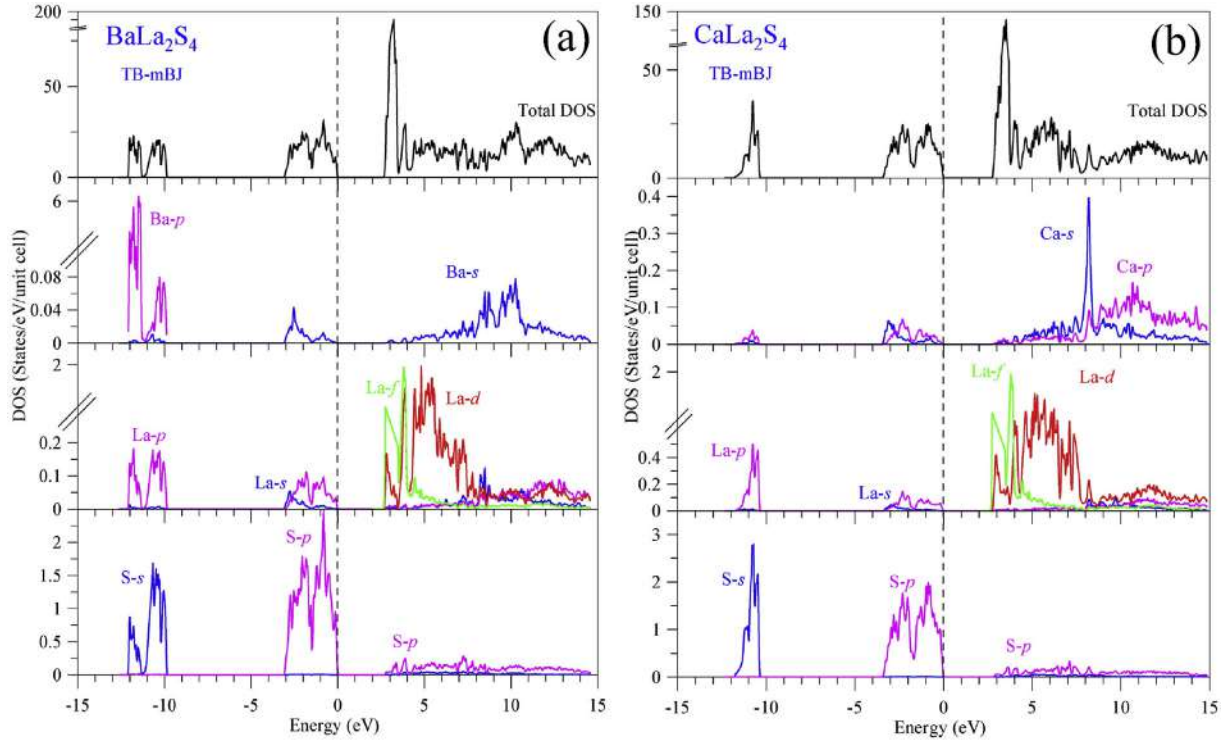


Fig. 3. Total and partial projected densities of states of BaLa_2S_4 and CaLa_2S_4 compounds calculated within TB-mBJ approximation.

where m and e denote the mass and the charge of electron, respectively, ω describes the angular frequency of electromagnetic irradiation, V is a unit-cell volume, p is the momentum operator, $|knp\rangle$ stands for the wave function of a crystal, k is the wave vector, σ is spin corresponding to the energy eigenvalue E_{kn} , and f_{kn} is Fermi distribution function bringing a certain count to transitions from occupied states to unoccupied states.

Real part of dielectric function $\varepsilon_1(\omega)$ was retrieved from $\varepsilon_2(\omega)$ expression following Kramers-Kronig dispersion equation [29]:

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

where P is the principal value of the integral. The main optical constants such as the absorption coefficient, refractive index, extinction coefficient, electron energy-loss spectrum, and optical reflectivity were calculated from the $\varepsilon_1(\omega)$ and $\varepsilon_2(\omega)$ expressions, which were reported in Ref. [30].

To study the elastic properties of BaLa_2S_4 and CaLa_2S_4 we used the Elastic software package [31]. From the initial crystal structure of BaLa_2S_4 (or CaLa_2S_4), we have created 126 deformation structures consisting of six different types of deformation of BaLa_2S_4 and CaLa_2S_4 with strains in the range from -5% to 5% . Ab initio calculations were performed using the WIEN2k package [22] to determine total energy of the 126 above mentioned deformation structures. The six independent elastic constants of BaLa_2S_4 and CaLa_2S_4 are calculated based on the second-order derivative $E'(\eta)$ of the polynomial fit $E = E(\eta)$ of energy vs. strain at zero strain $\eta = 0$:

$$c_{\alpha\beta} = \frac{1}{V_0} \frac{\partial^2 E}{\partial \eta_\alpha \partial \eta_\beta} \Big|_{\eta=0} \quad (3)$$

where, α, β are indices representing the types of elastic deformations in a crystal; V_0 is a volume of the crystal; η_α, η_β are the deformations in different directions of the Cartesian coordinate system, while E is total energy of deformation structure.

The bulk modulus and the shear modulus of XLa_2S_4 ($X = \text{Ba}; \text{Ca}$) can be calculated from the approximations of Voigt and Reuss:

$$B_V = \frac{1}{9} [(C_{11} + C_{22} + C_{33}) + 2(C_{12} + C_{13} + C_{23})] \quad (4)$$

$$B_R = [(S_{11} + S_{22} + S_{33}) + 2(S_{12} + S_{13} + S_{23})]^{-1} \quad (5)$$

$$G_V = \frac{1}{15} [(C_{11} + C_{22} + C_{33}) - (C_{12} + C_{13} + C_{23}) + 3(C_{44} + C_{55} + C_{66})] \quad (6)$$

$$G_R = 15 [4(S_{11} + S_{22} + S_{33}) - (S_{12} + S_{23} + S_{13}) + 3(S_{44} + S_{55} + S_{66})]^{-1} \quad (7)$$

where $C_{11} = C_{22}$, $C_{13} = C_{23}$, $C_{55} = C_{44}$, $S_{11} = S_{22}$, $S_{13} = S_{23}$, $S_{55} = S_{44}$ because XLa_2S_4 ($X = \text{Ba}; \text{Ca}$) adopt a tetragonal structure of the Laue group T_d . Hill [32,33], proved that the Voigt and Reuss approximations give values, which are larger and smaller, respectively, than the true value of the elastic moduli. Therefore, we calculated the bulk modulus B and the shear modulus G of XLa_2S_4 ($X = \text{Ba}; \text{Ca}$) using Hill's approximation:

$$B_H = \frac{1}{2} (B_V + B_R) \quad (8)$$

$$G_H = \frac{1}{2} (G_V + G_R) \quad (9)$$

Young's modulus E and Poisson's ratio ν can be calculated using values of B and G as follows:

$$E = \frac{9BG}{3B + G} \quad (10)$$

$$\nu = \frac{3B - 2G}{2(3B + G)} \quad (11)$$

3. Results and discussion

3.1. Structural properties of XLa_2S_4 ($X = \text{Ba}; \text{Ca}$)

By performing optimization calculations based on the principle of minimum energy, we have determined in equilibrium the minimum

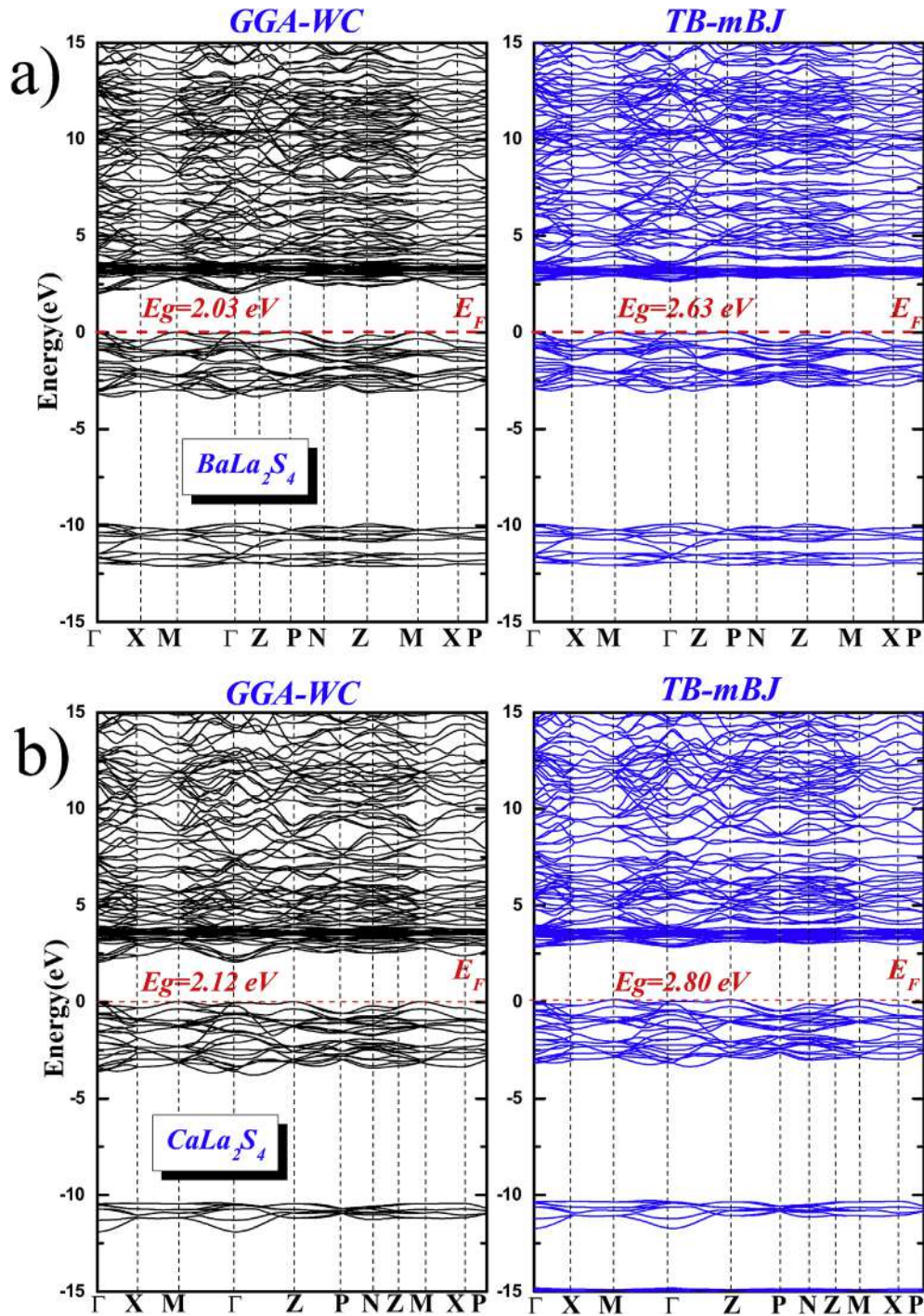


Fig. 4. The band structure of BaLa_2S_4 (a) and CaLa_2S_4 (b) calculated within GGA-WC and TB-mBJ approximations.

Table 2

Calculated band gaps of XLa_2S_4 ($\text{X} = \text{Ba}, \text{Ca}$) in comparison with the available data.

Compound	Band gap (eV)			
	GGA-WC	TB-mBJ	Exp.	Other work
BaLa_2S_4	2.03 ^a	2.63 ^a	2.85 ^b	2.068 ^c
CaLa_2S_4	2.12 ^a	2.80 ^a	2.70 ^b	2.146 ^d

^a This work.

^b Refs. [34].

^c Refs. [25].

^d Refs. [26].

energy value and the volume of XLa_2S_4 ($\text{X} = \text{Ba}, \text{Ca}$) compounds with 28 atoms in unit cells (Fig. 2). Fig. 2 shows that in equilibrium with the same number of atoms, CaLa_2S_4 compound has lower total energy and volume than BaLa_2S_4 compound. This corresponds to correlation between the lattice constants of BaLa_2S_4 and CaLa_2S_4 obtained in the optimization calculations using the GGA-WC approximation as listed in Table 1. The calculated lattice constants of BaLa_2S_4 and CaLa_2S_4 (Table 1) agree well with the data reported in Refs. [25,26].

3.2. Electronic properties of XLa_2S_4 ($\text{X} = \text{Ba}, \text{Ca}$)

To understand the physical nature of the electronic structure of

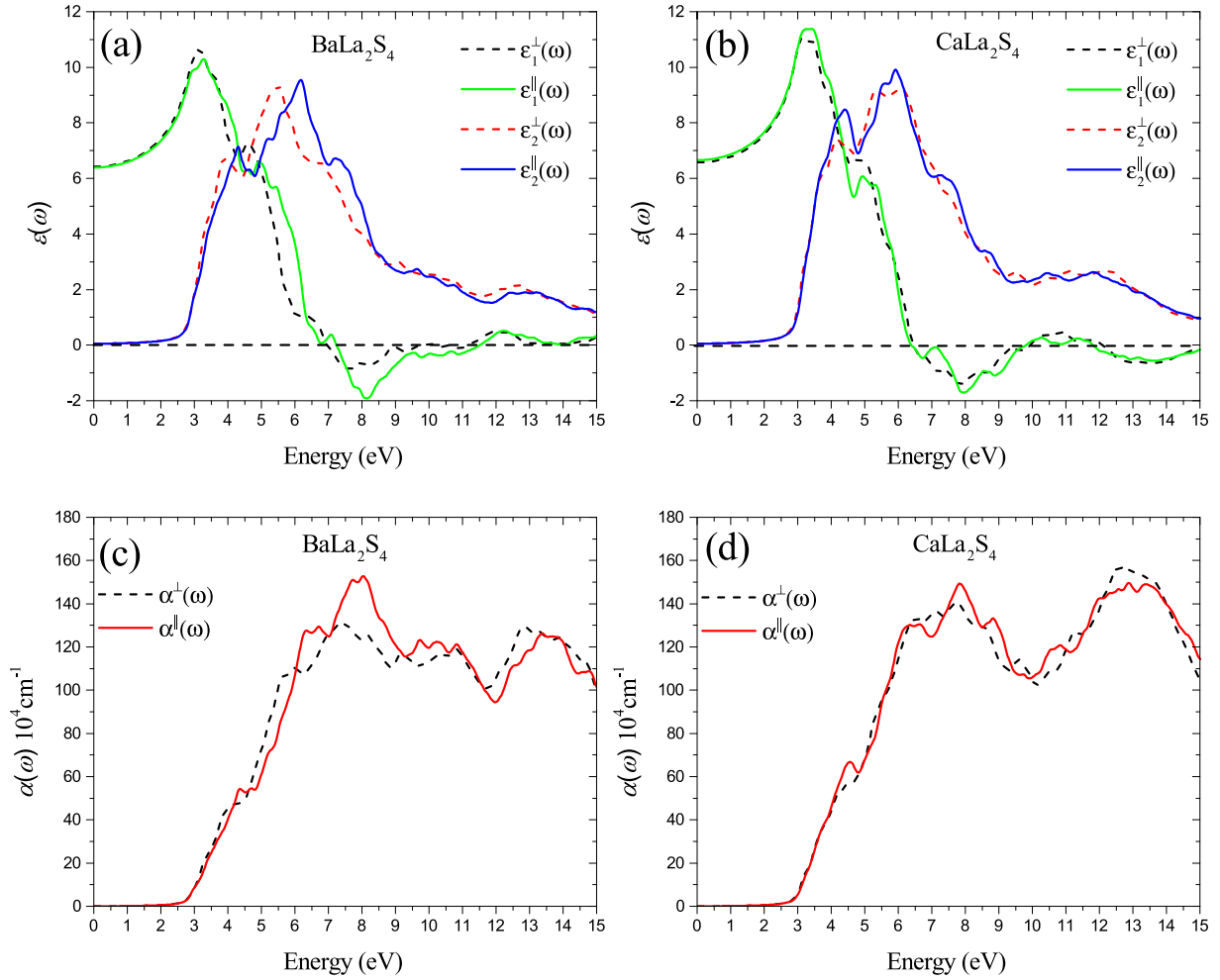


Fig. 5. Dependence of the complex dielectric function $\varepsilon(\omega)$ (a, b) and the absorption coefficient $\alpha(\omega)$ (c, d) of XLa_2S_4 ($X = Ba; Ca$) on photon energy.

Table 3

Calculated optical constants of XLa_2S_4 ($X = Ba; Ca$): $\varepsilon_1^\perp(0)$, $\varepsilon_1^\parallel(0)$, $\varepsilon_1^{ave}(0)$, $\delta(\omega)$, ω_p^\perp , ω_p^\parallel , $n^\perp(0)$, $n^\parallel(0)$, $\Delta n(0)$, $R^\perp(0)$ and $R^\parallel(0)$

	$\varepsilon_1^\perp(0)$	$\varepsilon_1^\parallel(0)$	$\varepsilon_1^{ave}(0)$	$\delta(\omega)$	ω_p^\perp	ω_p^\parallel	$n^\perp(0)$	$n^\parallel(0)$	$\Delta n(0)$	$R^\perp(0)$	$R^\parallel(0)$
BaLa ₂ S ₄	6.424	6.394	6.409	0.005	6.980	6.490	2.535	2.529	-0.006	18.85	18.76
CaLa ₂ S ₄	6.580	6.758	6.669	0.027	7.252	6.408	2.565	2.580	0.015	19.27	19.48

XLa_2S_4 ($X = Ba, Ca$), total and partial atomic densities of states (TDOS and PDOS) have been calculated. Fig. 3 presents the PDOS and TDOS of BaLa₂S₄ and CaLa₂S₄ calculated within TB-mBJ approximation. Following Fig. 3(a and b) we observed that the lower region in the valence band come principally from S-3p states which is separated from the upper valence band (UVB) by pseudo gaps of about 6.9 eV and 7.1 eV for BaLa₂S₄ and CaLa₂S₄, respectively. Besides, the UVB region is dominated by S-3p states mixed with small contribution of Ca/Ba-s, Ca/Ba-p and La-6s, La-5p states. On the other hand, the conduction band (CB) starts at the energy level $E_g = 2.63$ eV, 2.80 eV for BaLa₂S₄ and CaLa₂S₄, respectively, with sharp peak due to the mixture of La-5d states. Beyond this peak the CB is created mainly by the hybridization of the La-5d states with S-3p and Ca/Ba-6s states. We notice here that the weak hybridization observed between the mentioned electronic states Ca/Ba, La and S atoms suggest ionic character of the Ca/Ba–S and La–S bonds.

The energy band structures of BaLa₂S₄ and CaLa₂S₄ were calculated using GGA-WC and TB-mBJ approximations. Fig. 4(a and b) indicates that the valence band maximum and conduction band minimum of BaLa₂S₄ and CaLa₂S₄ compounds are located at the Γ point (0.0, 0.0,

0.0), revealing their direct band gap nature. The band gaps of BaLa₂S₄ and CaLa₂S₄ calculated within the GGA-WC approximation are 2.03 eV and 2.12 eV, respectively, that differ significantly from the experimental data (Table 2). This discrepancy is explained by the fact that the GGA approximation does not describe accurately the exchange-relax energy and its derivative [9]. Thus, the TB-mBJ approximation is used which is an exactitude method in reconstruction of the experimental band gap values in both semiconductor and insulator materials [35–37]. On the other hand, when using the TB-mBJ approximation, the calculated band gaps of BaLa₂S₄ and CaLa₂S₄ are 2.63 eV and 2.80 eV respectively, which agree well with the experimental data by White [34].

3.3. Optical properties of XLa_2S_4 ($X = Ba; Ca$)

In the interaction between light and a material, a portion of light energy in the form of photons is absorbed, a portion is reflected and other portion passes through the solid by inelastic scattering. The optical properties of a material can be calculated from the dielectric function [28], where the imaginary part of the dielectric function is

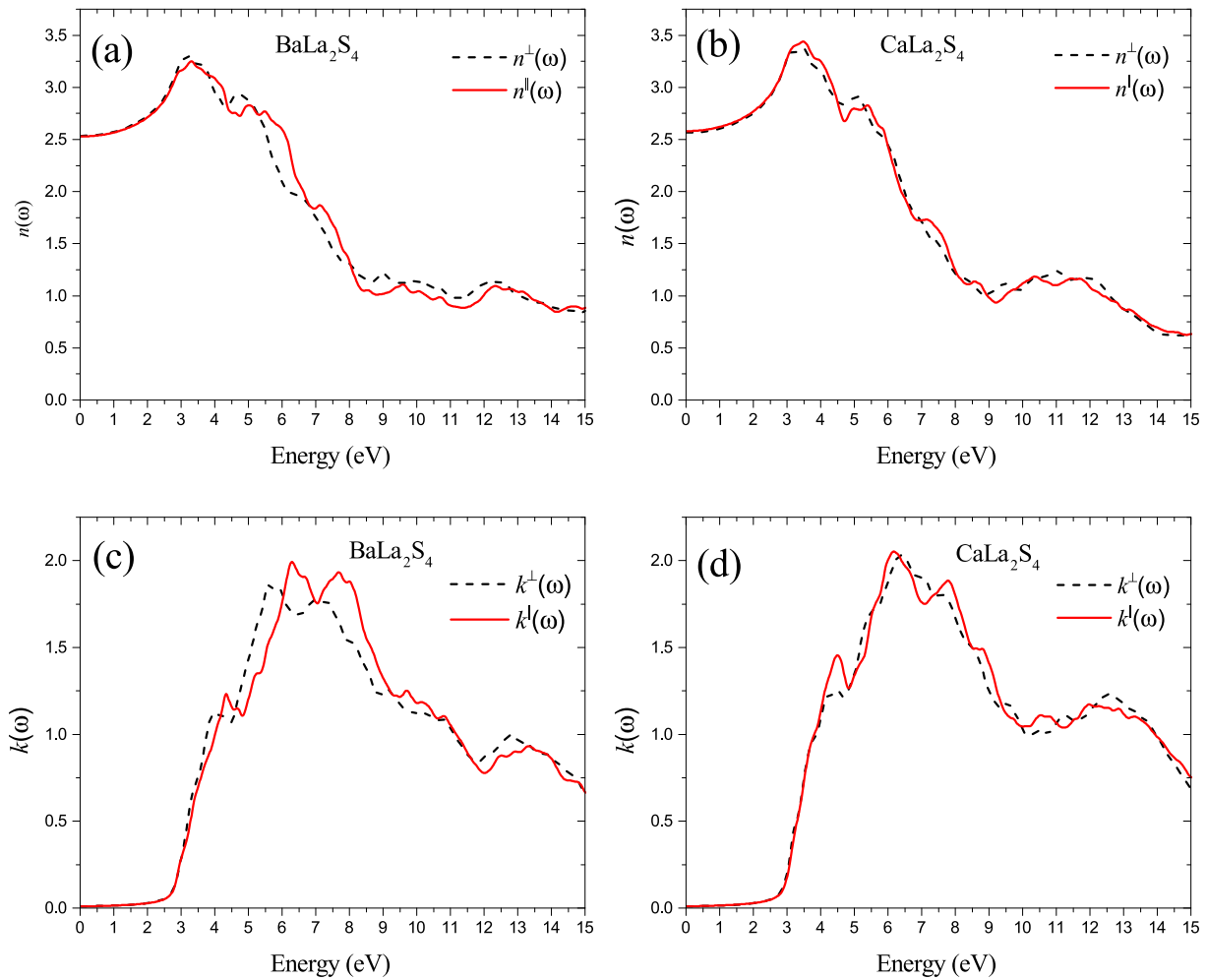


Fig. 6. Dependence of the refractive index $n(\omega)$ (a, b) and extinction coefficient $k(\omega)$ (c, d) of XLa_2S_4 ($X = Ba; Ca$) on photon energy.

directly related to the absorption spectrum and the real part is related to the scattering and reflection characteristics of the material. From the real and imaginary parts of the dielectric function, it is possible to determine the main optical properties of solids such as the refractive index, reflection coefficient, and absorption coefficient [28].

It is known that the dielectric function is dependent on the band structure of solids [38]. Meanwhile, the band gap values of XLa_2S_4 ($X = Ba; Ca$) obtained from ab initio calculation using TB-mBJ approximation agree well with experimental data (Table 2). Therefore, to determine the dielectric function of XLa_2S_4 ($X = Ba; Ca$) we used TB-mBJ approximation.

Fig. 5(a and b) shows the dependence of the real $\epsilon_1(\omega)$ and imaginary parts $\epsilon_2(\omega)$ of the dielectric function $\epsilon(\omega)$ in two different directions (xx and zz) of XLa_2S_4 ($X = Ba; Ca$) on photon energy in the range $0 \sim 15$ eV. The values $\epsilon_1^x \neq \epsilon_1^z$ and $\epsilon_2^x \neq \epsilon_2^z$ indicate that XLa_2S_4 ($X = Ba; Ca$) compounds are optically anisotropic. In addition, the uniaxial anisotropy $\delta\epsilon = (\epsilon_0^x - \epsilon_0^z)/\epsilon_0^{ave}$ [39] reveals its positive value being equal to 0.005 and 0.027 in the case of $BaLa_2S_4$ and $CaLa_2S_4$, respectively (Table 3). Furthermore, the plasmon oscillations ω_p^x and ω_p^z , which are associated with the existence of plasma oscillations, can be obtained at the energies where $\epsilon_1^x(\omega)$ and $\epsilon_1^z(\omega)$ cross zero. These values are given in Table 3.

Fig. 5(c and d) shows that the absorption coefficient $\alpha(\omega)$ of XLa_2S_4 ($X = Ba; Ca$) is positive when $E_{photon} > E_{gap}$ (E_{gap} equals to 2.63 eV and 2.80 eV for $BaLa_2S_4$ and $CaLa_2S_4$, respectively). This means that photon absorption occurs only in the case when photon energy is enough to excite the electron jumping from the valence band maximum to the conduction band minimum. At photon energy levels above 2.63 eV (for

$BaLa_2S_4$) and 2.80 eV (for $CaLa_2S_4$), the absorption coefficient increases rapidly with increasing photon energy. In the ultraviolet light, the absorption coefficient is greater than 4×10^{-3} photons/cm² (Fig. 5(c and d)). We would like to emphasize that energy of visible light ($E_{photon} = 1.63 \sim 3.26$ eV) and ultraviolet light ($E_{photon} > 3.26$ eV) accounts for 51.3% of total solar energy [40]. Thus the high photon absorption coefficient in two above mentioned energy intervals allows to suggest effective applications of XLa_2S_4 ($X = Ba; Ca$) compounds in solar energy conversion.

Fig. 6 presents the dependence of the refractive index $n(\omega)$ (a, b), the extinction coefficient $k(\omega)$ (c, d) of XLa_2S_4 ($X = Ba; Ca$) on photon energy. The calculated refractive index of $BaLa_2S_4$ at zero frequency is $n^x(0) = 2.535$, $n^z(0) = 2.529$ (Fig. 6(a)), while the refractive index of $CaLa_2S_4$ is slightly bigger than that of $BaLa_2S_4$: $n^x(0) = 2.565$, $n^z(0) = 2.580$ (Fig. 6(b)). The maximum refractive index $n(\omega)$ of $BaLa_2S_4$ and $CaLa_2S_4$ compounds are obtained at photon energies of $3 \sim 3.5$ eV. Comparison of the curve of the extinction coefficient $k(\omega)$ of XLa_2S_4 Fig. 6(c and d) with the curve of the imaginary part of the dielectric function (Fig. 5(a and b)) shows the similarity of the energy positions of the vertices.

Fig. 7 shows the dependence of the electron energy-loss spectrum $L(\omega)$ (a, b), and optical reflectivity $R(\omega)$ (c, d) of XLa_2S_4 ($X = Ba; Ca$) on photon energy. The electron energy-loss spectrum characterizes the energy loss of electron beams due to inelastic scattering while passing through a solid [41,42]. Fig. 7(a and b) shows that $L(\omega)$ is positive when photon energy is greater than the band gap and increases with the increase of photon energy.

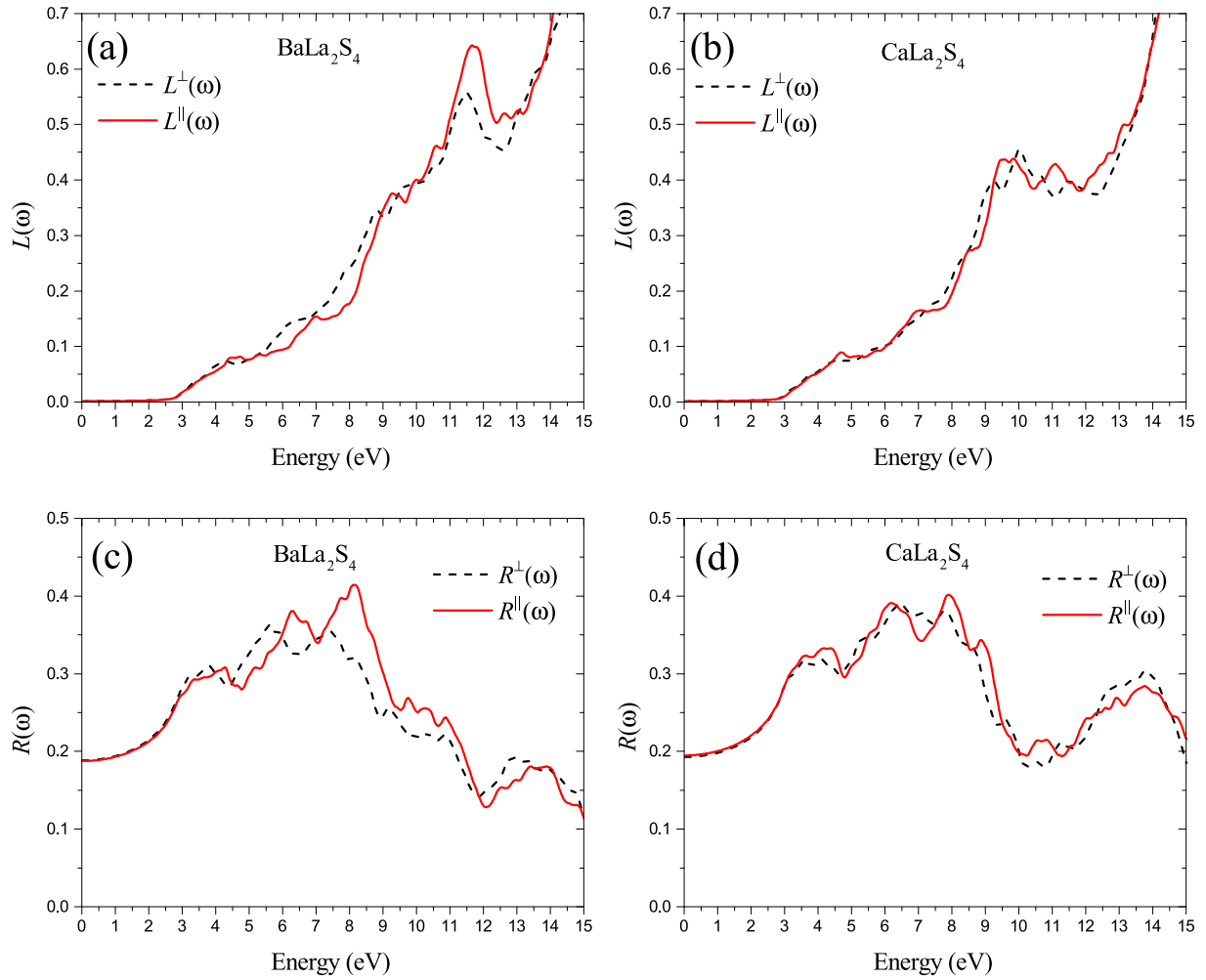


Fig. 7. Dependence of the electron energy-loss spectrum $L(\omega)$ (a, b) and the optical reflectivity $R(\omega)$ (c, d) of XLa_2S_4 ($X = Ba; Ca$) on photon energy.

Table 4

Calculated values (in GPa) of elastic constants (C_{11} , C_{12} , C_{13} , C_{33} , C_{44} , C_{66}), the average values within Hill's approximation of the bulk modulus (B), shear modulus (G), Young's modulus (E) and Poisson's ratio ν of XLa_2S_4 ($X = Ba; Ca$) crystals.

	C_{11}	C_{12}	C_{13}	C_{33}	C_{44}	C_{66}	B	G	E	ν
BaLa ₂ S ₄	109.1	37.5	26.5	107.5	25.5	22.3	56.24	29.50	75.33	0.28
CaLa ₂ S ₄	115.1	27.8	34.0	104.3	26.9	25.4	58.42	31.08	79.19	0.27
									95.84 [2]	

The values of the birefringence $\Delta n(0)$ can be calculated as the difference between the refractive index at zero frequency in two axes xx and zz : $\Delta n(0) = n^x(0) - n^z(0)$ [29]. The optical reflectivity of BaLa₂S₄ in two different directions at 0 eV is $R^\perp(0) = 18.85\%$ and $R^\parallel(0) = 18.76\%$ (Fig. 7(c)). The optical reflectivity of BaLa₂S₄ along the xx -axis increases with the increase of photon energy, reaching the maximum value (41.74%) when photon energy is equal to 8.1 eV.

3.4. Elastic properties of XLa_2S_4 ($X = Ba; Ca$)

In this study, using the GGA-WC approximation we calculated the elastic constants C_{11} , C_{12} , C_{13} , C_{33} , C_{44} , C_{66} of XLa_2S_4 ($X = Ba; Ca$) single crystals and their polycrystalline elastic properties, such as the average elastic moduli B , G , E and Poisson's constant (Table 4). From the elastic constants we can examine the structural stability of XLa_2S_4 ($X = Ba; Ca$) compounds at ambient pressure (Table 4). According to Nye [43], a tetragonal crystal possesses the mechanical stability if the elastic constants satisfy the following criteria: $C_{11} > 0$, $C_{33} > 0$,

$C_{44} > 0$, $C_{66} > 0$, $(C_{11} - C_{12}) > 0$, $(C_{11} + C_{33} - 2C_{13}) > 0$, $[2(C_{11} + C_{12}) + C_{33} + 4C_{13}] > 0$. These criteria are fit well BaLa₂S₄ and CaLa₂S₄, indicating their mechanical stability (Table 4).

The B/G ratio and the Cauchy pressure ($C_{12} - C_{44}$) can be used to evaluate the ductility or brittleness of a material [44,45]. Accordingly, material reveals ductility if its ratio B/G larger than 1.75 and the Cauchy pressure is positive. The B/G ratios of BaLa₂S₄ and CaLa₂S₄ are 1.91 and 1.96, respectively, and the Cauchy pressures $C_{12} - C_{44}$ are 12.0 GPa and 0.9 GPa, respectively, indicating that BaLa₂S₄ has bigger ductility than CaLa₂S₄. The ductility of BaLa₂S₄ and CaLa₂S₄ also satisfies Frantsevich's criterion [46] for the Poisson constant: $\nu > 0.26$. The calculated value of Young's modulus of CaLa₂S₄ is in good agreement with the available experimental value [2] (15.37% difference from experimental data). In addition, Table 4 shows that values of the elastic moduli of BaLa₂S₄ are slightly bigger than those of CaLa₂S₄ (3.7% for bulk modulus, 5.1% for shear modulus and 4.9% for Young's modulus). The values of ν found equal to 0.28 and 0.27 for BaLa₂S₄ and CaLa₂S₄, respectively, implying a strong ionic contribution can be

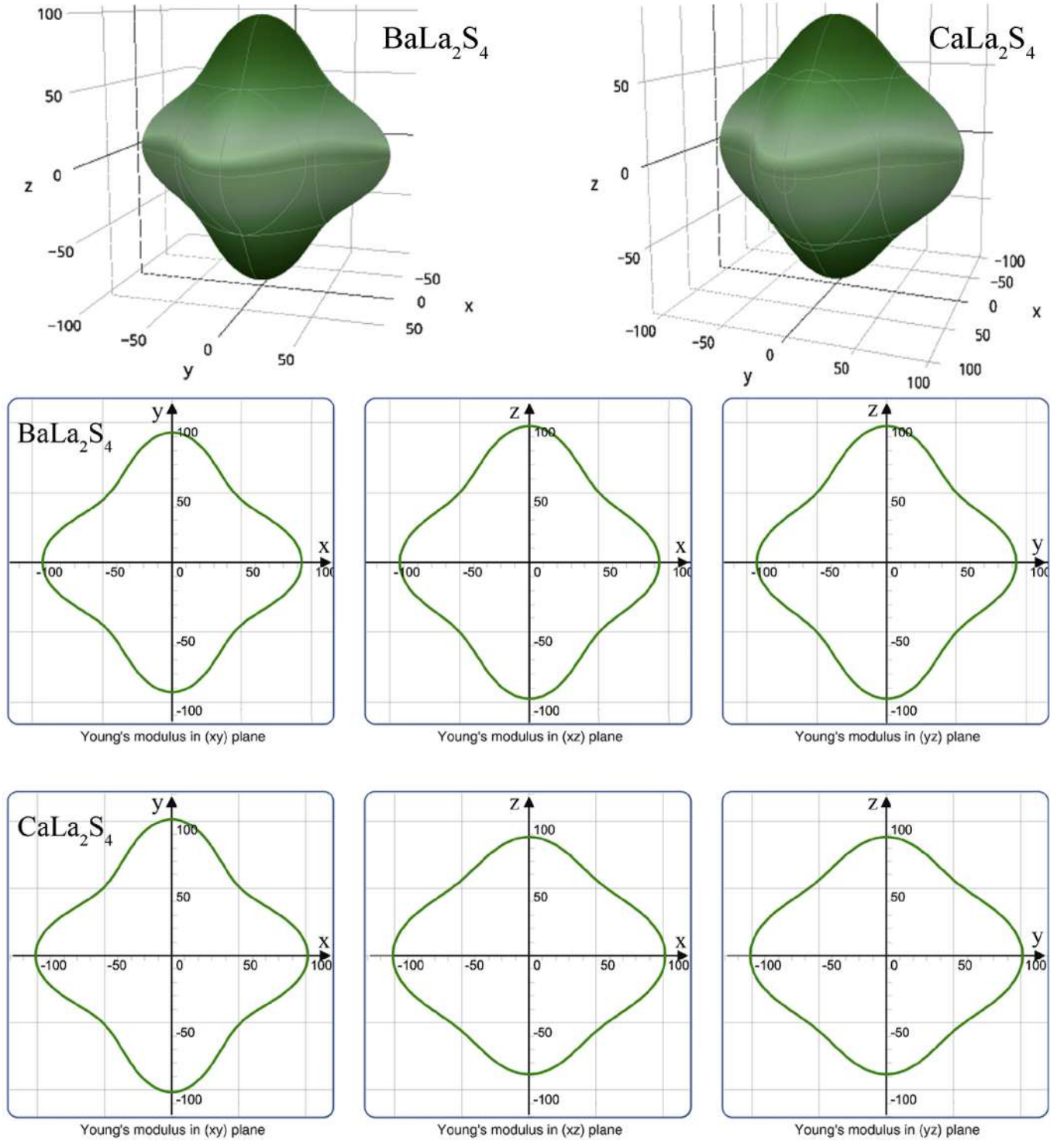


Fig. 8. Three-dimensional (3D) curved surface representations of Young's modulus E and its projections in three different planes for BaLa_2S_4 and CaLa_2S_4 .

expected in intra-atomic bonding which is consistent with the above observation in DOS.

The elastic anisotropy of a crystal can bring great input on its mechanical properties such as anisotropic plastic deformation, crack behavior, and elastic instability [47]. From Table 4, we observed that $C_{11} > C_{33}$ and $C_{44} > C_{66}$ indicating that XLa_2S_4 ($X = \text{Ba}; \text{Ca}$) compounds are anisotropic materials. Therefore, the elastic anisotropy of tetragonal XLa_2S_4 ($X = \text{Ba}; \text{Ca}$) compounds was studied for their further engineering applications. To quantify the elastic anisotropy of XLa_2S_4 ($X = \text{Ba}; \text{Ca}$) single crystals, we have calculated the three-dimensional

Young's modulus (Fig. 8) using ELATE open-source online application [48]. For each tetragonal XLa_2S_4 ($X = \text{Ba}; \text{Ca}$) phase, the directional dependence of Young's modulus E is described by the following equation [49]:

$$\frac{1}{E} = S_{11}(l_1^4 + l_2^4) + (2S_{13} + S_{44})(l_1^2 l_3^2 + l_2^2 l_3^2) + S_{33}l_3^4 + (2S_{12} + S_{66})l_1^2 l_2^2 \quad (12)$$

where S_{ij} are the elastic compliance constants; l_1 , l_2 , and l_3 are the directional cosines to the x , y and z axis, respectively. Young's moduli in

the (xz) and (yz) planes of $BaLa_2S_4$ crystal (or $CaLa_2S_4$) are completely the same and they differ from Young's modulus in the (xy) plane. This fact indicates that the elastic anisotropy of XLa_2S_4 crystals is consistent with the optical anisotropy in the different planes described in Section 3.3.

4. Conclusion

Using the APW + lo method within GGA-WC and TB-mBJ approximations, we have studied systematically the crystal and electronic structures as well as optical and elastic properties of XLa_2S_4 ($X = Ba, Ca$) compounds. The calculated band gaps of $BaLa_2S_4$ and $CaLa_2S_4$ using TB-mBJ approximation are 2.63 eV and 2.80 eV, which are in good agreement with the experimental data. The valence- and conduction-band extrema are located at the BZ point (0.0, 0.0, 0.0) indicating that $BaLa_2S_4$ and $CaLa_2S_4$ compounds are direct-gap semiconductors.

From optical properties both $BaLa_2S_4$ and $CaLa_2S_4$ compounds show strong transparency in the IR region and strong absorption in the ultraviolet region with the presence of some degree of optical anisotropy. The results of the theoretical calculations on the electronic and optical properties of XLa_2S_4 ($X = Ba, Ca$) are the basis for explaining of their applications in the IR material field and also show that XLa_2S_4 ($X = Ba, Ca$) can become potential materials for solar conversion applications.

In addition, the independent elastic constants, elastic moduli, the Poisson's ratio of XLa_2S_4 ($X = Ba, Ca$) were calculated. The B/G ratios of $BaLa_2S_4$ and $CaLa_2S_4$ are equal to 1.91 and 1.96, respectively, and the Cauchy pressures $C_{12} - C_{44}$ are 12.0 GPa and 0.9 GPa, respectively, indicating that $BaLa_2S_4$ has bigger ductility than $CaLa_2S_4$. The degree of elastic anisotropy of XLa_2S_4 ($X = Ba, Ca$) has been evaluated by 3D curved surface representations of Young's modulus, showing its high anisotropy in these crystals. The obtained results may be added to the database on the properties of XLa_2S_4 ($X = Ba, Ca$) compounds to support subsequent theoretical and experimental studies.

References

- [1] J. Koenig, Thermal and X Properties of Calcium Lanthanum Sulfide, (1985).
- [2] M.E. Hills, Preparation, Properties, and Development of Calcium Lanthanum Sulfide as an 8-to 12-micrometer Transmitting Ceramic, (1989).
- [3] R.L. Gentilman, M.B. Dekosky, T.Y. Wong, R.W. Tustison, M.E. Hills, Calcium lanthanum sulfide as a long wavelength ir material, *Infrared Opt. Mater.* IV 929 (1988) 57–65.
- [4] P. Walker, R. Ward, The preparation of some ternary sulphides MR_2S_4 ($M = Ca, Cd; R = La, Sm, Er$) and the melt growth of $CaLa_2S_4$, *Mater. Res. Bull.* 19 (6) (1984) 717–725.
- [5] W.B. White, D. Chess, C.A. Chess, J.V. Biggers, $CaLa_2S_4$: ceramic window material for the 8 to 14 μm region, *Emerg. Opt. Mater.* 297 (1982) 38–44.
- [6] D.L. Chess, C.A. Chess, J.A. Marks, W.B. White, Phase equilibria and processing of infrared optical ceramics on the join $CaLa_2S_4 - La_2S_3$, *J. Ceram. Process. Res.* 11 (4) (2010) 465–470.
- [7] L.H. Wang, M.H. Hon, Investigation of $CaLa_2S_4$ powder prepared by sulphurization of coprecipitated carbonates, *J. Mater. Sci.* 28 (9) (1993) 2304–2310.
- [8] L.H. Wang, M.H. Hon, W.L. Huang, W.Y. Lin, Formation and densification of $CaLa_2S_4$ powders by sulfidization of metal alkoxides, *Mater. Sci. Eng., B* 7 (3) (1990) 237–242.
- [9] O. Schevciw, W.B. White, The optical absorption edge of rare earth sesquisulfides and alkaline earth-rare earth sulfides, *Mater. Res. Bull.* 18 (9) (1983) 1059–1068.
- [10] W.L. Hsing, T.M. Shyng, H.M. Hsiung, Dispersion of precursors for improving the homogeneity and sinterability of $CaLa_2S_4$ powders, *Mater. Chem. Phys.* 35 (1) (1993) 64–70.
- [11] B.J. Tsay, L.H. Wang, M.H. Hon, Formation and densification of $CaLa_2S_4$ powders by sulfidization of modified metal alkoxides in different atmospheres, *Mater. Sci. Eng., B* 72 (1) (2000) 31–35.
- [12] L.H. Wang, M.H. Hon, Effects of sulfidization and sintering temperatures of $CaLa_2S_4$ powder on its optical property, *Jpn. J. Appl. Phys.* 31 (7R) (1992) 2177.
- [13] L.H. Wang, M.H. Hon, W.L. Huang, W.Y. Lin, Processing and densification of $CaLa_2S_4$ powder through alkoxide route, *Mater. Res. Bull.* 26 (7) (1991) 649–658.
- [14] O. Merdignac-Conanec, G. Durand, S. Walfort, N. Hakmeh, X. Zhang, Elaboration of $CaLa_2S_4$ transparent ceramics from novel precursor powders route, *Ceram. Int.* 43 (8) (2017) 5984–5989.
- [15] L.H. Wang, M.H. Hon, W.L. Huang, W.Y. Lin, Phase development in the formation of $CaLa_2S_4$ powder and pellet, *Ceram. Int.* 18 (1) (1992) 27–33.
- [16] C.I. Merzbacher, D.L. Chess, W.B. White, Infrared optical properties of calcium lanthanum sulfide, *Mater. Lett.* 64 (3) (2010) 334–336.
- [17] Y. Li, L. Zhang, Y. Wu, Synthesis and characterization of calcium lanthanum sulfide via a wet chemistry route followed by thermal decomposition, *RSC Adv.* 6 (41) (2016) 34935–34939.
- [18] R. Car, Chapter 3 Ab Initio Molecular Dynamics: Dynamics and Thermodynamic Properties vol. 2, Elsevier, 2006, pp. 55–95.
- [19] A. Garcia-Lekue, M.G. Vergniory, X.W. Jiang, L.W. Wang, Ab initio quantum transport calculations using plane waves, *Prog. Surf. Sci.* 90 (3) (2015) 292–318.
- [20] J. Pokluda, M. Černý, M. Šob, Y. Umeno, Ab initio calculations of mechanical properties: methods and applications, *Prog. Mater. Sci.* 73 (2015) 127–158.
- [21] G.K.H. Madsen, P. Blaha, K. Schwarz, E. Sjöstedt, L. Nordström, Efficient linearization of the augmented plane-wave method, *Phys. Rev. B* 64 (19) (2001) 195134.
- [22] P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, R. Laskowski, F. Tran, L.D. Marks, WIEN2k, An Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties, Karlheinz Schwarz, Techn. Universität Wien, Austria, 2018.
- [23] Z. Wu, R.E. Cohen, More accurate generalized gradient approximation for solids, *Phys. Rev. B* 73 (23) (2006) 235116.
- [24] F. Tran, P. Blaha, Accurate band gaps of semiconductors and insulators with a semilocal exchange-correlation potential, *Phys. Rev. Lett.* 102 (22) (2009) 226401.
- [25] <https://materialsproject.org/materials/mp-33615/>.
- [26] <https://materialsproject.org/materials/mp-35421/>.
- [27] P.E. Blöchl, O. Jepsen, O.K. Andersen, Improved tetrahedron method for brillouin-zone integrations, *Phys. Rev. B* 49 (23) (1994) 16223.
- [28] C. Ambrosch-Draxl, J.O. Sofo, Linear optical properties of solids within the full-potential linearized augmented planewave method, *Comput. Phys. Commun.* 175 (1) (2006) 1–14.
- [29] F. Wooten, Optical Properties of Solids, Academic, New York, 1972.
- [30] T.V. Vu, A.A. Lavrentyev, B.V. Gabrelian, O.V. Parasyuk, V.A. Ocheretova, O.Y. Khyzhun, Electronic structure and optical properties of $Ag_2HgSnSe_4$: first-principles DFT calculations and x-ray spectroscopy studies, *J. Alloy. Compd.* 732 (2018) 372–384.
- [31] R. Golezorkhtabar, P. Pavone, J. Spitaler, P. Puschnig, C. Draxl, Elastic: a tool for calculating second-order elastic constants from first principles, *Comput. Phys. Commun.* 184 (8) (2013) 1861–1873.
- [32] R. Hill, The elastic behaviour of a crystalline aggregate, *Proc. Phys. Soc.* 65 (5) (1952) 349.
- [33] R. Hill, Elastic properties of reinforced solids: some theoretical principles, *J. Mech. Phys. Solid.* 11 (5) (1963) 357–372.
- [34] W. White, reportTernary Sulfide Infrared Window Materials, Annual Report, Pennsylvania State Univ., University Park. Materials Research lab.
- [35] M. Batouche, T. Belfarh, D.E. Si Mohammed, A. Tabeti, T. Seddik, S. Uğur, G. Uğur, A. Belfeld, External pressure effect on the electronic, optical and thermoelectric properties of the CdY_2Ch_4 ($Ch = S, Se$) spinel compounds: via modified becke-johnson (mbj) exchange potential, *Phys. B Condens. Matter* 545 (2018) 40–47.
- [36] A.H. Reshak, Novel ternary semiconductor $CdLa_2X_4$ ($X = S$ or Se) single crystal with efficient second harmonic generation in the visible spectral range, *J. Alloy. Compd.* 728 (2017) 241–252.
- [37] D. P. Rai Sandeep, A. Shankar, M.P. Ghimire, R. Khenata, S. Bin Omran, S.V. Syrotyuk, R.K. Thapa, Investigation of the structural, electronic and optical properties of the cubic $RbMF_3$ perovskites ($M = Be, Mg, Ca, Sr$ and Ba) using modified becke-johnson exchange potential, *Mater. Chem. Phys.* 192 (2017) 282–290.
- [38] W. Kin Mun, Study of the electronic structure of individual free-standing germanium nanodots using spectroscopic scanning capacitance microscopy, *Jpn. J. Appl. Phys.* 48 (8R) (2009) 085002.
- [39] G. Boyd, H. Kasper, J. McFee, Linear and nonlinear optical properties of $AgGaS_2$, $CuGaS_2$, and $CuInS_2$, and theory of the wedge technique for the measurement of nonlinear coefficients, *IEEE J. Quant. Electron.* 7 (12) (1971) 563–573.
- [40] Heat island group, berkeley national research laboratory, <https://heatisland.lbl.gov>.
- [41] A. Bouhemadou, R. Khenata, Ab initio study of the structural, elastic, electronic and optical properties of the antiperovskite $SbNMg_3$, *Comput. Mater. Sci.* 39 (4) (2007) 803–807.
- [42] S. Dudarev, G. Botton, S. Savrasov, C. Humphreys, A. Sutton, Electron-energy-loss spectra and the structural stability of nickel oxide: an LSDA + U study, *Phys. Rev. B* 57 (3) (1998) 1505.
- [43] J.F. Nye, Physical Properties of Crystals: Their Representation by Tensors and Matrices, Oxford University Press, 1985.
- [44] D. Pettifor, Theoretical predictions of structure and related properties of intermetallics, *Mater. Sci. Technol.* 8 (4) (1992) 345–349.
- [45] S.F. Pugh, Xcii. relations between the elastic moduli and the plastic properties of polycrystalline pure metals, *Philos. Mag. Series 7* (367) (1954) 823–843 45.
- [46] I. Frantsevich, F. Voronov, S. Bokuta, Elastic Constants and Elastic Moduli of Metals and Insulators: Handbook, Naukova Dumka, Kiev, 1982.
- [47] D. Chung, W. Buessem, The elastic anisotropy of crystals, *J. Appl. Phys.* 38 (5) (1967) 2010–2012.
- [48] R. Gaillac, P. Pullumbi, F.-X. Coudert, Elate: an open-source online application for analysis and visualization of elastic tensors, *J. Phys. Condens. Matter* 28 (27) (2016) 275201.
- [49] Y. He, R. Schwarz, A. Migliori, S. Whang, Elastic constants of single crystal -tial, *J. Mater. Res.* 10 (5) (1995) 1187–1195.



Insight into the optoelectronic and thermoelectric properties of Ca-based Zintl phase CaCd_2X_2 ($\text{X} = \text{P}, \text{As}$) from first principles calculation

T. Belfarh^a, M. Batouche^a, T. Seddik^{a,**}, G. Uğur^b, S. Bin Omran^c, A. Bouhemadou^d, Sandeep^e, Xiaotian Wang^f, Xiao-Wei Sun^g, R. Khenata^{a,*}

^a Laboratoire de Physique Quantique de la Matière et de Modélisation Mathématique (LPQ3M), Université de Mascara, 29000, Algeria

^b Department of Physics, Faculty of Science, Gazi University, 06500 Ankara, Turkey

^c Department of Physics and Astronomy, College of Science, King Saud University, P.O.Box 2455, Riyadh 11451, Saudi Arabia

^d Laboratory for Developing New Materials and Their Characterization, University of Setif 1, 19000 Setif, Algeria

^e Department of Physics, Mizoram University, Aizawl, Mizoram 796004, India

^f School of Physical Science and Technology, Southwest University, Chongqing 400715, PR China

^g School of Mathematics and Physics, Lanzhou Jiaotong University, Lanzhou 730070, China

ARTICLE INFO

Keywords:

Zintl compounds
TB-mBJ
Structural properties
Electronic properties
Optical properties
Thermoelectric properties

ABSTRACT

We have studied the structural, optical, electronic and thermoelectric properties of the CaCd_2X_2 ($\text{X} = \text{P}, \text{As}$) compounds by using the full-potential augmented plane wave plus local orbitals method (FP-APW + lo). The exchange-correlation potential was treated using both the gradient generalized approximation (WC-GGA) and local density approximation (LDA). The estimated structural parameters, including the lattice parameters and internal coordinates agree well with the available experimental data. Our computed band structure shows that both studied compounds are semiconductors, with direct band gaps (Γ - Γ) of approximately 1.78 eV and 1.2 eV for CaCd_2P_2 and CaCd_2As_2 , respectively, using GGA-TB-mBJ approach. The calculated optical spectra reveal a strong response of these materials in the energy range between the visible light and extreme UV regions, making them a good candidate for optoelectronic devices. Thermoelectric parameters, such as thermal conductivity, electrical conductivity, Seebeck coefficient, power factor and figure of merit were calculated. We note that both the CaCd_2P_2 and CaCd_2As_2 compounds show promising thermoelectric properties.

1. Introduction

Typical Zintl phases are formed from alkaline or alkaline earth metals and metalloid groups 13, 14 or 15 [1]. They were carefully considered owing to their interesting characteristics, which are desirable for an effective thermoelectric material. Usually, Zintl phases are semiconductors with small band gaps, such as YLi_3Sb_2 [2], AeZn_2Pn_2 ($\text{Ae} = \text{alkaline earth}, \text{Pn} = \text{P}, \text{As}, \text{Sb}, \text{Bi}$) [3–5], and $\text{Eu}_3\text{M}_2\text{P}_4$ ($\text{M} = \text{Ga}, \text{In}$) [6], or semimetal, such as YLi_3Bi [2] and CaZn_2Sb_2 [3].

Recently, with the purpose of developing thermoelectric materials, new compounds containing pnictide atoms with the general chemical formula AM_2Pn_2 ($\text{A} = \text{Ca}, \text{Ba}, \text{Yb}, \text{Eu}, \text{Sr}; \text{M} = \text{Zn}, \text{Co}, \text{Mn}, \text{Cd}, \text{Mg}, \text{Ni}, \text{Cu}; \text{Pn} = \text{P}, \text{As}, \text{Sb}, \text{Bi}$), analogues of Zintl phases, were studied.

These compounds crystallize favorably in the ThCr_2Si_2 type-structure ($I4/mmm$ symmetry group), such as $(\text{Ca}, \text{Sr})\text{Ni}_2\text{As}_2$ [7],

$\text{Ba}(\text{Zn}, \text{Mn})_2\text{P}_2$ [8,9], EuCo_2P_2 [10], $\text{Ca}_x\text{Yb}_{1-x}\text{Zn}_2\text{Sb}_2$ [11], $\text{YbZn}_{2-x}\text{Mn}_x\text{Sb}_2$ [12], EuZn_2Sb_2 [13], and $\text{YbCd}_{2-x}\text{Zn}_x\text{Sb}_2$ [14], or in the CaAl_2Si_2 type-structure (space group $P-3m1$), such as AZn_2Pn_2 ($\text{A} = \text{alkali}, \text{alkaline-earth}, \text{or rare-earth metal}, \text{Pn} = \text{P}, \text{As}, \text{Sb}, \text{Bi}$) [15,16]. Among these compounds, the CaCd_2X_2 ($\text{X} = \text{P}, \text{As}$) ones, crystallizing with the CaAl_2Si_2 type-structure [17], have rarely been studied experimentally or theoretically [17,18]. Thus, in the current paper we report the results of our theoretical study of the structural, optoelectronic and thermoelectric properties of CaCd_2X_2 ($\text{X} = \text{P}, \text{As}$) compounds by means of the full-potential linearized augmented plane-wave plus local orbitals method (FP-APW + lo). We hope that the results of our present investigation will provide reference data for further experimentation that will uncover their potential for technological applications and complete the existing information regarding these compounds.

* Corresponding author. LPQ3M-Laboratory, Faculty of Science and Technology, Mascara University, 29000 Mascara, Algeria.

** Corresponding author. LPQ3M-Laboratory, Faculty of Science and Technology, Mascara University, 29000 Mascara, Algeria.

E-mail addresses: sedik_t@yahoo.fr (T. Seddik), khenata_rabah@yahoo.fr, r_khenata@univ-mascara.dz (R. Khenata).

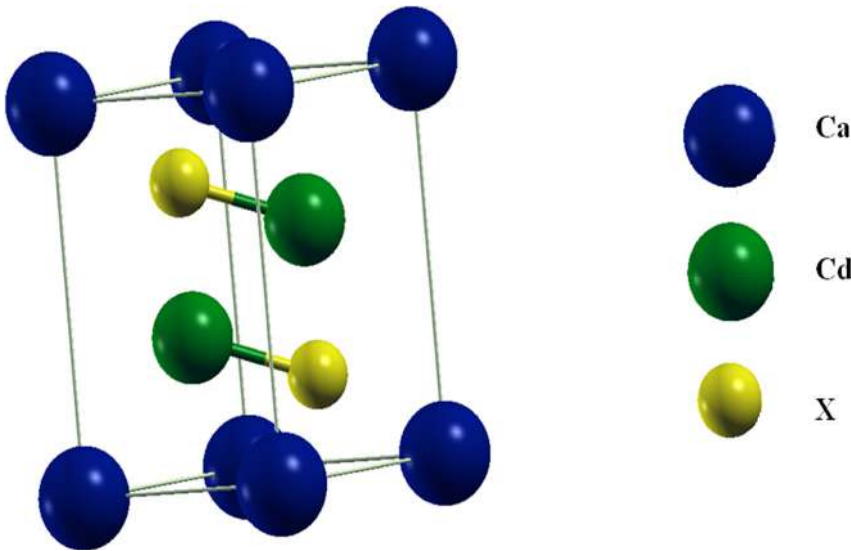


Fig. 1. The crystal structure of the CaCd_2X_2 ($\text{X} = \text{P}, \text{As}$) compounds. The conventional cell contains one chemical formula. For interpretation of the legend color, the reader is referred to the web version of this article. (For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the Web version of this article.)

This paper is organized as follows: in section 2, we give a brief description of the used computational technique. section 3 is reserved to the presentation and discussion of the obtained results on the structural, electronic, optical and thermoelectric properties for CaCd_2X_2 ($\text{X} = \text{P}, \text{As}$) compounds. Finally, in section 4, we summarize the main conclusions drawn from this study.

2. Computational method

To calculate the structural and optoelectronic properties of CaCd_2X_2 ($\text{X} = \text{P}, \text{As}$) compounds, we have employed the full-potential augmented plane wave plus local orbitals method (FP-APW + lo) [19] within the Wu and Cohen generalized gradient approximation (WC-GGA) [20] and local density approximation (LDA) [21] for the exchange correlation energy potential. On the other hand, to accurately estimate the optoelectronics properties, the recently modification of the Becke and Johnson (mBJ) exchange potential by Tran and Blaha [22]; the so-called TB-mBJ potential, is employed. The TB-mBJ functional allows a good description of the band structure for both insulators and semiconductors and yields band gap values in good agreement with experiments.

The muffin-tin sphere radius (R_{MT}) for the Ca, Cd, P, and As atoms are chosen to be 2.25, 2.42, 2.30, and 2.40 $a.u.$ (atomic units), respectively. For a good total energy convergence, a plane-wave cut-off of $K_{\text{max}} = 8.5/R_{\text{MT}}$ (where R_{MT} is the smallest muffin-tin radii) is chosen for the expansion of the wave functions in the interstitial region, and the k integrations over the Brillouin zone (BZ) are performed up to $12 \times 12 \times 6$ Monkhorst-Pack mesh. A dense k -grid of $17 \times 17 \times 9$ is employed for the calculations of the optical properties.

3. Results and discussions

3.1. Structural properties

Under ambient conditions, the CaCd_2X_2 ($\text{X} = \text{P}, \text{As}$) compounds crystallize in the CaAl_2Si_2 structure [23] with the P-3m1 space group (No: 164), as shown in Fig. 1. The unit cell contains one formula unit with three independent Wyckoff sites, Cd on 2d (z_{Cd}), Ca on 1a and X = (P, As) on 2d (z_{X}), where z_{Cd} and z_{X} are the z -coordinates of the Cd and X atoms, respectively. Thus, there are four free structural parameters; the lattice parameter a , the c/a ratio and the two internal parameters z_{Cd} and z_{X} , to be optimized. Therefore, the calculations have been achieved in two steps. First, we relax the z -coordinates of the cadmium and X ($\text{X} = \text{P}, \text{As}$)

atoms until the forces on the ions are less than $0.001 \text{ eV}/\text{\AA}$. Second, after replacing z_{Cd} and z_{X} coordinates by their optimized values, the total energy is calculated for different volumes V and c/a ratios. Then, the calculated total energies with respect to the volumes are adjusted to the Murnaghan equation of state [24]:

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

to determine the equilibrium volume V_0 of the unit cell, lattice constants a and c , the bulk module B and its first derivative B' . The deduced structural parameters are presented in Table 1, along with the available experimental data for comparison. From this table, we can note that our predicted equilibrium lattice parameters (a and c) and the c/a ratio, as well as the optimized z -coordinates (z_{Cd} and z_{X}), obtained using both GGA and LDA functional are in good agreement with the available experimental values [17,18]. The differences between our calculated lattice constants a and c and their corresponding measured ones are approximately 0.4% (0.09%) and 0.9% (0.19%) for CaCd_2P_2 and 0.2% (0.11%) and 0.8% (0.26%) for CaCd_2As_2 when the GGA (LDA) is used. Nevertheless, in the case of the bulk modulus, a direct comparison of our estimated value is not feasible because no experimental data are available. We note that our value of the bulk modulus for the CaCd_2P_2 compound is somewhat larger than that of the CaCd_2As_2 compound. This might be due to the fact that the unit cell of CaCd_2As_2 is larger than that of CaCd_2P_2 ; the atomic radius of the As atom is larger than that of the P atom. This also affects the interatomic distances $d_{\text{Ca-X}}$ and $d_{\text{Cd-X}}$ (Table 2); those of CaCd_2As_2 are greater than those of CaCd_2P_2 compound.

Table 1

Calculated value of the lattice parameters a and c in (\AA), the bulk modulus B in (GPa) and its first pressure derivative B' , and the internal parameters z_{Cd} , z_{X} for the CaCd_2X_2 ($\text{X} = \text{P}, \text{As}$) compounds compared with experimental data.

System	a	c	c/a	z_{Cd}	z_{X}	B	B'
CaCd_2P_2							
This work GGA	4.259	6.967	1.636	0.6369	0.2405	69.09	4.64
LDA	4.281	7.017	1.639	0.6369	0.2405	76.69	4.81
Expt. [17,18]	4.277	7.031	1.644	0.6369	0.2405	–	–
CaCd_2As_2							
This work GGA	4.380	7.126	1.627	0.6326	0.2361	61.31	4.72
LDA	4.396	7.165	1.629	0.6326	0.2362	68.04	4.89
Expt. [17,18]	4.391	7.184	1.636	0.6331	0.2382	–	–

Table 2
Calculated interatomic distance.

		d_{A-X}	d_{B-X}	d_{B-B}
CaCd ₂ P ₂	This work Expt. [17]	2.975	2.603	3.112
		2.993	2.615	3.131
CaCd ₂ As ₂	This work Expt. [17]	3.030	2.634	3.156
		3.059	2.698	3.176

3.2. Electronic properties

In this section we turn our attention to study the electronic properties of CaCd₂X₂ (X = P, As) compounds via calculating their energy band structures and densities of states (DOS). The computed band structures of CaCd₂X₂ (X = P, As) compounds through both the GGA/LDA and GGA/LDA-TB-mBJ approximations are shown in Fig. 2 along some selected high-symmetry directions in the Brillouin zone (BZ). The zero energy is chosen to match the valence band top. Fig. 2 shows that the maximum of the valence band and the minimum of the conduction band are both located in the Γ point in both considered compounds, revealing that these compounds are direct band gap semiconductors. The calculated fundamental band gaps ($\Gamma_V - \Gamma_C$) are 0.81 (0.68) eV and 0.20 (0.095) eV for CaCd₂P₂ and CaCd₂As₂, respectively, using the GGA (LDA). Band structure calculations using the GGA (LDA)-TB-mBJ approach supports the GGA/LDA results concerning the nature of the band gap and the semi-conducting character of the studied materials, but considerably enhances the band gap values, which are 1.78 (1.74) eV and 1.20 (1.15) eV for CaCd₂P₂ and CaCd₂As₂, respectively. Moreover, one can observe that the conduction bands around the conduction band minimum (CBM) are more dispersive than the valence bands around the valence band maximum (VBM), indicating that the electron effective mass will be smaller than the hole one. This suggests that the Seebeck coefficient of the *p*-doping title compounds will be higher than the *n*-doping ones.

To achieve a deeper understanding of the electronic structure, the total and partial atomic densities of states (TDOS and PDOS) of CaCd₂X₂ (X = P, As) compounds were calculated. Fig. 3 shows the TDOS and PDOS diagrams of CaCd₂X₂ (X = P, As) using the GGA-TB-mBJ approach. Following Fig. 3, there are three valence band groups. The lowest one, ranging from 11.2 eV to 10.5 eV in CaCd₂P₂ (from 11.6 eV to 10.8 eV in CaCd₂As₂), is predominantly composed of the Cd 'd' and P 's' orbitals (Cd 'd' and As 's' orbitals). The second valence band group, ranging from -9 eV to -8.5 eV in CaCd₂P₂ (from -9 eV to -8 eV in CaCd₂As₂) is dominantly comes from the filled Cd 'd' states mixed with P/As 's' states and a small contribution from the Ca 'p' states. This energy region is characterized by flat bands (Fig. 2). The second valence band group is separated from the upper valence band (UVB) by a gap of approximately 2.5 eV (3.0 eV) in CaCd₂P₂ (CaCd₂As₂). The third group, located in the energy range between the Fermi level and approximately -5.0 eV, is mainly dominated by P/As 'p' states with a mixture of Cd 's, p, d' states, along with a small contribution of Ca 's, p' states. We can see here the occurrence of an overlap between the X (P, As) 'p' states, Cd 's, p, d' states and Ca 's, p' states, which indicates a significant degree of hybridization between these states, suggesting covalent character of the (X—Ca) and (X—Cd) bonds. The bottom of the conduction band (CBM) is dominated by the Ca 's, p' states mixed with the Cd 's, p' states and the P/As 'p' states.

3.3. Optical properties

Optical properties of solids are of practical interest; their study has been proven to be a powerful tool for understanding the electronic and atomic structure of materials [25]. The dielectric function is a very important optical parameter because it is the fundamental feature of the linear response of materials to incident electromagnetic wave and uniquely determines the propagation behavior of radiation in materials. The imaginary part of the dielectric function, can be calculated via the following relation [26]:

$$\epsilon_2(\omega) = \frac{e^2 \hbar}{\pi m^2 \omega^2} \sum_{v,c} \int_{BZ} |M_{cv}(k)|^2 \delta[\omega_{cv}(k) - \omega] d^3k \quad (2)$$

where the integral symbol represents integration over the first Brillouin zone, $M_{cv}(k) = \langle u_{ck} | e \cdot \nabla | u_{vk} \rangle$ represents the momentum dipole elements, e represents the potential vector defined by the electric field, which represents the matrix elements for direct transitions between the valence $u_{vk}(r)$ and conduction band $u_{ck}(r)$ states, and $\hbar\omega_{cv}(k) = E_{ck} - E_{vk}$ represents the corresponding transition energy. The real part of the dielectric tensor $Re(\epsilon_{\alpha\beta}) = \epsilon_1^{\alpha\beta}(\omega)$ can be derived from the imaginary part by employing the Kramers-Kronig relation [27]:

$$\epsilon_1(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} P \int_0^\infty \frac{\omega' \epsilon_2(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \quad (3)$$

where P implies the principal value of the integral. The remainder of the macroscopic optical functions, such as the refractive index, $n(\omega)$, reflectivity coefficient, $R(\omega)$, and absorption coefficient, α , can be derived easily from the dielectric function $\epsilon(\omega) = \epsilon_1(\omega) + j\epsilon_2(\omega)$. In this framework, we compute the optical properties of CaCd₂X₂ (X = P, As) based on our GGA-TB-mBJ electronic structure calculations for incident radiation in the energy range from 0 up to 20 eV. According to the symmetry of the materials studied here, the optical spectra were calculated for two polarizations of the electric field vector of the incident radiation:

perpendicular to the *c*-axis (\vec{E}^\perp) and parallel to *c*-axis (\vec{E}^\parallel).

Fig. 4 (a and b panels) represents the spectrum of the imaginary part ($\epsilon_2(\omega)$) of the complex dielectric function with respect to the photon energy for CaCd₂X₂ (X = P, As) compounds corresponding to the absorption of photons induced by the electronic transitions from the filled valence band (V_i) to the unfilled conduction band (C_i). We can observe that $\epsilon_2(\omega)$ of the both compounds exhibit a noticeable anisotropy between $\epsilon_2^\perp(\omega)$ and $\epsilon_2^\parallel(\omega)$ in the energy range from 1.0 eV to 7.0 eV. In this interval of energy, the $\epsilon_2^\perp(\omega)$ spectrum presents a single sharp peak at approximately 4.04 eV for CaCd₂P₂ and 3.79 eV for CaCd₂As₂. These peaks are possibly caused by a direct electronic transitions from the pnictides (P, As) 'p' states to the Ca 's, p' states and from the Cd 'p' states to the Ca 's, p'. After that, both the $\epsilon_2^\perp(\omega)$ and $\epsilon_2^\parallel(\omega)$ curves diminish swiftly with increasing photon energy, accompanied by the disappearing of the anisotropy between $\epsilon_2^\perp(\omega)$ and $\epsilon_2^\parallel(\omega)$.

Fig. 4 (c and d panels) represents the spectrum of the real part ($\epsilon_1(\omega)$) of the complex dielectric function with respect to photon energy for CaCd₂X₂ (X = P, As). The real part of the dielectric function characterizes the dispersion of radiation during its passage through a medium. The central peak of $\epsilon_1^\perp(\omega)$ ($\epsilon_1^\parallel(\omega)$) are situated approximately at 3.00 eV (2.97 eV) for CaCd₂P₂ and 2.81 eV (2.84 eV) for CaCd₂As₂, i.e., they are in the visible-light region. This peak is followed by a rapid reduction and $\epsilon_1(\omega)$ becomes negative in the energy interval where the photons are damped (damping of the electromagnetic ray), then followed by a gradual increase to zero at approximately 13.90 for CaCd₂P₂ and 13.70 eV for CaCd₂As₂. There is a shift of approximately 0.03 eV between the principal peaks of $\epsilon_2^\perp(\omega)$ and $\epsilon_2^\parallel(\omega)$ in both compounds. The static dielectric constants $\epsilon_1^\perp(0)$ ($\epsilon_1^\parallel(0)$) are found to be 9.09 (9.26) and 10.40 (10.66) for CaCd₂P₂ and CaCd₂As₂ materials, respectively. Thus, we note that $\epsilon_1(0)$ of CaCd₂P₂ is less than $\epsilon_1(0)$ of CaCd₂As₂, which is consistent with the known relationship [28]:

$$\epsilon(0) = 1 + \left(\frac{\hbar\omega_p}{E_g} \right)^2 \quad (4)$$

where ω_p is the plasma frequency. The constant $\epsilon(0)$ is inversely proportional to the energy band gap.

Using the imaginary ($\epsilon_2(\omega)$) and real ($\epsilon_1(\omega)$) parts of the dielectric complex function, the reflectivity coefficient $R(\omega)$, the refractive index $n(\omega)$ and the absorption coefficient $\alpha(\omega)$ were calculated for CaCd₂X₂ (X = P, As) compounds as functions of photon energy. Fig. 5 (a and b

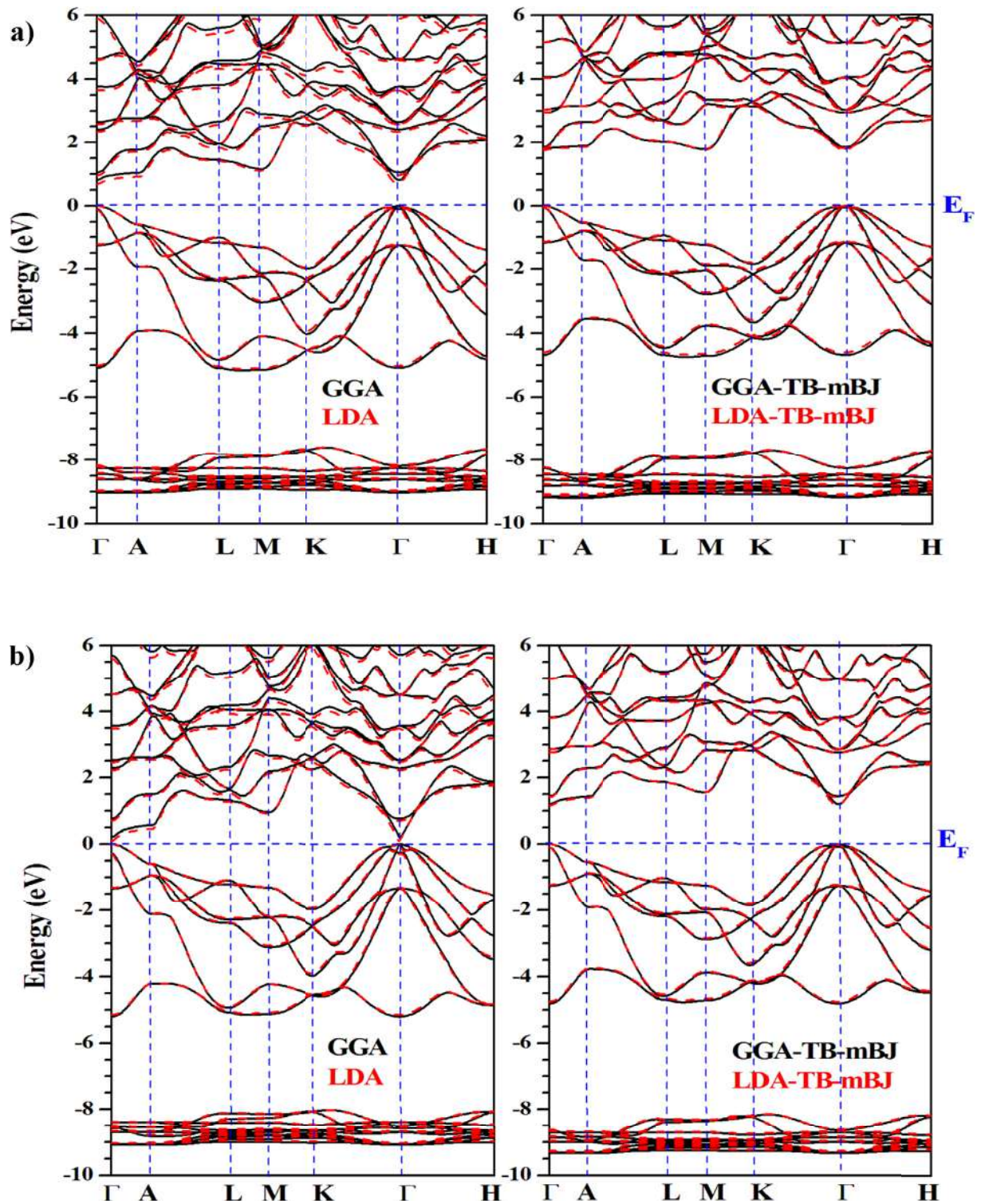


Fig. 2. Calculated Band structures of CaCd_2P_2 (panel a) and CaCd_2As_2 (panel b) along selected symmetry directions using both the LDA-TB-mBJ (red dashed line) and GGA-TB-mBJ (black solid line). Both valence band maximum and conduction band minimum are located at the Γ -point of the Brillouin zone. The zero energy is at the valence band maximum. (For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the Web version of this article.)

panels) represents the reflectivity $R(\omega)$, which is defined as the proportion of electromagnetic energy reflected at the surface of the material; it may vary as a function of the wavelength and is generally expressed as a percentage. The $R^+(\omega)$ ($R''(\omega)$) spectra starts at approximately 25.19% (25.54%) for CaCd_2P_2 and at 27.74% (28.22%) for CaCd_2As_2 and then increases with some oscillations from an energy of approximately

2.5 eV–9.0 eV for CaCd_2P_2 and from 2.5 eV to 8.0 eV for CaCd_2As_2 . Moreover, $R^+(\omega)$ ($R''(\omega)$) attains a maximum of 49.29% (52.26%) for CaCd_2P_2 and 51.31% (54.56%) for CaCd_2As_2 in the ultra-violet (UV) region, which corresponds to the minimum values of the $\epsilon_1(\omega)$ spectra. Then, the coefficient of reflectivity $R(\omega)$ drops suddenly at an energy of approximately 10 eV for CaCd_2P_2 and 9.5 eV for CaCd_2As_2 .

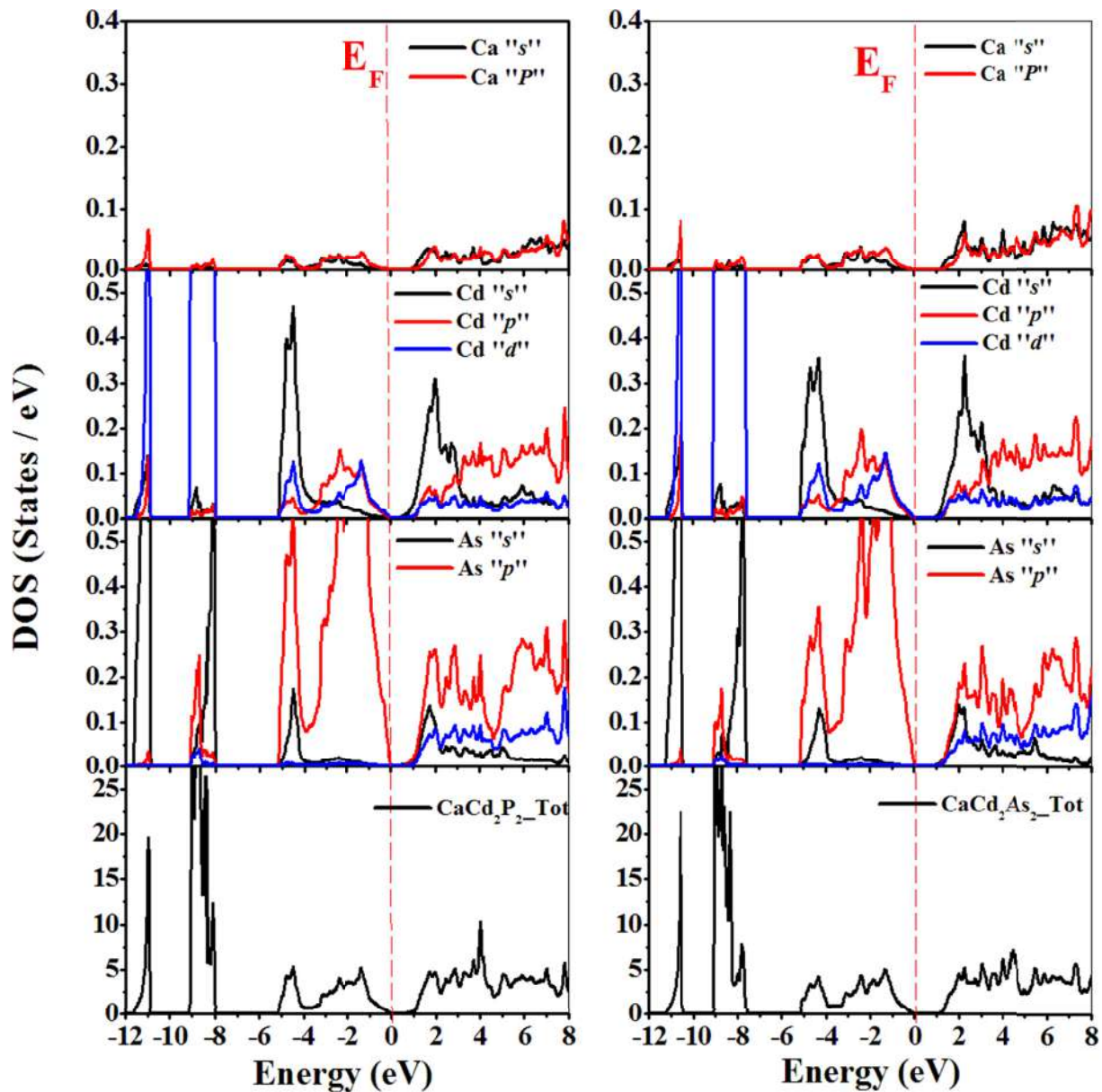


Fig. 3. Calculated Total and partial densities of states (TDOS and PDOS) diagrams for the CaCd_2X_2 ($\text{X} = \text{P}$ and As) compound (Only those calculated using the GGA-TB-mBJ are shown for sake of brevity). The Fermi level is at zero.

Fig. 5 (c and d panels) illustrates the frequency dependence of the refractive index $n(\omega)$ of the CaCd_2X_2 ($\text{X} = \text{P}$, As) compounds. The $n^+(\omega)$ ($n''(\omega)$) increases from a static value to get a maximum value of approximately 4.22 (4.37) at the energies of approximately 3.06 eV (3.0 eV) for CaCd_2P_2 and 4.21 (4.58) at the energies of approximately 2.92 eV (2.89 eV) for CaCd_2As_2 . Then, $n^+(\omega)$ ($n''(\omega)$) decreases swiftly with the photon energy to reach a minimum value of less than 1 in the UV region. The refractive index can be estimated from the following empirical relation [29]:

$$n = \alpha + \beta E_g \quad (5)$$

where $\alpha = 4.084$ and $\beta = -0.62 \text{ eV}^{-1}$. Using this relation, the static refractive index is approximately equal to 2.98 (3.34) for CaCd_2P_2 (CaCd_2As_2), which is in a good agreement with the direction averaged value of $n(0)$ of approximately 3.02 (3.24) for CaCd_2P_2 (CaCd_2As_2) that is obtained from first-principles calculations of the $n(\omega)$ spectra. Another empirical expression by Hervé and Vandamme [30]:

$$n = \sqrt{1 + \left(\frac{A}{E_g + B}\right)^2} \quad (6)$$

where A and B are numerical constants with values of 13.6 eV and 3.4 eV, respectively, was also used to calculate the refractive index. By applying this expression, the static refractive index values for CaCd_2P_2 and CaCd_2As_2 are 2.81 and 3.12, respectively. These results are close to the ones derived from first-principles calculation of the $n(\omega)$ spectra. We note that the refractive index decreases with increasing band gap.

Fig. 5 (e and f panels) shows the absorption coefficient $\alpha(\omega)$ curves of CaCd_2P_2 and CaCd_2As_2 , which is a property that defines the amount of light absorbed by a material. This coefficient is directly linked to the electronic transitions between the occupied states and unoccupied ones. A wide absorption region ranging from the visible-light to the UV region, with a maximum at 4.06 eV (3.74 eV) and 3.85 eV (3.52 eV) for CaCd_2P_2 and CaCd_2As_2 , respectively. These peaks are mainly related to the electronic transitions from the pnictides (P, As) 'p' states to the Ca 's, p' ones

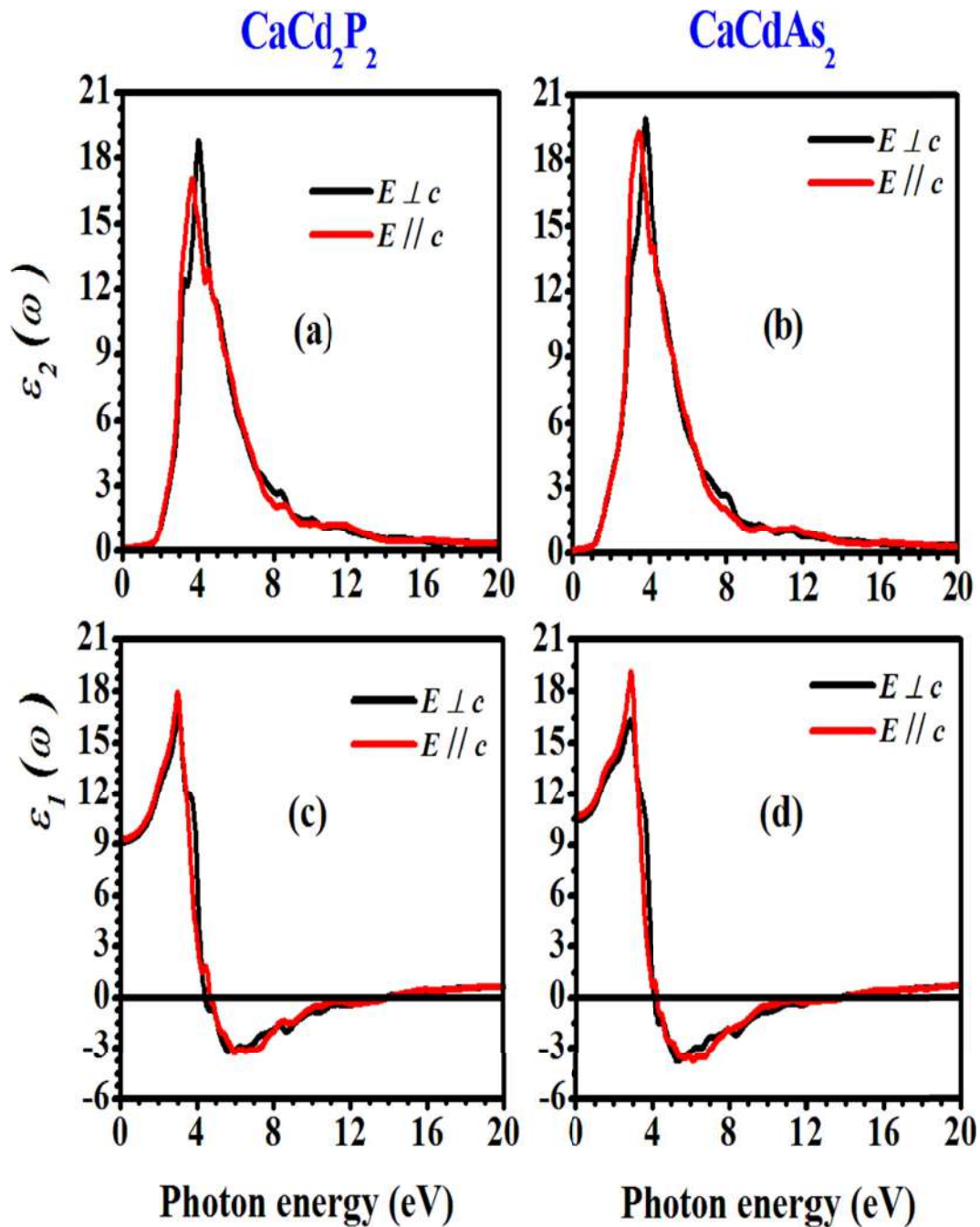


Fig. 4. The GGA-TB-mBJ calculated imaginary ($\epsilon_2(\omega)$) and real ($\epsilon_1(\omega)$) parts of the dielectric complex function spectra for incident radiation polarized along the c-axis ($E//c$) and perpendicular to c-axis ($E \perp c$) for the $\text{CaCd}2\text{X}_2$ ($\text{X} = \text{P}$ and As) compounds.

and from the Cd 'p' states to the Ca 's, p' ones. These results indicate that the considered compounds are transparent materials in the infrared (IR) region, which makes them suitable candidates for visible-light and UV optoelectronic applications.

3.4. Thermoelectric properties

Thermoelectric materials (TE) are used to convert thermal energy into electrical energy. It is the flow of heat that causes the displacement of charge carriers and consequently the birth of an electric current. This physical phenomenon is called thermoelectricity and it is of great interest for sustainable energy and environmental requirements. In the present work, we have investigated the thermoelectric properties of the title materials using the Boltzmann transport equation with the rigid band

approach and the constant scattering time approximation as implemented in the BoltzTrap code [31]. The Seebeck coefficient (S ; called also thermopower), which quantifies the ratio between the electrical potential and the temperature gradient ($S = \Delta V/\Delta T$) [32], and the electrical conductivity (σ) as functions of absolute temperature T and chemical potential μ can be calculated by integrating the transport distribution [31,33]:

$$\sigma_{\alpha\beta}(T, \mu) = \frac{1}{\Omega} \int \sigma_{\alpha\beta}(\epsilon) \left[\frac{\partial f_{\mu}(T, \epsilon)}{\partial \epsilon} \right] d\epsilon \quad (7)$$

$$S_{\alpha\beta}(T, \mu) = \frac{1}{eT\Omega\sigma_{\alpha\beta}(T, \mu)} \int \sigma_{\alpha\beta}(\epsilon) (\epsilon - \mu) \left[\frac{\partial f_{\mu}(T, \epsilon)}{\partial \epsilon} \right] d\epsilon \quad (8)$$

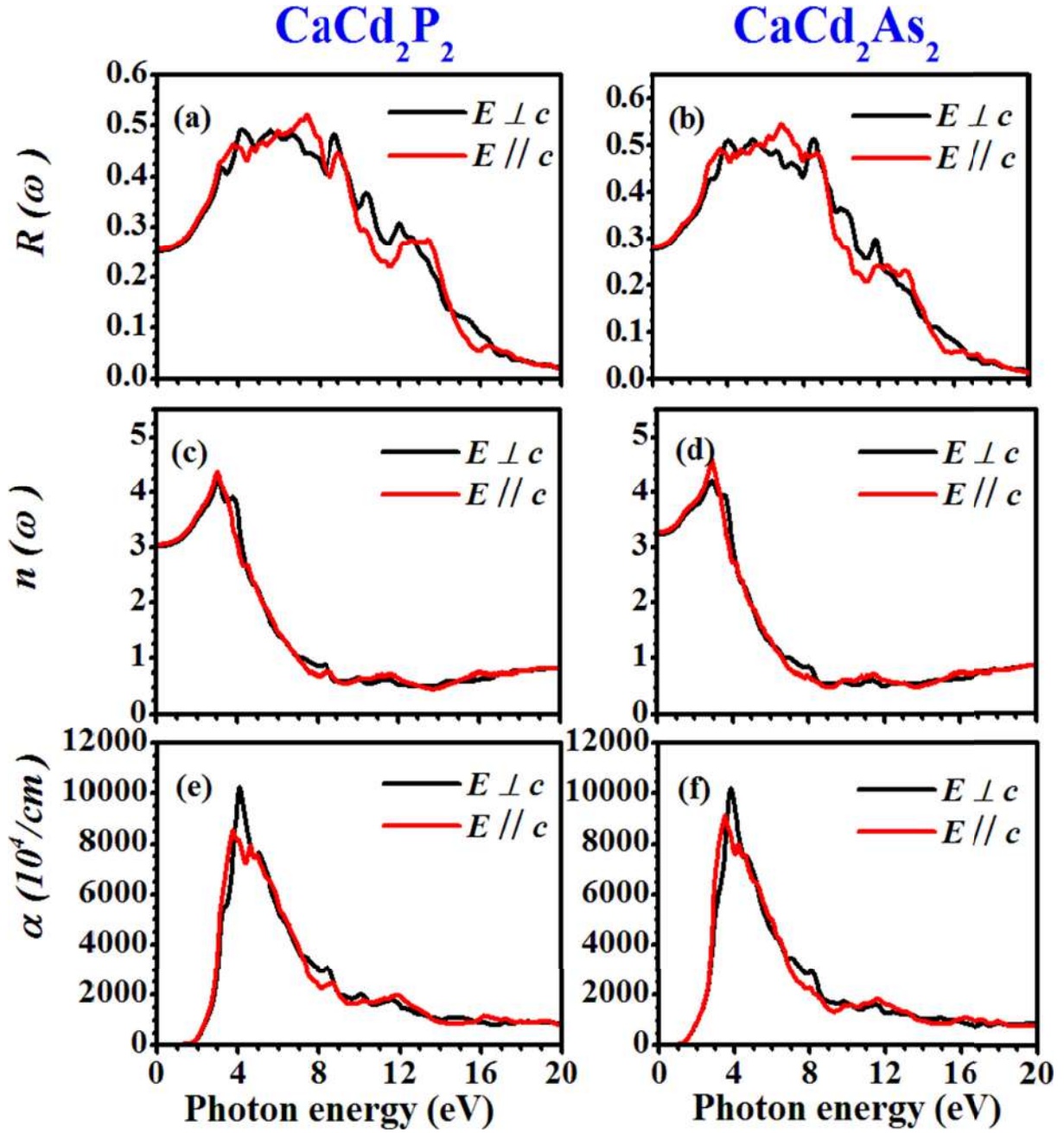


Fig. 5. The GGA-TB-mBJ calculated reflectivity coefficient $R(\omega)$, refractive index $n(\omega)$, and absorption coefficient $\alpha(\omega)$ spectra for incident radiation polarized along the c -axis ($E // c$) and perpendicular to c -axis ($E \perp c$) for the CaCd_2X_2 ($X = \text{P}$ and As) compounds.

Here, Ω is the volume of the unit cell, f is the Fermi-Dirac distribution function and e is the electron charge. The energy projected transport distribution $\sigma_{\alpha\beta}(\epsilon)$, which contains the system dependent information, can be expressed as:

$$\sigma_{\alpha\beta}(\epsilon) = \frac{e^2}{N} \sum_{i,k} \tau_{i,k} v_{\alpha}(i, k) v_{\beta}(i, k) \frac{\delta(\epsilon - \epsilon_{i,k})}{\delta\epsilon} \quad (9)$$

where N is the number of k -points, i is the band index, \mathbf{k} is the wave vector and $v_{\alpha}(i, k)$ is the group velocity, which can be obtained from the band structure calculation as:

$$v_{\alpha}(i, k) = \frac{1}{\hbar} \frac{\delta\epsilon_{i,k}}{\delta k_{\alpha}} \quad (10)$$

The wave vector dependent relaxation time ($\tau_{i,k}$) appearing in Eq. (9)

is difficult to be determined from first-principles calculations and hence eq. (9) is solved under constant relaxation time approximation (RTA) [31]. Within the RTA, the Seebeck coefficient can be calculated without any adjustable parameters; however, the electrical conductivity has to be calculated with respect to the relaxation time.

Figs. 6 (a) and 7 (a) show the variations of Seebeck coefficient (S) as function of charge carrier concentration for n -type and p -type CaCd_2P_2 and CaCd_2As_2 , respectively, for $T = 400, 600$ and 800 . For p -type semiconductors, S is positive, while for n -type semiconductors, S is negative. For a perfect conductor, the thermoelectric power is assumed to be zero [34]. In the present work, the transport properties of the title compounds are calculated by averaging over the three principal crystal axes. We have investigated the transport properties for carrier charge concentration between 5×10^{16} and $5 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$, which is an optimum concentration range for better thermoelectric performance. From Figs. 6 (a) and 7(a),

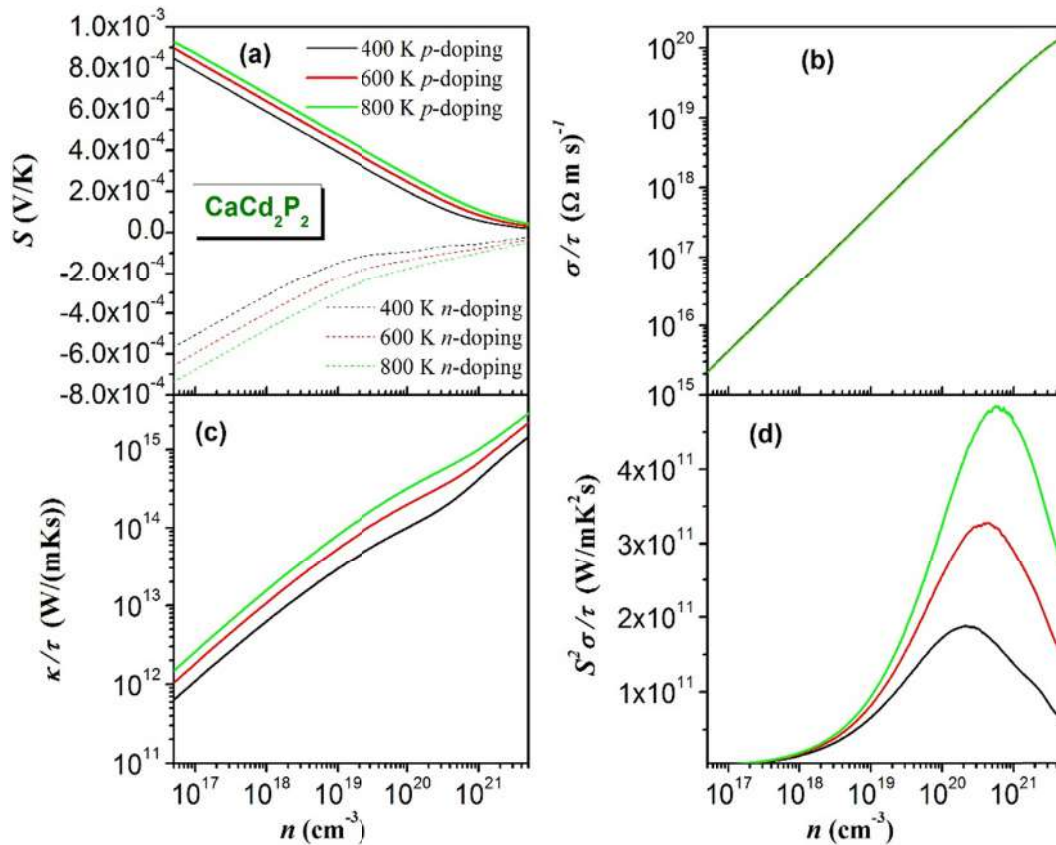


Fig. 6. The GGA-TB-mBJ calculated charge carrier concentration dependences of the Seebeck coefficient (panel a), electrical conductivity scaled by relaxation time (panel b), electronic conductivity scaled by relaxation time (panel c) and power factor (panel d) for $T = 400, 600$ and 800 K for CaCd_2P_2 .

one observes that the magnitude (absolute value) of Seebeck coefficient decreases with increasing carrier concentration and decreasing temperature for both n -type and p -type considered compounds; this is a regular trend in thermoelectric materials. We have found that at the same charge carrier concentration and temperature the magnitude of Seebeck coefficient values of the p -doping title compounds are higher than that of the corresponding n -doping ones throughout the studied charge carrier concentration and temperature ranges. This might be due to the fact that the valence band maximum is less dispersive than the conduction band minimum in the title compounds, i.e., the hole effective mass is higher than the electron one. One can conclude that the p -doping compounds are more favorable for thermoelectric performance for both investigated compounds. Therefore, in the present work, we focus our interest for the p -doping compounds. Both studied compounds show a Seebeck coefficient higher than $200 \mu\text{V/K}$ for a doping concentration up to 10^{20}cm^{-3} . Good bulk thermoelectric materials have Seebeck coefficients with magnitudes in the range $200 \mu\text{V/K}$ – $300 \mu\text{V/K}$ at the temperature and doping level where their performance is best. Therefore, one can conclude that the studied compounds have higher value of Seebeck coefficient compared with good TE materials, which lead us to claim that studied systems are potential materials for TE applications. One can observe a bipolar reduction of S occurs for carrier concentrations below approximately $7 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ in p -doping CaCd_2As_2 at 800 K, which restricts the performance of CaCd_2As_2 at high temperature. One can also note that S of CaCd_2P_2 is slightly higher than that of CaCd_2As_2 , which might be due to the fact that the band gap of CaCd_2P_2 is larger than that of CaCd_2As_2 . At room temperature and carrier concentration about of 1.5 (3.5) $\times 10^{19}$, the values of S are about 322 (262) $\mu\text{V/K}$ and 291 (235) $\mu\text{V/K}$ for CaCd_2P_2 and CaCd_2As_2 , respectively, which greater than the value of $159 \mu\text{V/K}$ for SrZn_2Sb_2 and $120 \mu\text{V/K}$ for CaZn_2Sb_2 [35].

Figs. 6 (b) and 7(b) present hole concentration dependence of the electrical conductivity scaled by relaxation time (σ/τ). The σ/τ value increases with increasing hole concentration for both investigated systems. One notes the weak dependence of the σ/τ on temperature; the σ/τ versus hole concentration curves are practically superimposed. **Figs. 6 (c) and 7(c)** shows that the electronic thermal conductivity (κ_e/τ) increases with increasing charge carrier and increasing temperature.

Figs. 6(d) and 7(d) depict the hole dependence of the power factor. The power factor (PF ; $PF = \sigma S^2$) measures the electricity production capacity of TE material. For temperature ranging from 400 to 800 K, the high power factors for p -type doping occur for hole concentrations in the range 2×10^{20} – $6 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$.

The performance of thermoelectric materials is quantified by a dimensionless quantity called figure of merit ZT given by $ZT = \sigma S^2 T / \kappa$, where κ is the thermal conductivity, including the electronic (κ_{el}) and lattice (κ_l) thermal conductivities. The optimization of materials for use in thermoelectric energy conversion requires the optimization of their electrical and thermal transport properties to maximize ZT . According to this formula, a good thermoelectric material is the one that has a high Seebeck coefficient, good electrical conductivity and low thermal conductivity. However, increasing σ by increasing the carrier concentration usually leads to a decrease in the magnitude of S and an increase in κ_{el} . Therefore, one should find a compromise between these conflicting parameters. **Fig. 8** shows the variations of the figure of merit factor of CaCd_2P_2 and CaCd_2As_2 as function of hole concentration for $T = 400, 600$ and 800 K. One can note that the figure of merit ZT can reach the value of 0.97 at the optimized carrier concentration and temperature. It is worth to note here that the lattice thermal conductivity is not taken into account; therefore, the estimated ZT may be somewhat overestimated for

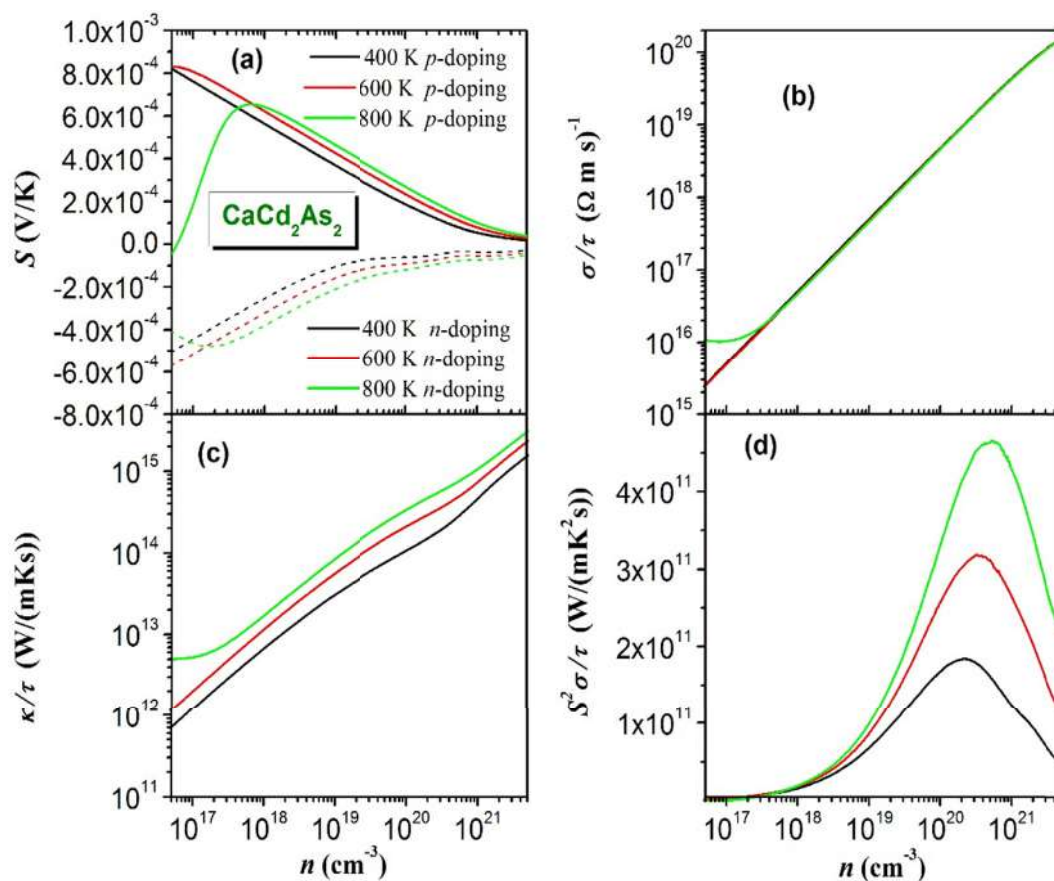


Fig. 7. The GGA-TB-mBJ calculated Charge carrier concentration dependences of the Seebeck coefficient (panel a), electrical conductivity scaled by relaxation time (panel b), electronic conductivity scaled by relaxation time (panel c) and power factor (panel d) for $T = 400, 600$ and 800 K for CaCd_2As_2 .

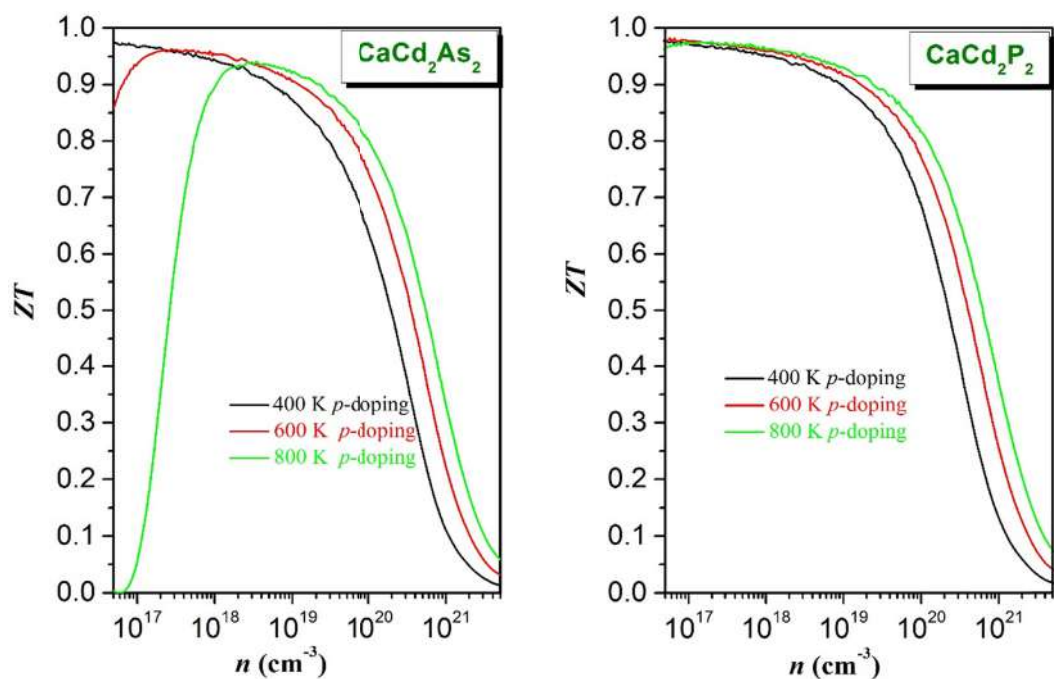


Fig. 8. The GGA-TB-mBJ calculated hole concentration dependence of the figure of merit ZT for $T = 400, 600$ and 800 K for the CaCd_2X_2 ($X = \text{P}$ and As) compounds.

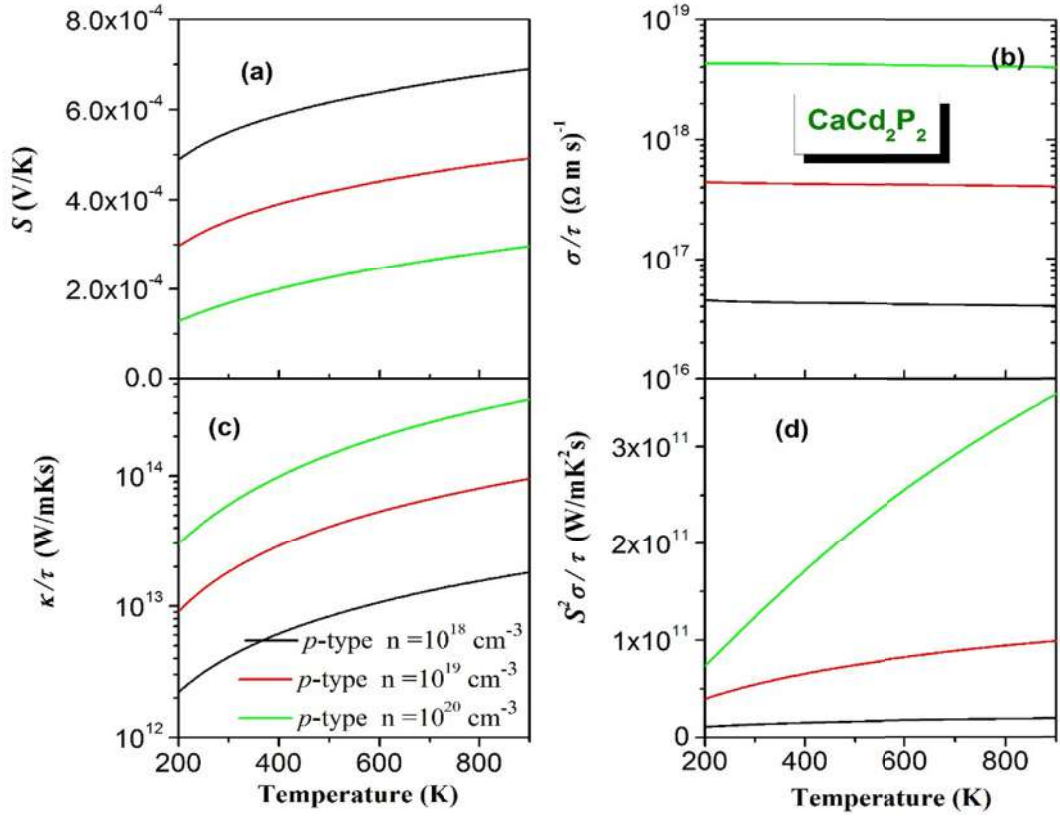


Fig. 9. The GGA-TB-mBJ calculated temperature dependences of the Seebeck coefficient (panel a), electrical conductivity scaled by relaxation time (panel b), electronic conductivity scaled by relaxation time (panel c) and power factor (panel d) for hole concentration $n = 10^{18}, 10^{19}$ and 10^{20} cm^{-3} for CaCd_2P_2 .

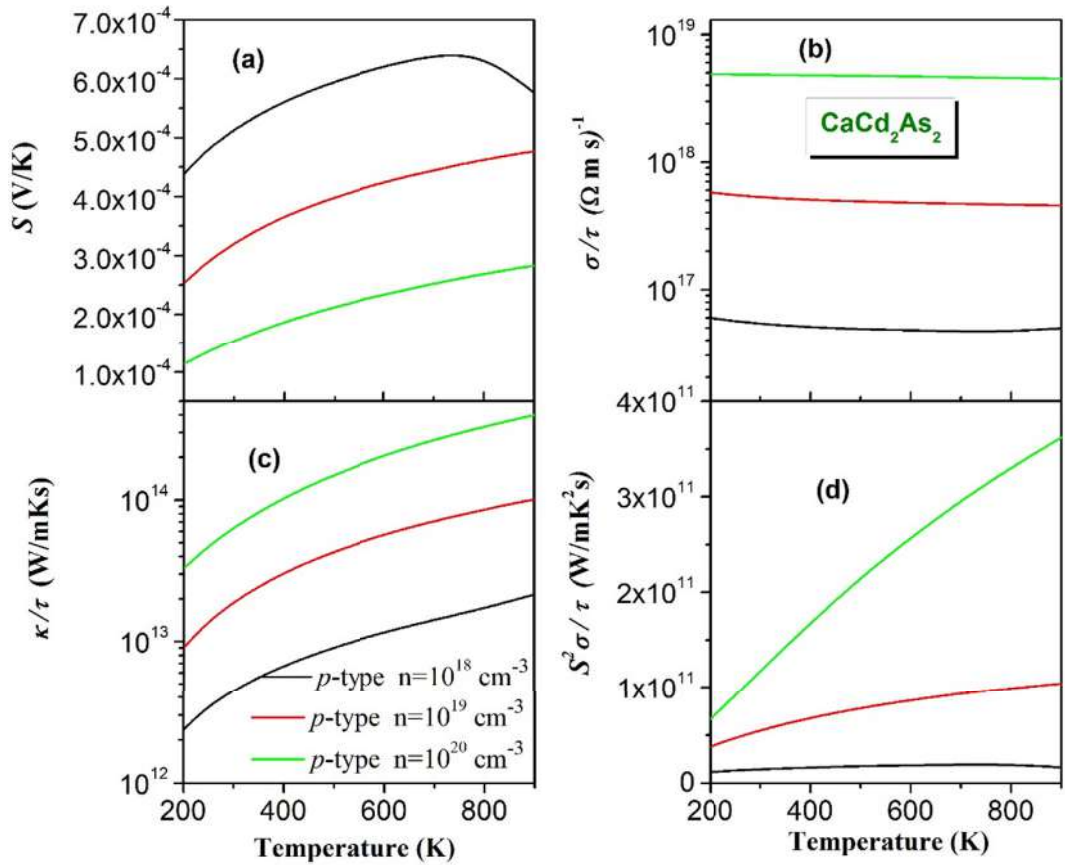


Fig. 10. The GGA-TB-mBJ calculated temperature dependences of the Seebeck coefficient (panel a), electrical conductivity scaled by relaxation time (panel b), electronic conductivity scaled by relaxation time (panel c) and power factor (panel d) for hole concentration $n = 10^{18}, 10^{19}$ and 10^{20} cm^{-3} for CaCd_2As_2 .

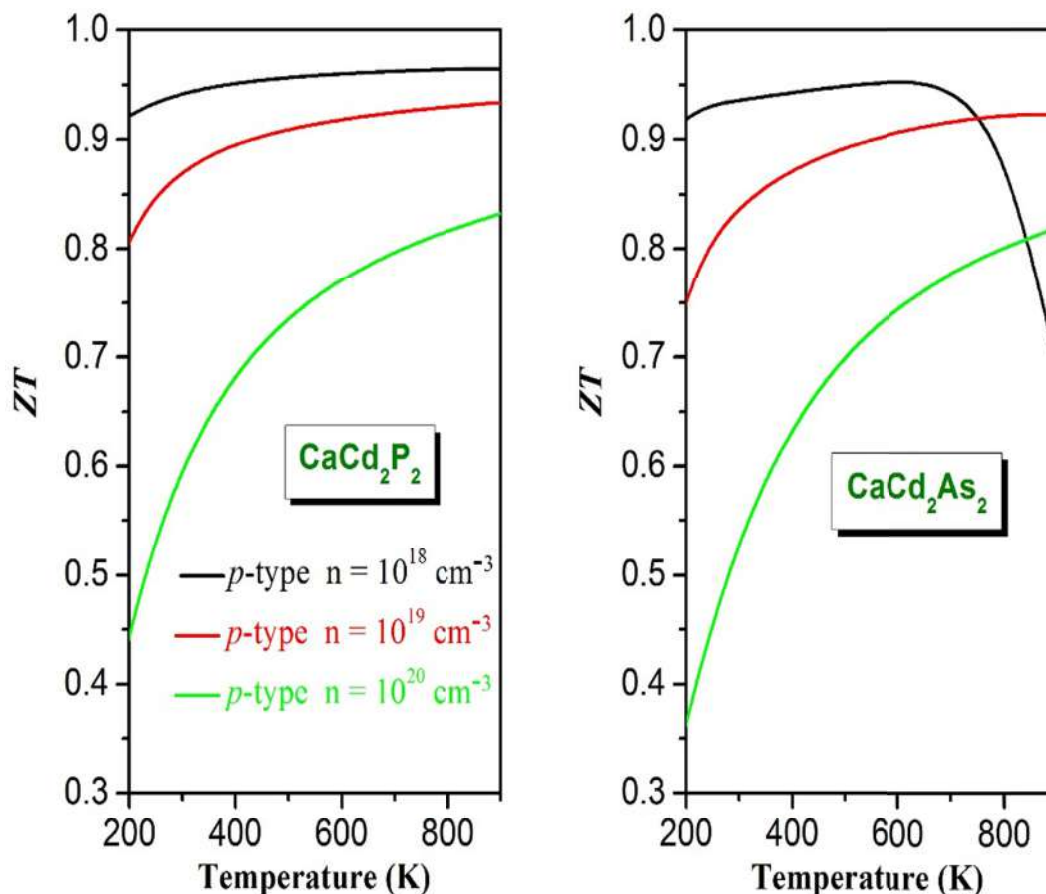


Fig. 11. The GGA-TB-mBJ calculated temperature dependence of the figure of merit ZT for hole concentration $n = 10^{18}$, 10^{19} and 10^{20} cm^{-3} for the CaCd_2X_2 ($\text{X} = \text{P}$ and As) compounds.

both materials. To have a high ZT we have to minimize the lattice temperature by alloying or nanostructuring.

Figs. 9 and 10 show the temperature dependences of the Seebeck coefficient, electrical conductivity scaled by relaxation time (σ/τ), electronic thermal conductivities scaled by relaxation time (k_e/τ) and power factor (PF) in the range 200–900 K for p -doping concentration $n = 10^{18}$, 10^{19} and 10^{20} cm^{-3} . One can note that for CaCd_2P_2 , the thermoelectric parameters S , κ and PF increase with increasing temperature in the considered range (200–900 K), while σ is practically invariable with temperature. For CaCd_2As_2 , the aforementioned thermoelectric parameters exhibit the same behavior versus temperature as CaCd_2P_2 except S which starts to decrease with increasing from $T = 700$ K for carrier concentration $n = 10^{18}$ cm^{-3} .

Fig. 11 depicts the temperature dependences of CaCd_2P_2 and CaCd_2As_2 ZT in the 200–900 K range for p -doping concentration $n = 10^{18}$, 10^{19} and 10^{20} cm^{-3} . At a fixed concentration, ZT increases with increasing temperature. For CaCd_2As_2 , ZT shows a reduction for temperature higher than 600 K and hole concentration $n = 10^{18}$ cm^{-3} .

4. Conclusions

Detailed calculations were performed using the FP-APW + lo approach within the WC-GGA and TB-mBJ approximations to investigate the structural, optoelectronic and thermoelectric properties of the CaCd_2X_2 ($\text{X} = \text{P}$, As) compounds. The calculated ground states properties agree well with the available experimental data. The investigated compounds are semiconductors with a direct band gap (Γ - Γ) of approximately 1.78 eV for CaCd_2P_2 and 1.20 eV for CaCd_2As_2 , using the Tb-mBJ

approximation. The calculated optical spectra over a photon energy range from 0 to 20 eV show that the CaCd_2X_2 ($\text{X} = \text{P}$, As) compounds express a strong response in the energy range between the visible light and extreme UV regions. Consequently, the direct band gap and strong absorption in this area of energy make these materials good candidates for optoelectronic devices. From the thermoelectric calculation, we note that both the CaCd_2P_2 and CaCd_2As_2 compounds show interesting thermoelectric properties that with a better choice of doping element can be performing thermoelectric materials. Lastly, we hope that the present study can provide some helpful hints for further experimental exploration for the considered materials.

Acknowledgements

The authors (A. Bouhemadou and S. Bin-Omran) extend their appreciation to the International Scientific Partnership Program ISPP at King Saud University for funding this research work through JSPP# 0025. SD acknowledges a research grant from DST, New Delhi, India under Dy No. SERB/F/3586/2013-14 dated 6.09.2013. The author Xiao-Wei Sun would like to thank the financial supports from the National Natural Science Foundation of China under Grant No. 51562021, the Program for Longyuan Youth Innovation Talents of Gansu Province of China, and the Foundation of A Hundred Youth Talents Training Program of Lanzhou Jiaotong University.

References

- [1] E. Zintl, *Intermetallische Verbindungen*, *Angew. Chem.* 52 (1939) 1.

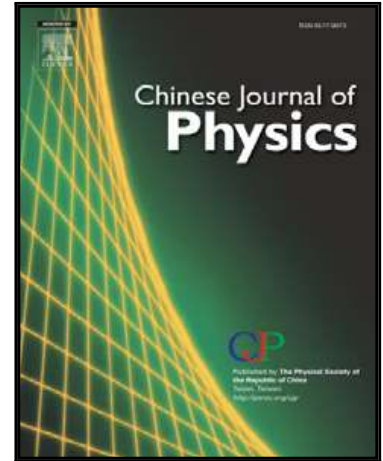
- [2] T. Seddik, G. Ügur, R. Khenata, S. Ügur, F. Soyalp, G. Murtaza, D.P. Rai, A. Bouhemadou, S. Bin Omran, *Chin. Phys. B* 25 (2016), 107801.
- [3] Wartenberg Franziska, Kranenberg Christian, Pocha Regina, Johrendt Dirk, Mewis Albrecht, Hoffmann Rolf-Dieter, Mosel Bernd D, Rainer Pöttgen, *Z. Naturforsch.* 57b (2002) 1270.
- [4] V. Ponnambalam, S. Lindsey, W. Xie, D. Thompson, F. Drymiotis, Terry M. Tritt, *J. Phys. D Appl. Phys.* 44 (2011), 155406.
- [5] K. Zhao, Z. Deng, X.C. Wang, W. Han, J.L. Zhu, X. Li, Q.Q. Liu, R.C. Yu, T. Goko, B. Frandsen, L. Liu, F. Ning, Y.J. Uemura, H. Dabkowska, G.M. Luke, H. Luetkens, E. Morenzoni, S.R. Dunsiger, A. Senyshyn, P. Böni, C.Q. Jin, *Nat. Commun.* 4 (2013) 1442.
- [6] Tanghong Yi, Gaigong Zhang, Naohito Tsujii, Jean-Pierre Fleurial, Alex Zevalkink, G. Jeffrey Snyder, Niels Grønbech-Jensen, Susan M. Kauzlarich, *Inorg. Chem.* 52 (2013) 3794.
- [7] A. Mewis, A. Distler, *Z. Naturforsch. B* 358 (1980) 391.
- [8] P. Klüfers, A. Mewis, *Z. Naturforsch. B* 338 (1978) 151.
- [9] W. Jung, *Z. Naturforsch. B* 34B (1979) 1221.
- [10] W.K. Hofmann, W. Jeitschko, *Z. Naturforsch.* 51 (1984) 152.
- [11] F. Gascoin, S. Ottensmann, D. Stark, S.M. Haile, G.J. Snyder, *Adv. Funct. Mater.* 15 (2005) 1860.
- [12] C. Yu, T.J. Zhu, S.N. Zhang, X.B. Zhao, J. He, Z. Su, et al., *J. Appl. Phys.* 104 (2008), 013705.
- [13] Zhang Hui, Zhao Jing-Tai, Wang Xiao-Jun GrinYu, Tang Mei-Bo, Man ZhenYong, et al., *J. Chem. Phys.* 129 (2008) 1.
- [14] X.J. Wang, M.B. Tang, J.T. Zhao, H.H. Chen, X.X. Yang, *Appl. Phys. Lett.* 90 (2007), 232107.
- [15] F. Gascoin, S. Ottensmann, D. Stark, S.M. Haile, G.J. Snyder, *Adv. Funct. Mater.* 15 (2005) 1860.
- [16] A.F. May, M.A. McGuire, J. Ma, O. Delaire, A. Huq, R. Custelcean, *J. Appl. Phys.* 111 (2012), 033708.
- [17] Peter Klüfers, Albrecht Mewis, *Z. Naturforsch.* 32b (1977) 753.
- [18] Peter Klüfers, Albrecht Mewis, *Z. Naturforsch.* 32b (1977) 353.
- [19] G.K.H. Madsen, P. Blaha, K. Schwarz, E. Sjöstedt, L. Nordström, *Phys. Rev. B* 64 (2001), 195134.
- [20] Z. Wu, R.E. Cohen, *Phys. Rev B* 73 (2006), 235116.
- [21] J.P. Perdew, Y. Wang, *Phys. Rev B* 45 (1992) 13244.
- [22] F. Tran, P. Blaha, *Phys. Rev. Lett.* 102 (2009), 226401.
- [23] I. Grund, H.U. Schuster, P. Müller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 515 (1984) 151.
- [24] F.D. Murnaghan, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* 30 (1944) 5390.
- [25] F. Abelès, *Optical Properties of Solids*, North-Holland Publishing Company, 1972.
- [26] C. Ambrosch-Draxl, J.O. Sofo, *Comput. Phys. Commun.* 175 (2006) 1.
- [27] F. Wooten, *Optical Properties of Solids*, Academic Press, New York (, 1972).
- [28] D. Penn, *Phys. Rev.* 128 (1962) 2093.
- [29] N.M. Ravindra, S. Auluck, V.K. Srivastava, *Phys. Stat. Sol.* 93 (1979) k155.
- [30] P. Hervé, L.K.J. Vandamme, *Infrared Phys. Technol.* 35 (1994) 609.
- [31] K.H.G. Madsen, David J. Singh, *Comput. Phys. Commun.* 175 (2006) 67.
- [32] S.O. Kasap, *Thermoelectrical effects in metals: thermocouples*, e-Booklet, 1990-2001.
- [33] L. Zhang, D.J. Singh, *Phys. Rev. B* 80 (2009), 075117.
- [34] G.S. Nolas, J. Sharp, G.H. J. Thermoelectrics, *Basic Principles and New Materials Developments*, Springer, 2001.
- [35] Eric S. Toberer, Andrew F. May, Brent C. Melot, Espen Flage-Larsen, G. Jeffrey Snyder, *Dalton Trans.* 39 (2010) 1046.

Accepted Manuscript

DFT investigation on the electronic and thermoelectric properties of ternary semiconductor AgBiS_2 for energy conversion application

A. Tabeti , M. Batouche , K. Bidai , A. Djied , T. Seddik ,
R. Khenata , H. Baltach , Xiaotian Wang

PII: S0577-9073(18)31790-8
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cjph.2019.04.012>
Reference: CJPH 830



To appear in: *Chinese Journal of Physics*

Received date: 27 December 2018
Revised date: 31 March 2019
Accepted date: 10 April 2019

Please cite this article as: A. Tabeti , M. Batouche , K. Bidai , A. Djied , T. Seddik , R. Khenata , H. Baltach , Xiaotian Wang , DFT investigation on the electronic and thermoelectric properties of ternary semiconductor AgBiS_2 for energy conversion application, *Chinese Journal of Physics* (2019), doi: <https://doi.org/10.1016/j.cjph.2019.04.012>

This is a PDF file of an unedited manuscript that has been accepted for publication. As a service to our customers we are providing this early version of the manuscript. The manuscript will undergo copyediting, typesetting, and review of the resulting proof before it is published in its final form. Please note that during the production process errors may be discovered which could affect the content, and all legal disclaimers that apply to the journal pertain.

Highlight

- Electronic and thermoelectric properties of β -AgBiS₂ are investigated in present work
- The electronic calculation reveals a semiconducting nature of this material
- β -AgBiS₂ show attractive thermoelectric properties in both p and n-type doping
- β -AgBiS₂ is considered potential materials for energy conversion applications.

ACCEPTED MANUSCRIPT

DFT investigation on the electronic and thermoelectric properties of ternary semiconductor AgBiS₂ for energy conversion application

A. Tabeti^a, M. Batouche^a, K. Bidai^a, A. Djied^a, T. Seddik^{a*}, R. Khenata^a, H. Baltach^a, Xiaotian Wang^{b,*}

^a*Laboratoire de Physique Quantique de la Matière et de Modélisation Mathématique, (LPQ3M), Université de Mascara, 29000- Algeria*

^b*School of Physical Science and Technology, Southwest University, Chongqing 400715, People's Republic of China.*

Abstract

Via the FP-APW+lo method, we have performed a systematic theoretical study of the structural, electronic and thermoelectric properties of β -AgBiS₂ compound. The estimated structural properties such as cell parameters a and c , c/a ratio and internal parameters are in reasonable agreement with the earlier measured one. From band structure calculations we have found that β -AgBiS₂ is semiconductor with a band gap of 1.23 eV using the TB-mBJ approximation. In addition, the analysis of the total and partial DOS shows a considerable hybridization between Ag 'd' states and S 'p', Bi 's' states indicating that both Ag-S and Bi-S have covalent character. The main thermoelectric properties such as electrical conductivity, thermo-power, electronic thermal conductivity, power factor and figure of merit are calculated and discussed. We observed that ZT increases when temperature is augmented and reached its maximum of 0.95 and 0.85 at $2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ for p and n-type doping, respectively. Thus β -AgBiS₂ compound has interesting thermoelectric properties in both p and n-type doping.

Keywords: β -AgBiS₂; TB-mBJ; Structural properties; Electronic properties; Thermoelectric properties.

* Authors to whom correspondence should be addressed

Mail address: seddik.taib@univ-mascara.dz (T. Seddik), xiaotianwang@swu.edu.cn (X. T. Wang)

I. Introduction

Recently, many materials have been the subject of both experimental and theoretical studies to search for new TE alloys or to progress the thermoelectric properties of the existing TE materials. Among these materials, the chalcogenides type I-V-VI₂ shows several interesting characteristics such as optoelectronic, thermal and thermoelectric properties which makes them a promising material for various applications such as photovoltaic cells [1], detectors, nonlinear optical devices [2, 3] as well as in the field of TE energy production and refrigeration [2, 4]. Experimentally, I-V-VI type chalcogenide compounds such as AgSbTe₂ [5] and AgBiSe₂ [6] showed a merit factor of about 1.37 and 1.0 at 565 K and 773K respectively. H. Wu and P. Wei [7] found that the undoped AgBiSe₂ had a ZT value of 0.75 to 748. On the other hand, a maximum ZT value of n-type AgBiSe₂ is founded to be 0.5 at 773 K [8], which has improved through Nb [8] and Cl [6] doping to reach a value of about 0.9~1.0. In addition, a maximum ZT value of 0.60 is obtained in annealed AgSbSe₂ at 640 K, however, this maximum is reduced to 0.44 at 675 K [9]. Besides, the undoped bulk AgSbTe₂ is known to have the highest figure of merit of all simple semiconductors [10], where ZT attains a value of 1.3 at 720 K [11,12]. Moreover, this value is enhanced through Ce doping [13] to reach a value of about 1.5 at 672 K.

Nowadays, special attention is given to the AgBiS₂ compound [14-19] used for solar cell with high performance in nano-crystalline form [1, 4, 20]. This material is also used for

the production of thermoelectric energy because of its ultra-low thermal conductivity [2,3] and it can be very effective as an optoelectronic device, especially as an optical recording medium [21-23]. However in the most of these works AgBiS_2 has been studied in the cubic phase at high temperatures. On the other hand, except the work of S.N. Guin [24] and Francesc Viñes [25] the matildite AgBiS_2 (β -phase) has scarcely been studied. In the view of the interesting uses of this compound, more research carried out on AgBiS_2 remained interesting to provide a knowledge-rich database based on in-depth analysis of the different properties of this material in order to give a better understanding of the properties of this material in the hexagonal phase. Therefore, we report the theoretical results on the structural, electronic and thermoelectric properties of β - AgBiS_2 using FP-LAPW method based on density functional theory (DFT).

II. Computational detail

The calculation of the structural, electronic and thermoelectric properties of AgBiS_2 compound have been carried out by using the full potential augmented plane wave plus local orbital's method (FP-APW+lo) [26]. The exchange-correlation energy potential has been treated through Wu and Cohen generalized gradient approximation (WC-GGA) [27]. Furthermore, the lately developed modification of Becke-Johnson (mBJ) exchange potential by Tran-Blaha (TB) [28] is employed. This functional gives an accurate description of the band structure in both semiconductors and insulators and leads to a band gap values which agree well with the measured ones [29-30]. The chosen RMT (muffin-tin sphere radius) values are 2.35, 2.50 and 2.20 a.u. for the Ag, Bi, and S atoms, respectively. The calculations are achieved with $R_{\text{MT}}K_{\text{max}} = 8.5$ (where K_{max} is the cut-off parameter for the plane wave) for the convergence parameter where the calculations are stable and convergent in terms of the energy. We have used an appropriate set of k-points, consisting of the $17 \times 17 \times 3$ Monkhorst-Pack sampling, to calculate the total energy.

III. Results and discussions

III.1. Structural properties

At ambient condition, the ternary AgBiS_2 material crystallizes in the β -type structure (space group P-3m1, No.164)[31], where the Ag atoms are positioned at $(1/3, 2/3, z_{Ag1})$ and $(0, 0, 0)$, Bi atoms at $(1/3, 2/3, z_{Bi1})$ and $(0, 0, 1/2)$ and S atoms at $(1/3, 2/3, z_{S1})$, $(1/3, 2/3, z_{S2})$ and $(0, 0, z_{S3})$ positions. Therefore, regarding this structure we have to optimize three parameters such as the equilibrium volume, the c/a ratio and the dimensionless displacement parameter (z_{Ag} , z_{Bi} and z_S) to determinate the lattice constants (a and c). Thus, firstly we have relaxed the z positions and then using the obtained z_{Ag} , z_{Bi} and z_S the total energy for diverse volume and c/a ratio are optimized. The lattice constant a , the c/a ratio, bulk modulus (B_0) and its pressure derivative (B'_0) have been obtained by fitting the energy versus volume curves using the Murnaghan equation of state [32]. The obtained values using WC-GGA approach are presented in Table 1 together with some existing experimental data [31, 33]. According to this table, we remark that our results such as lattice constants (a and c), c/a and optimized z positions (z_{Ag} , z_{Bi} and z_S) agree well with the experimental measurements [31,33]. It is worth noticing here that due to the no availability of experimental value of bulk modulus, a comparison with our predicted B value is not possible.

III.2 Electronic properties

The electronic properties such as the energy band structures and densities of states (DOS) for β - AgBiS_2 compound were evaluated at the optimized lattice parameters by using both GGA and GGA-TB-mBJ approaches. The Fermi level is taken at 0.0 eV as a reference for energy values with the aim to show the valence band maximum.

Figure 1 shows the electronic band structure of β - AgBiS_2 along some high symmetry directions in the first Brillouin zone employing both GGA and GGA-TB-mBJ

approximations. As can be seen, the conduction band minimum (CBMi) is found to be in between K- Γ direction and separated from the valence band maximum (VBMa) by energy gap about 0.46 eV within GGA approximation which is in reasonable agreement with other theoretical works [25], but this value is underestimated compared to the experimental ones [16, 33]. It well known that GGA approach quantitatively underestimates the band gaps in comparison with the measured ones. Thus, the TB-mBJ approach is utilized which can overcome this underestimation of band gap and shows an agreement with experiment [28, 30]. Consequently, within GGA+TB-mBJ approach the energy band gap is improved to be around 1.23eV which agree well with the measured band gap of 0.9 eV [33] and 1.2 eV [16]. Moreover, we have included the spin-orbit coupling and as a result the Bi and S states are splitted and the minimum of the conduction band is pushed down toward Fermi energy. Consequently the energy band gap is changed to 0.84 eV using GGA+TB-mBJ. Besides, this band gap value basically makes this compound free from the bipolar conduction at elevated temperatures. We notice here the less dispersion of the valence bands around VBMa of β -AgBiS₂ compared to the conduction bands around (CBMi), which leads to small electron effective masse m_e comparing to the hole one m_h . This observation is reported obviously by *Francesc Viñes et al.* [25] where they found that VBmi m_h is approximately two times larger than the CBMa m_e .

For a better comprehension of the contribution of each atom in the band structure, we have presented the partial and total densities of states for the β -AgBiS₂ compound in Figure 2. Following this figure we observe that the valence band is divided into two regions, the lower band which is mainly constructed by the bismuth Bi 's' states and the sulfur S 's' states, while the upper valence band from -6.22 eV to the Fermi level is derived from Ag 'd' states hybridized with S 'p' and Bi 's' states with small contribution of Ag 's' states. This considerable hybridization indicates that both Ag-S and Bi-S bond have covalent character.

In addition, the lower region of the conduction band of β -AgBiS₂ compound is dominated by Bi 'p' states mixed with S 'p' and Ag 's' states. However, the higher region of the conduction band comes mainly from S 'p' states with the mixture of Ag 's, d' and Bi 'p' states. On the other hand, when the SO coupling is included the lower region of the conduction band is affected and new peak appears in the TDOS of β -AgBiS₂ which comes from Bi 'p' states mixed with the S 'p' states.

Thermoelectric properties

Based on the Boltzmann transport theory, the thermoelectric properties were evaluated within relaxation time approximation (RTA) [34] implemented in the BoltzTrap code [35]. These properties such as thermo-power, both electrical conductivity and electronic thermal conductivity scaled by relaxation time, power factor and figure of merit were estimated as a function of both charges carrier concentration (electron / hole) in the range of $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ to $1 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ at $T = 300, 600$ and 900 K .

Figure 3a presents the plots of the Seebeck coefficient S versus charges carriers concentration for β -AgBiS₂ material at different temperatures ($T = 300, 600$ and 900 K). Firstly, we can see that the Seebeck coefficient is affected by charge carrier concentration and temperature, decrease with increasing charges carrier concentration and reducing temperature. Besides, since the estimated band gap of β -AgBiS₂ compound is greater ($> 1\text{eV}$), no bipolar effects is observed even at high temperature and low doping concentrations. Regarding the Wiedemann-Franz relation $\kappa_e = LT/\rho$ where L is the Lorenz number, is basically dependent on the position of the Fermi level and the scattering mechanism for semiconducting materials [36-37]. The figure of merit ZT can be expressed as:

$$ZT = \frac{rS^2}{L} \quad (1)$$

Where $r = \kappa_e / (\kappa_e + \kappa_l)$, κ_e , κ_l are respectively the electronic and lattice thermal conductivity. Following Eq. (1), one can state that even if κ_l is equal to zero ($r = 1$), a typical minimum value of about 156 $\mu\text{V/K}$ for thermopower is necessary to reach a ZT of 1. In addition, following thermopower for the most typical TE materials, we can point out that the thermoelectric performance is usually most favorable for Seebeck coefficient between 180-350 $\mu\text{V/K}$. In this range (180-350 $\mu\text{V/K}$) the thermopower at room temperature are found between $2.5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ to $2.8 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ for hole concentration, whereas for electron concentration the thermopower of $\beta\text{-AgBiS}_2$ are found between $2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ to $1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$. On the other hand, at 900K the Seebeck coefficient are found in this range between $1.38 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ to $9 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ for hole concentration, while the electron concentration are between $1.5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ to $2.5 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$. At ambient temperature and a carrier concentration of $4 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ the thermopower of $\beta\text{-AgBiS}_2$ is around 513 $\mu\text{V/K}$ and 238 $\mu\text{V/K}$ for p and n-type doping, respectively, which is higher compared to those of Bi_2Te_3 (313 $\mu\text{V/K}$ and 196 $\mu\text{V/K}$ for p and n-type, respectively) at the same condition [38].

Figure 3b illustrates the results of electrical conductivity scaled by relaxation time, σ/τ for $\beta\text{-AgBiS}_2$ material as a function of charges carrier concentration at $T = 300, 600$ and 900 K . From these figures, we can observe that the electrical conductivity, σ/τ increase with enhancing hole and electron concentration for the examined compound. On the other hand, one can also remark a superposition of the σ/τ plots at different temperature, which confirm the temperature independence of the electrical conductivity of this material. This temperature independence is because σ depends on the DOS of the materials or transport distribution function, but not on T .

The electronic thermal conductivity κ_e is also an important parameter for the thermoelectric performance evaluation, which can be obtained from the Wiedemann-Franz

relation $\kappa_e = L\sigma T$, with L is the Lorenz constant. The variation of the electronic thermal conductivity per relaxation time κ_e/τ versus the charges carriers concentration at fixed temperature ($T= 300, 600$ and 900 K) is shown in Fig.3c for β -AgBiS₂. From these figures, one can observe that the electronic thermal conductivity κ_e/τ augment with increasing charge carrier concentration in both hole and electron doping and contrary to σ , κ_e depends on the temperature.

In addition the calculated dependence of power factor at fixed temperature is depicted in figure 3d. This factor is expressed as $PF = S^2\sigma$ and corresponds to the capacity of TE material to produce electricity. One can see that PF increase with increasing carrier concentration and reaches its maximum for high carrier concentration. This PF maximum corresponds to the low S value and high electrical conductivity.

From above, we point out that one can expect good thermoelectric performance of this material for hole concentration in between $2.5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ to $5 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$, and for electron concentration in between $2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ to $2.5 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$. However, to study the temperature dependence of the thermoelectric properties and to perform a comparison between the values obtained for hole and electron concentration we have estimated S , σ , κ_e and figure of merit ZT at the same selected hole/electron concentration for β -AgBiS₂ compound as shown in Fig. 4.

Figures 4a, 4b present the temperature dependence of the Seebeck coefficient at fixed hole/electrons concentration in the temperature range of 100-900 K. One can see the influence of the Seebeck coefficient with temperature, increase when temperature is increased and attain its upper values at 900 K in hole/electron concentration. At fixed concentration and temperature the S values for hole concentration are higher than those for electron concentration which is due to higher effective mass for holes.

Figures 4c, 4d and Figures 4e, 4f present the electronic and thermal electronic conductivity of β -AgBiS₂ against temperature at fixed hole/electron concentrations. Following these figures it's clearly observed that the electrical conductivity σ/τ vary almost linearly with temperatures which elucidate the independence of the electrical conductivity with temperature. On the other hand as the temperature is enhanced, κ_e increases and at constant temperature the electronic thermal conductivity for hole concentration is less than of those for electron one.

From the three previous parameter values (S , σ/τ and κ_e/τ), we have calculated the electronic figure of merit $ZT_e = \frac{S^2\sigma}{\kappa_e}$ of the β -AgBiS₂ compound, which expresses the value of the thermoelectric performance of materials. Figures 4g, 4h illustrate the variation of the figure of merit as a function of temperature. From these figures, we observed that ZT_e increases with reducing temperature for both type of carrier concentration and reached its maximum of about 0.95 and 0.85 at $2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ for p and n-type doping, respectively. These results demonstrate that β -AgBiS₂ compound has interesting thermoelectric properties in both p and n-type doping.

Conclusions

In the present work, a systematic theoretical study on the structural, electronic and thermometric properties of β -AgBiS₂ compound has been carried out via the FP-APW+lo method. The estimated structural properties such as lattice parameters a and c , c/a ratio and internal parameters are in reasonable agreement with the measured ones. From band structure calculations we have found that β -AgBiS₂ is a semiconductor with band gap around 1.23 eV using the TB-mBJ approximation. In addition, the analyzed total and partial DOS reveals a strong hybridization between Ag ' d ' states and S ' p ', Bi ' s ' states suggesting covalent character of Ag-S and Bi-S chemical bonds. Moreover, the thermoelectric properties such as

thermo-power, electrical conductivity, electronic thermal conductivity, power factor and figure of merit are calculated and discussed. We have found that ZT increases with increasing temperature and reached its maximum of about 0.95 and 0.85 at $2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ for p and n-type doping, respectively. As a consequence, we are predicting that β -AgBiS₂ compound has interesting thermoelectric properties in both p and n-type doping and merit further experimental and theoretical investigations.

Acknowledgements

This work has been supported by the Algerian national research projects PRFU (B00L02UN290120180004).

References

- [1] V.P. Zhuze, V.M. Sergeeva, E.L. Shtrun, Soy. Phys. Tech. Phys. 3 (1958) 1925.
- [2] S. Geller, J. H. Wernick: Acta Crystallogr. 12 (1959) 46.
- [3] J. H. Wernick, S. Geller, K.E. Benson, J. Phys. Chem. Solids 7 (1958) 240.
- [4] L. Pan, D. Bérardan, N. Dragoe, J. Am. Chem. Soc. 135 (2013) 4914.
- [5] Baoli Du, Han Li, Jingjing Xu, Xinfeng Tang, Ctirad Uher, Chem. Mater. 22 (2010) 5521.
- [6] S.N. Guin, V. Srihari, K. Biswas, J. Mater. Chem. A3 (2015) 648.
- [7] Hsin-Jay Wu, Pai-Chun Wei, Hao-Yen Cheng, Jie-Ru Deng, Yang-Yuan Chen, Acta Materialia 141 (2017) 217.
- [8] L. Pan, D. Bérardan, N. Dragoe, J. Am. Chem. Soc. 135 (13) (2013) 4914.

- [9] Minmin Zou, Qing Liu, Chao-Feng Wu, Tian-Ran Wei, Qing Tan, Jing-Feng Li, Fei Chen, RSC Adv. 8 (2018) 7055.
- [10] D. T. Morelli, V. Jovovic, J. P. Heremans, Phys. Rev. Lett. 101 (2008) 035901.
- [11] C. Wood, Rep. Prog. Phys. 51 (1988)459
- [12] F.D. Rosi, E. F. Hockings, N. E. Lindenblad, RCA Rev. 22, 82 (1961).
- [13] Jae Ki Lee, Min-Wook Oh, ByungkiRyu, Ji Eun Lee, Bong-Seo Kim, Bok-Ki Min, Sung-Jae Joo, Hee-Woong Lee , Su-Dong Park, Scientific Reports 7 (2017) 4496.
- [14] M. Bernechea, N.C. Miller, G. Xercavins, D. So, A. Stavrinadis, G. Konstantatos, Nat. Photon. 10 (2016) 521.
- [15] S. N. Guin, K. Biswas, Chem. Mater. 25 (2013) 3225.
- [16] B. Pejova, D. Nesheva, Z. Aneva, A. Petrova, J. Phys. Chem. C 115 (2011) 37.
- [17] S.N. Guin, A. Chatterjee, D.S. Negi, R. Datta, K. Biswas, Energy Environ. Sci. 6 (2013), 2603.
- [18] C. Xiao, X. Qin, J. Zhang, R. An, J. Xu, K. Li, B. Cao, J. Yang, B. Ye, Y. Xie, J. Am. Chem. Soc. 134 (44) (2012)18460.
- [19] Pen-Chi Huang, Wei-Chih Yang, Ming-Way Lee, J. Phys. Chem. C 117 (36) (2013) 18308.
- [20] C. Manolikas, J. Spyridelis, Mater. Res. Bull. 12 (1977) 907.
- [21] L. K. Snmanta, S. Chatterjee, Phys. Stat. Sol. B 182 (1994) 85.
- [22] K. A. Sharaf, M. N. Abdel, E. E. S. Naser, Fizika (Zagreb) 23 (1996) 932.

- [23] S. A. Aliev, S. S. Raginov, *Neorg. Mater.* 28 (1992) 329.
- [24] S. N. Guin, S. Banerjee, D. Sanyal, S.K. Pati, K. Biswas, *Inorg. Chem.* 55 (2016) 6323.
- [25] Francesc Viñes, María Bernechea, Gerasimos Konstantatos, Francesc Illas., *Phys. Rev. B* 94 (2016) 235203.
- [26] K. Schwarz, P. Blaha, G. K. H. Madsen, *Comput. Phys. Commun.* 147 (2002) 71.
- [27] Z. Wu, R. E. Cohen, *Phys. Rev. B* 73 (2006) 235116.
- [28] F. Tran and P. Blaha, *Phys. Rev. Lett.* 102 (2009) 226401
- [29] D. J. Singh, *Phys. Rev. B* 82, (2010) 205102.
- [30] D. Koller, F. Tran, and P. Blaha, *Phys. Rev. B* 83 (2011) 195134.
- [31] P. Bayliss, *Amer. Mineral.* 76 (1991) 257.
- [32] F. D. Murnaghan, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 30 (1944) 5390.
- [33] I. I. Golovach, N. I. Dovgoshei, V. Y. Slivka, L.M. Suslikov, M. I. Golovei, A.V. Bogdanova, *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Fiz.* 3, (1976) 39
- [34] L. Zhang , D. J. Singh, *Phys. Rev. B* 80, (2009) 075117.
- [35] K. H. G. Madsen, David J. Singh, *Computer Physics Communications*, 175(2006) 67.
- [36] C. Jeong, R. Kim, M. Luisier, S. Datta, and M. Lundstrom, *J. of Appl. Phys.*, 107, 2010.
- [37] Xufeng Wang, Jesse Maassen, Mark Lundstrom, October 13, 2017, <https://arxiv.org/abs/1710.03711>.
- [38] S. K. Mishra, S. Satpathy, O. Jepsen, *J. Phys. Condens. Matter* 9 (1997) 461.

Table captions

Table1: Calculated lattice parameters a and c (Å), c/a ratio, internal parameters (z_{Ag} , z_{Bi1} , z_{S1} , z_{S2} , z_{S3}), bulk modulus B (GPa) and its derivative B' using the WC-GGA approximation.

Paramètres	$a=b$	c	c/a	B	B'
This work	3.981	18.773	4.715	81.79	4.83
Experiment ^{a, b}	4.0662	18.958	4.662	-	-
Position	Z_{S1}	Z_{Bi1}	Z_{S2}	Z_{Ag}	Z_{S3}
This work	0.084	0.334	0.582	0.832	0.250
Experiment ^a	0.094	0.337	0.574	0.828	0.247

^aRef. [31], ^b Ref. [33]

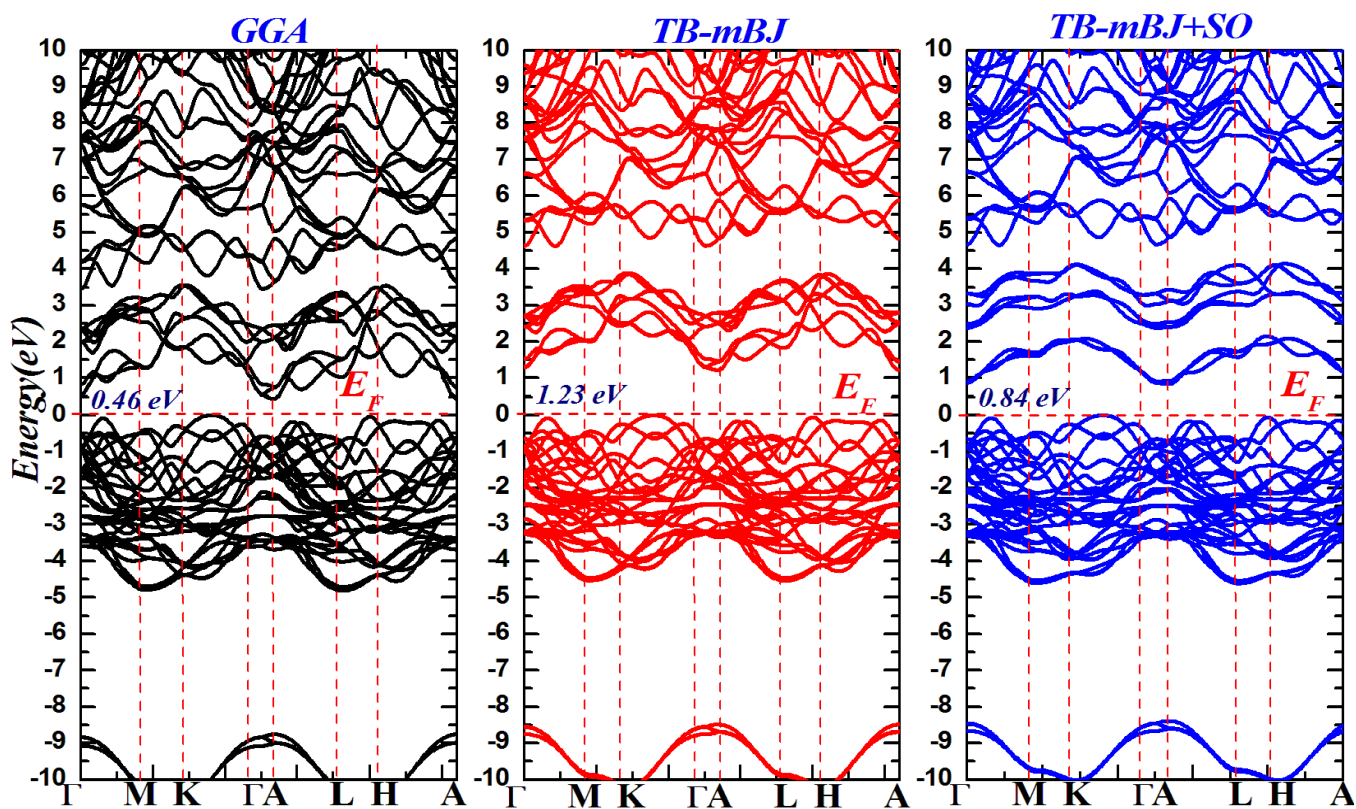


Figure 1: The band structures of β -AgBiS₂ compound with GGA-WC, TB-mBJ and TB-mBJ+SO approximations.

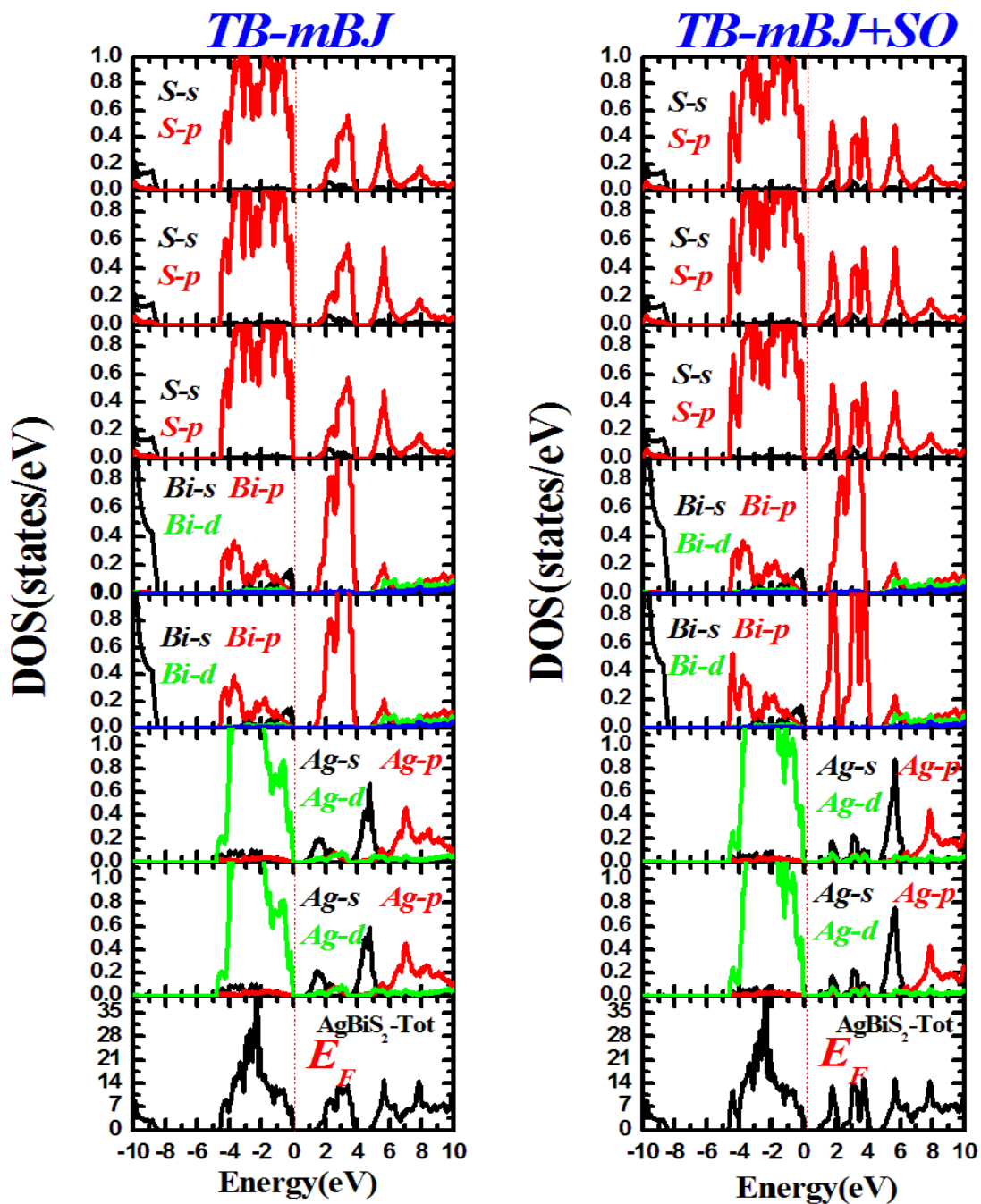


Figure 2: The total and partial projected densities of states (TDOS and PDOS) of β -AgBiS₂ compound within TB-mBJ and TB-mBJ+SO approximations.

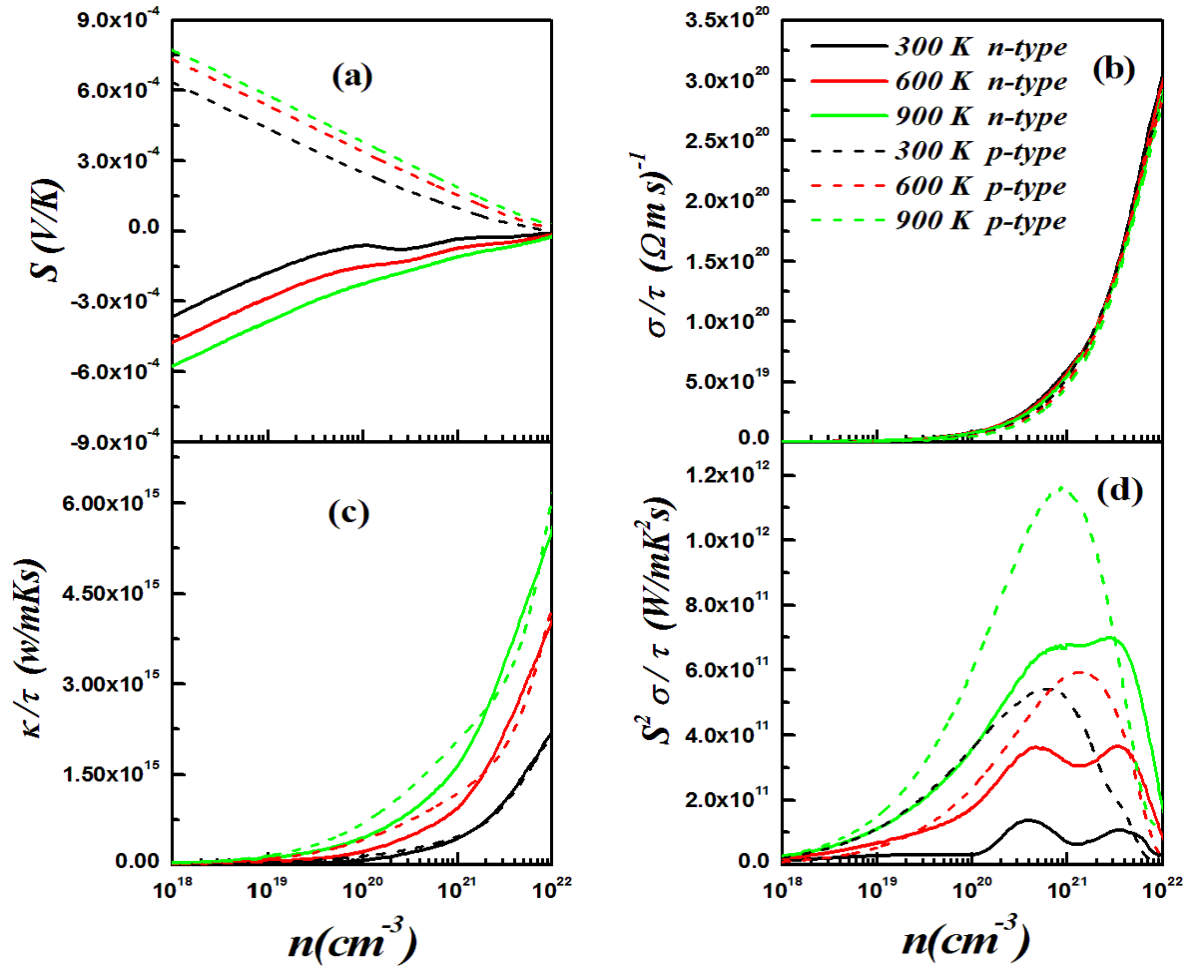


Figure 3: The estimated Seebeck coefficient, electrical conductivity scaled by relaxation time, electronic conductivity scaled by relaxation time and power factor versus charge carrier concentration for $T = 300, 600$ and 900 K via the TB-mBJ approach.

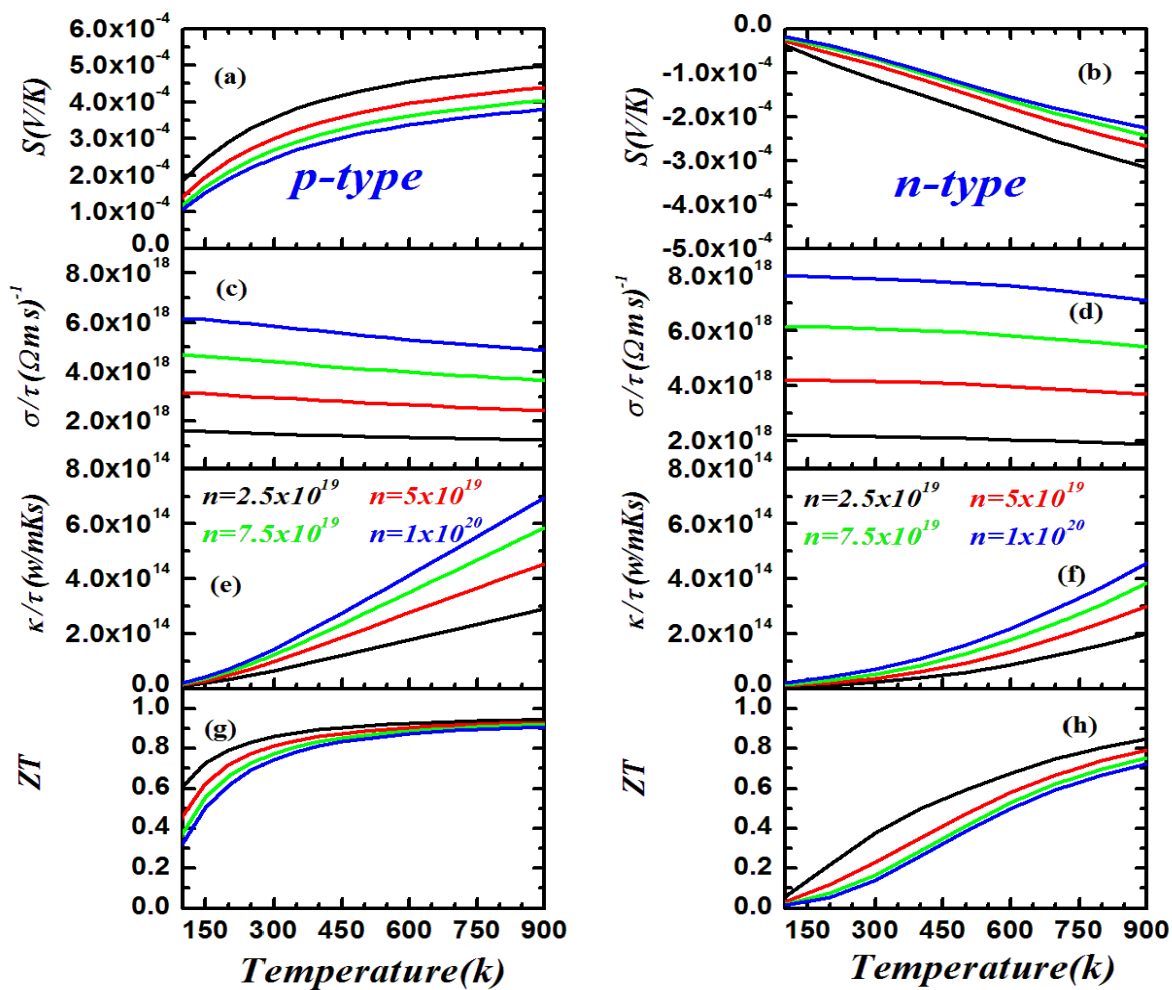


Figure 4: The calculated temperature dependences of the Seebeck coefficient, electrical conductivity, electronic thermal conductivity and ZT at selected carrier concentrations for β -

AgBiS_2 .

Improvement of electronic and thermoelectric properties of the metallic LaS by sodium substitution: From first-principles calculations

D. E. Si Mohammed, T. Seddik, M. Batouche, O. Merabiha, and A. Zanoun

Citation: *Journal of Applied Physics* **123**, 095106 (2018); doi: 10.1063/1.5011466

View online: <https://doi.org/10.1063/1.5011466>

View Table of Contents: <http://aip.scitation.org/toc/jap/123/9>

Published by the *American Institute of Physics*



SciLight

Sharp, quick summaries **illuminating**
the latest physics research

Sign up for **FREE!**

AIP
Publishing

Improvement of electronic and thermoelectric properties of the metallic LaS by sodium substitution: From first-principles calculations

D. E. Si Mohammed,¹ T. Seddik,^{1,a)} M. Batouche,^{1,2} O. Merabiha,¹ and A. Zanoun³

¹Laboratoire de Physique Quantique et de Modélisation Mathématique, Université de Mascara, Mascara 29000, Algeria

²Laboratoire de Chimie Physique des Macromolécules et Interfaces Biologiques, Université de Mascara, Mascara, Algeria

³Applied Biomechanics and Biomaterials Laboratory, National Polytechnic School of Oran, Oran 31000, Algeria

(Received 1 November 2017; accepted 17 February 2018; published online 2 March 2018)

In this manuscript, the structural, electronic, and thermoelectric properties of Na doped binary LaS have been studied by means of the full-potential augmented plane wave plus local orbital's method. The Wu-Cohen generalized gradient and the Tran-Blaha modified Becke-Johnson (TB-mBJ) approximations have been employed to describe the exchange-correlation potential. Examining the composition effect on the electronic properties, we point out that LaS compound and Na_{0.25}La_{0.75}S alloy have a metallic behavior. On the other hand, both Na_{0.5}La_{0.5}S and Na_{0.75}La_{0.25}S alloys show a semiconductor behavior with direct bandgap equal to 1.26 and 2.8 eV, using the TB-mBJ approximation, respectively. Moreover, the thermoelectric properties of LaS are enhanced, especially for 50% and 75% of Na concentration. Consequently, the estimated ZT value of about 0.75 at room temperature proves that Na doped metal LaS makes it a promising candidate for thermoelectric applications. *Published by AIP Publishing.* <https://doi.org/10.1063/1.5011466>

I. INTRODUCTION

Nowadays, the development of new materials desired for diverse applications such as spontaneity, optoelectronic, thermo-electric, photo-catalyst, etc., has become a primary target for several scientific research and thus several methods are developed. Among them, doping material is one of the efficient processes which can improve their properties such as ferromagnetic, metal-insulator transition, and so on. From this background, we endeavor to study the electronic and thermoelectric properties of the binary LaS doped with the alkali metal “sodium, Na.” This LaS compound crystallizes in the NaCl-type structure and shows the phase transition from NaCl (B1) structure to the CsCl (B2) structure.^{1,2} Moreover, the LaS material is found to be a superconductor with transition temperature T_C in the range of 0.8–1.5 K (Ref. 3) and shows paramagnetic ground state from the magnetic susceptibility measurements.⁴ Both experimental and theoretical investigations point out that the LaS compound has low electrical resistivity, metallic character, and high melting temperature.^{5–10} Besides, the LaS compound is considered to be an excellent material for cold electron emitter devices.^{11,12}

Till date, much work on structural, electronic, and dynamical properties was achieved; however, neither detailed experimental measurements nor theoretical investigations regarding the Na doped LaS compound are reported yet. Therefore, in order to know how the substitutions of the alkali metal element (Na) in the La site can improve the properties of LaS material and make it a new candidate for other applications, we have embarked to calculate the electronic and thermoelectric properties of Na doped LaS, using

the full potential augmented plane wave plus local orbital's (FP-APW + lo) method.

This manuscript can be divided into four parts: in Sec. II, a brief review of the computational method has been given. In Sec. III, the results and discussion are shown for the structural, electronic, and thermoelectric properties of Na_xLa_{1-x}S alloys. In Sec. IV, the main conclusions have been summarized.

II. METHOD OF CALCULATION

In this paper, the structural, electronic, and thermoelectric properties of Na_xLa_{1-x}S were calculated by using the full-potential augmented plane wave plus local orbital's (FP-APW + lo) method¹³ within the framework of the density functional theory (DFT)¹⁴ implemented in the Wien2k package,¹⁵ where the exchange correlation energy potential was treated through the Wu and Chon generalized gradient approximation (WC-GGA).¹⁶ On the other hand, to estimate the electronic properties, the recently developed modification by Tran and Blaha (TB) of the Becke and Johnson (mBJ) exchange potential (TB-mBJ)¹⁷ is utilized. The maximal l value for the wave function expansion inside the atomic spheres was confined to $l_{max} = 10$. The plane wave cutoff of $K_{max} = 8.0/R_{MT}$ (R_{MT} is the smallest muffin-tin radius in the unit cell) was selected for the expansion of the wave functions in the interstitial region, while the charge density was Fourier expanded to $G_{max} = 12$ (Ryd)^{1/2}. We selected R_{MT} values of 2.5, 2, and 2.3 atomic units for La, Na, and S, respectively. Meshes of 63 special k-points for binary compounds and 84 special k-points for alloys were used in the irreducible edge of the Brillouin zone for the total energy calculation. Furthermore, the thermoelectric properties of these materials were investigated via the BoltzTrap code¹⁸

^{a)} Author to whom correspondence should be addressed: sedik_t@yahoo.fr

by taking the Fermi energy as the chemical potential at zero temperature. In order to study the electronic and thermoelectric properties of Na doped LaS, we have substituted the Na atoms at the La site starting with the parent LaS ($1 \times 1 \times 1$) supercell to get a series with the general formula $\text{Na}_x\text{La}_{1-x}\text{S}$, with ($x=0, 0.25, 0.50$, and 0.75). We note here that for $x=0.25$ and 0.75 , the obtained unit cell periodic structure belongs to space groups $Pm\bar{3}m$; conversely, the $Pm\bar{3}m$ space group appeared in the case of $x=0.50$, and for all concentrations, each structure has a cubic lattice with eight atoms per unit cell (Fig. 1).

III. RESULTS AND DISCUSSION

A. Structural properties

In order to obtain the ground state lattice constant and bulk modulus of the binary LaS with $Fm\bar{3}m$ space group and $\text{Na}_{0.25}\text{La}_{0.75}\text{S}$, $\text{Na}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{S}$, and $\text{Na}_{0.75}\text{La}_{0.25}\text{S}$ alloys under study, the structural optimization was performed by minimizing the total energy as a function of the unit cell volume. The obtained total energies with respect to the volumes are adjusted using the Murnaghan equation¹⁹ in order to determine the equilibrium volume V_0 of the unit cell, lattice constants a , the bulk module B , and its first derivative B' . The deduced structural parameters are presented in Table I, accompanied by some experimental and theoretical data for comparison. From this table, we observed that our predicted equilibrium lattice parameters, as well as bulk modulus and

its pressure derivative, are in good agreement with the existing experimental and theoretical values.^{2,7,10,11,20–23} Nevertheless, in the case of the $\text{Na}_{0.25}\text{La}_{0.75}\text{S}$, $\text{Na}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{S}$, and $\text{Na}_{0.75}\text{La}_{0.25}\text{S}$ alloys, a direct comparison of our estimated value is not feasible because no experimental data are available. We note here that reduction in the lattice parameter with the increase in the Na concentration is the reason for the atomic radius of the Na atom, which is smaller than that of the La atom.

B. Electronic properties

In order to determine the electronic properties of the binary LaS compound as well as $\text{Na}_{0.25}\text{La}_{0.75}\text{S}$, $\text{Na}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{S}$, and $\text{Na}_{0.75}\text{La}_{0.25}\text{S}$ alloys, we first calculate the energy band structures via GGA approximation for some high-symmetry directions in the Brillouin zone in Fig. 2. From these figures, we can easily notice that the conduction band crosses over the Fermi level towards the valence band in the X and K directions for the LaS compound and in the Γ and X directions for the $\text{Na}_{0.25}\text{La}_{0.75}\text{S}$ compound, resulting in metallic character of these materials using GGA approximation. Besides, an indirect pseudo-gap ($\Gamma - X$) of about 1.26 eV is observed for the pure LaS; however, this pseudo-gap is changed from indirect ($\Gamma - X$) to direct pseudo-gap ($\Gamma - \Gamma$) of about 1.22 eV when LaS is doped with 25% of Na atom. In the cases of $\text{Na}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{S}$ and $\text{Na}_{0.75}\text{La}_{0.25}\text{S}$ alloys, we remarked the non-overlapping between the valence and conduction bands; besides, an energy gap is obviously observed

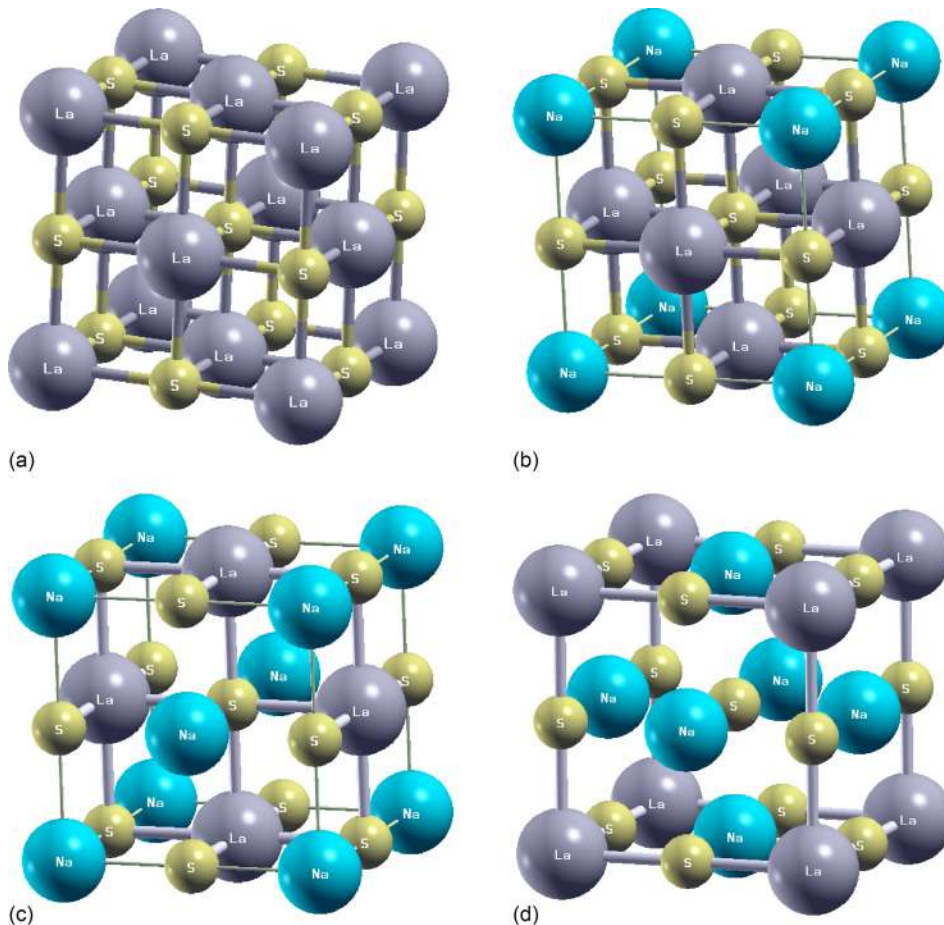


FIG. 1. The unit cell structures of $\text{Na}_x\text{La}_{1-x}\text{S}$ with different compositions: (a) $x=0.00$, $Fm\bar{3}m$, (b) $x=0.25$ $Pm\bar{3}m$, (c) $x=0.50$, $Pm\bar{3}m$, (d) $x=0.75$, $Fm\bar{3}m$.

TABLE I. The calculated lattice constants a (\AA), bulk modulus B , and its first pressure derivative B' .

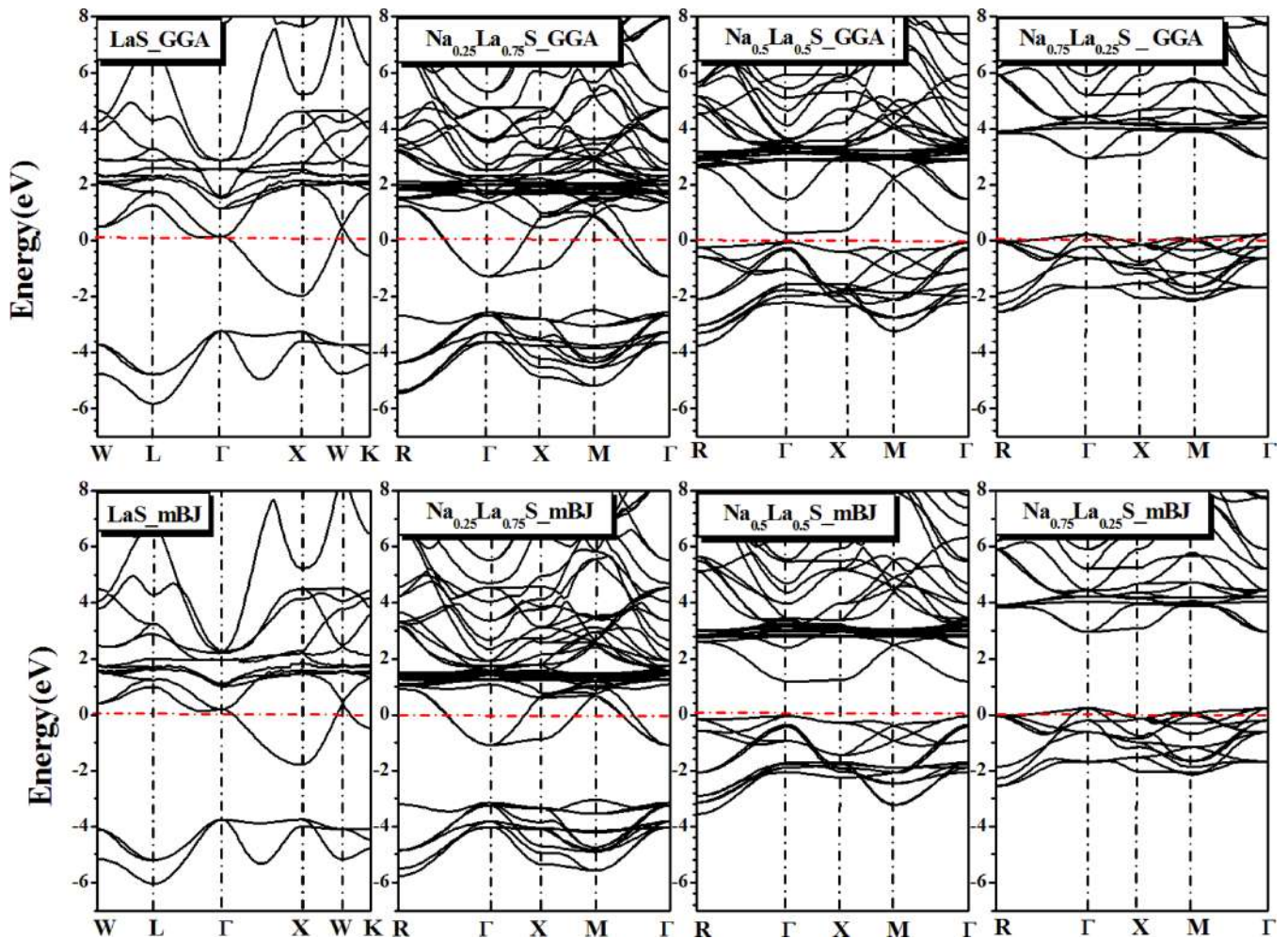
Compo. x	Lattice constant a (\AA)								B (GPa)			B'						
	Present	Exp.						Theory	Present	Others	Present	Others						
0	5.81	5.842, ⁷	5.852, ²	5.857, ²²	5.86, ²³	5.863 ²⁰	5.812, ²¹	5.873, ²	5.773, ¹¹	5.868 ¹⁰	89.07	80.6, ¹⁰	87.8, ²	97.8, ¹¹	89 ²	4.1	4.18, ¹⁰	3.95, ²
0.25	5.79	79.01	5.1			
0.50	5.77	63.68	4.6			
0.75	5.72	47.77	5.4			

to exist between the maximum valence band (MaVB) and the minimum conduction band (MiCB) at the Γ point. As a result, both $\text{Na}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{S}$ and $\text{Na}_{0.75}\text{La}_{0.25}\text{S}$ alloys are semi-conductors with a direct bandgap ($\Gamma_V-\Gamma_C$) of about 0.38 eV, 2.74 eV, respectively, using GGA approximation.

In fact, the GGA approach does not precisely describe the exchange-correlation energy and its charge derivative, which causes quantitative underestimation of the bandgaps compared to experiment. Therefore, the TB-mBJ approach is employed which allows an excellent description of the bandgaps and leads to an experimental agreement that is comparable to the calculations from a hybrid functional.¹⁷ Thus, using the TB-mBJ approach, the energy bandgap is enhanced to be close to 1.26 eV and 2.8 eV for $\text{Na}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{S}$

and $\text{Na}_{0.75}\text{La}_{0.25}\text{S}$ alloys, respectively. On the other hand, there is no change in the case of other alloys and they are still metallic except the values of the pseudo-gaps which are 1.96 eV and 1.98 eV for LaS and $\text{Na}_{0.25}\text{La}_{0.75}\text{S}$ compounds, respectively. Following our results of band structures, we point out here that when the Na atom concentration is increased, the Fermi level moves from its position in the conduction band of pure LaS to the valence band of $\text{Na}_{0.75}\text{La}_{0.25}\text{S}$ alloy.

To reach a basic understanding of the electronic structure, the total and partial densities of states (TDOS and PDOS) of LaS, $\text{Na}_{0.25}\text{La}_{0.75}\text{S}$, $\text{Na}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{S}$, and $\text{Na}_{0.75}\text{La}_{0.25}\text{S}$ are calculated via TB-mBJ scheme and plotted in Fig. 3. From Fig. 3(a), we remarked that the state from -6 eV to

FIG. 2. The band structures of $\text{Na}_x\text{La}_{1-x}\text{S}$ with ($x = 0, 0.25, 0.5,$ and 0.75) within (a)-GGA and (b)-mBJ approximations.

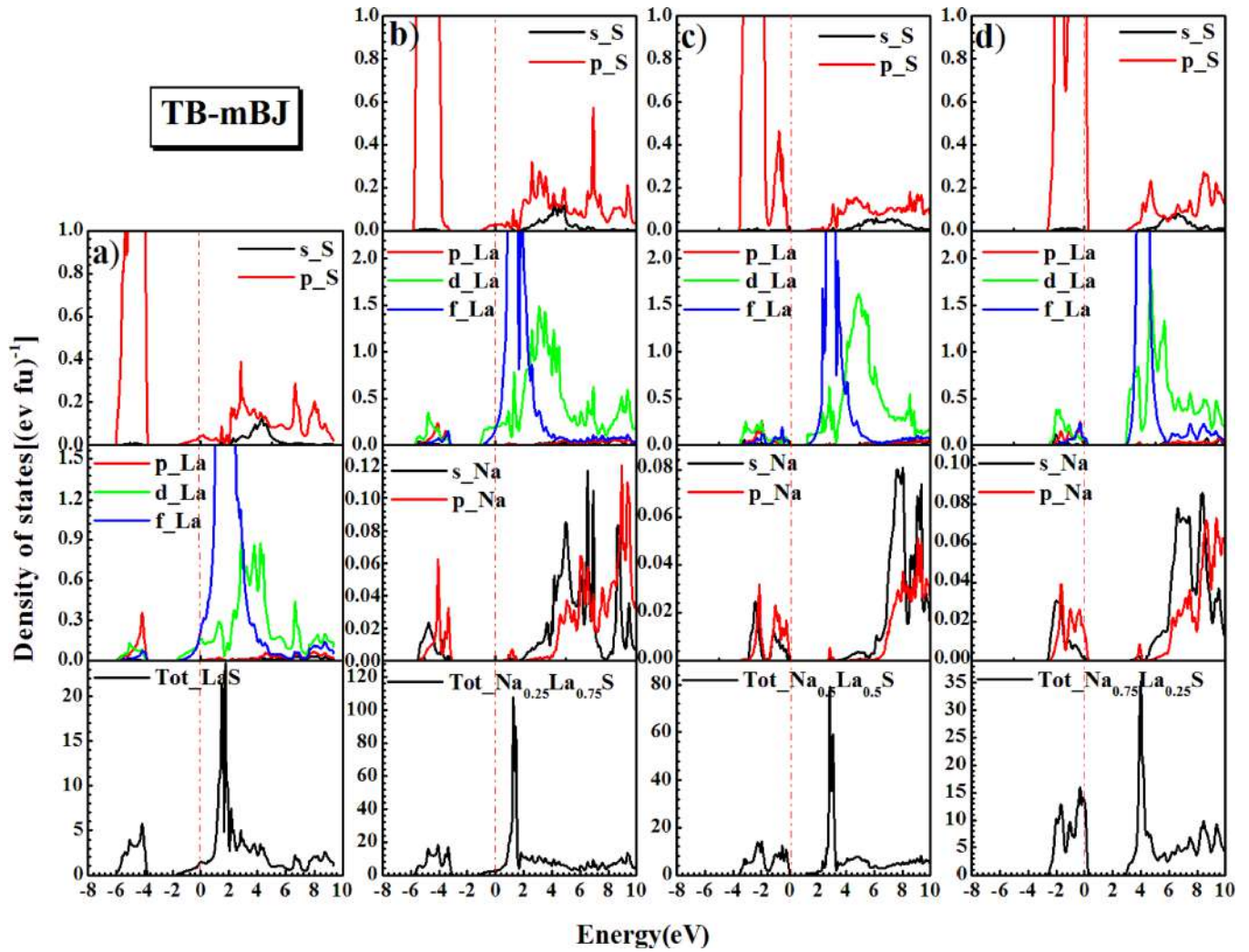


FIG. 3. The total and partial projected densities of states (TDOS and PDOS) of $\text{Na}_x\text{La}_{1-x}\text{S}$ with ($x = 0, 0.25, 0.5,$ and 0.75) within TB-mBJ approximation.

–4 eV in the valence band of the LaS compound mostly originates from the filled S “*p*” states with a small contribution of La “*p*” states. This state is separated from the conduction band by a pseudo-gap of about 1.26 eV. Besides, the conduction band essentially comes from the unfilled La “*f*” states mixed with La “*d*” states and S “*p*” states. These states cross the Fermi level and lead to metallic behavior of binary LaS.

Doping LaS compound by 25% of Na atom leads to new states of Na atom in both valence and conduction band. Moreover, due to the difference in the valence states between the La ($5d^1 6s^2$) and Na ($3s^1$) atom, a hole is created in the valence band and 25% of the covalent La-S bond has changed to the ionic Na-S bond. The filled states of Na atom are hybridized with S “*p*” states in the range of about 1.5 eV in the valence band, whereas this weak hybridization does not influence the electronic structure except the little change in the value of the pseudo-gap which is about 1.98 eV. Consequently, the $\text{Na}_{0.25}\text{La}_{0.75}\text{S}$ (NaLa_3S_4) alloy has the same metallic behavior as the pure LaS. In addition, this metallic behavior is also the result of the three free electrons in the 5d orbital of the La atoms. This result suggests that 25% of Na substance cannot simply move the Fermi level E_F into the valence band edge.

On the other hand, with the increase of the amount of Na concentration, about 50% the electronic ground state of the pure LaS is much affected, the valence band appears near from the Fermi level, and the unfilled La/S states are pushed up strongly towards higher energy in the conduction band. These states which moved from their position in pure LaS play the main role in the formation of a new bandgap as seen in Fig. 3(c). Hence, we point out here the semiconductor behavior of $\text{Na}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{S}$ alloy with an energy bandgap of about 1.26 eV. Furthermore, with 75% of Na concentration, the filled La “*p, d, f*” states and S “*p*” states are hybridized with the filled Na “*s, p*” states in the valence band, and more holes are introduced into the doped system. Moreover the unfilled La/S states are pushed up towards higher energy in the conduction band and consequently the energy bandgap is increased to be about 2.75 eV, showing the semiconductor behavior of $\text{Na}_{0.75}\text{La}_{0.25}\text{S}$ alloy.

C. Thermoelectric properties

Now, based on the calculated band structure with GGA-TB-mBJ approach, we spotlight on the thermoelectric properties of $\text{Na}_x\text{La}_{1-x}\text{S}$ compounds by using the semi-classical approach of Boltzmann transport theory under the constant

relaxation time approximation via the BoltzTrap code.¹⁸ For that reason, we have increased the k -point to approximately $46 \times 46 \times 46$.

Figure 4(a) illustrates the values of the Seebeck coefficient (S) in a temperature range from 200 K to 1200 K for $\text{Na}_x\text{La}_{1-x}\text{S}$ alloys at different concentration. We remarked that the Seebeck coefficients of $\text{Na}_x\text{La}_{1-x}\text{S}$ decrease with temperature increasing for $x=0$ and 0.25 and has negative values which confirm the n-type conductivity of LaS and $\text{Na}_{0.25}\text{La}_{0.75}\text{S}$ alloys; on the contrary for $x=0.5$ and 0.75, we point out that as the temperature is enhanced, the Seebeck coefficient (S) augments and has positive values. We noticed here that the variation of the Seebeck coefficient with Na concentration is due to the Fermi level, moving from the conduction band to the valence band (see Fig. 2). Consequently, in the case of both LaS and $\text{Na}_{0.25}\text{La}_{0.75}\text{S}$ alloys, the value of the Seebeck coefficient is as low as usual metals²⁴ and the majority charge carriers are electrons since only the conduction band crosses over the Fermi level (Fig. 2). Moreover, this shift of the Fermi level into the edge of the valence band might be responsible for the transition from n-type to p-type conductivity. On the other hand, the highest S value was indeed found to be 2.48×10^{-4} V/K at 200 K,

which corresponds to the value of S for $\text{Na}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{S}$ alloy. This is primarily due to the fact that the number of the excited electrons and holes is equal in the case of $\text{Na}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{S}$ alloy. Figure 4(b) shows the plot of the electrical conductivity σ versus temperature, which determines the free charge flow rate. We clearly observed that for $x=0$ and 0.25, the behavior of the electrical conductivity is that of metal materials, while for $x=0.5$ and 0.75, σ has semiconductor behavior. At ambient temperature, the electrical conductivity of the $\text{Na}_x\text{La}_{1-x}\text{S}$ alloy is about 6.27×10^{20} (Ωms)⁻¹, 3.53×10^{20} (Ωms)⁻¹, 3.85×10^{18} (Ωms)⁻¹, and 7.20×10^{19} (Ωms)⁻¹ for $x=0, 0.25, 0.5,$ and 0.75 , respectively. We note here that at a constant temperature σ decreases with increasing Na concentration and reaches its minimum for $x=0.5$ and then increases for $x=0.75$. This trend can be interpreted by the difference in density of states around the Fermi energy (Fig. 3), and the increase of the number of hole carriers resulting from the ionic Na-S bond.

We notice here that according to the approximate expressions of S and σ , S is proportional to T , and σ is not concerned with T , but both quantities depend on the DOS (or transport distribution function). For a fixed carrier concentration, when T increases, the chemical potential μ shifts toward

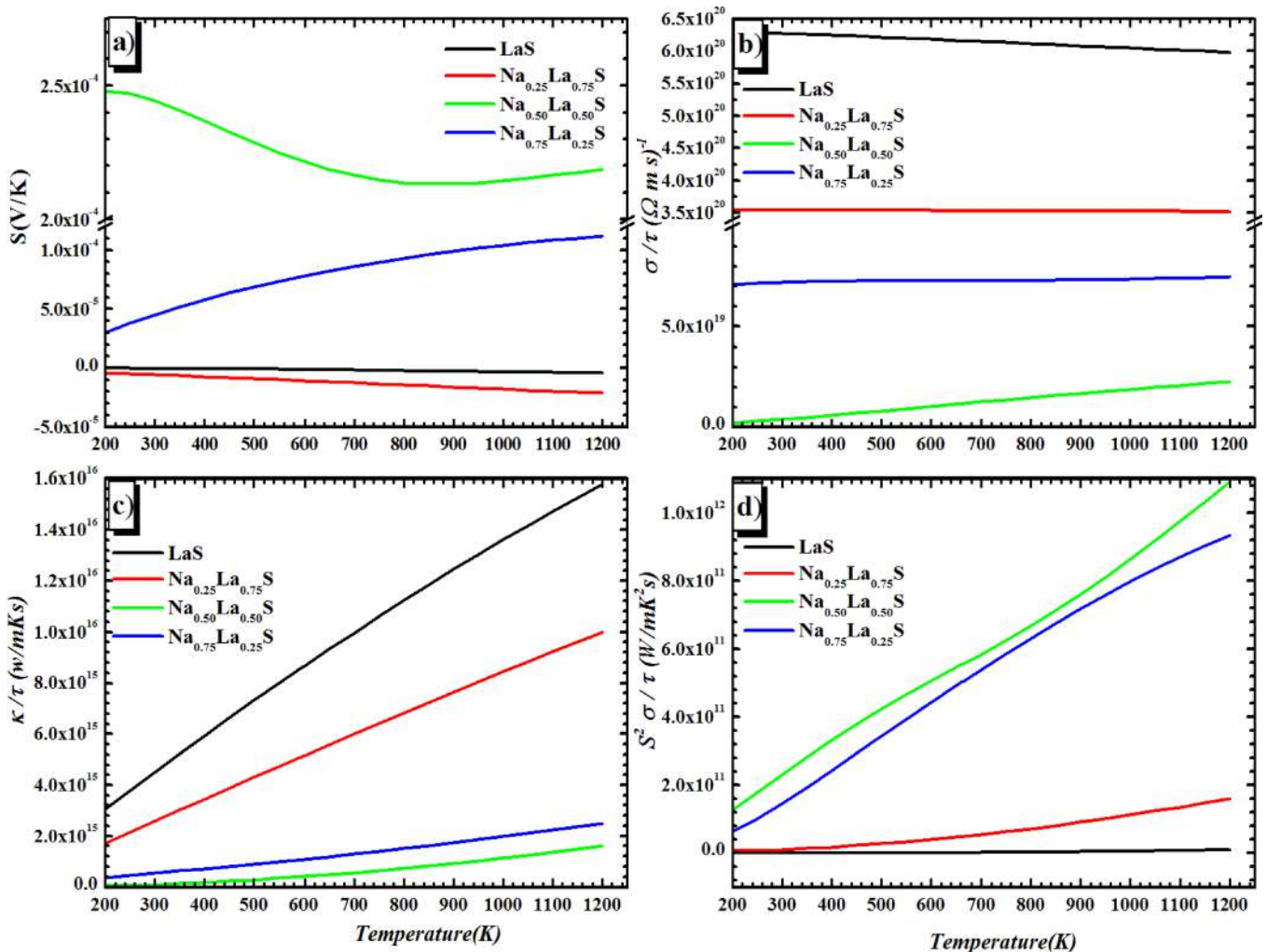


FIG. 4. The thermoelectric properties for $\text{Na}_x\text{La}_{1-x}\text{S}$ with ($x=0, 0.25, 0.5,$ and 0.75) as functions of temperature using the TB-mBJ potential functional: (a) Seebeck coefficient, (b) electrical conductivity, (c) thermal conductivity, and (d) power factor.

the bandgap, i.e., moves near the band edge or into the gap. For $x = 0, 0.25$, and 0.75 , when T increases, the Fermi levels are still within the conduction bands and valence bands, respectively, and the DOSs in the Fermi windows ($\partial f/\partial \epsilon$) do not change significantly. Therefore, the S values increase with T , but the σ values are almost invariant except for the case of $x = 0$ in which the σ decreases with T slightly. As for $x = 0.5$, it is an intrinsic semiconductor. When T increases, the Fermi level shifts into the bandgap, so the S decreases, because the DOS in the valence band within the Fermi window reduces sharply, while the DOS in the conduction band gets into the Fermi window, which cancels the increase in T for S , but strengthens the contribution from the electrons to σ . When T increases further, though the DOS in the Fermi window comes mainly from the conduction band, the S begins to increase due to the contribution from T , but σ increases all the time.

Figure 4(c) shows the variations of the electronic thermal conductivity κ_e of the $\text{Na}_x\text{La}_{1-x}\text{S}$ alloys as a function of temperature. We notice here that as the temperature is enhanced, the electronic thermal conductivity augments for all alloys. Moreover, at constant temperature, the pure LaS compound has the highest value of κ_e ; however, this value turns out to be lower for 50% of Na concentration. At ambient temperature, the electronic thermal conductivity of $\text{Na}_x\text{La}_{1-x}\text{S}$ alloys is about 4.5×10^{15} w/mK s, 2.58×10^{15} w/mK s, 9.07×10^{13} w/mK s, and 5.46×10^{14} w/mK s for $x = 0, 0.25, 0.5$, and 0.75 , respectively, which demonstrates that the pure LaS compound is a good thermal conductor with respect to the other compounds.

Figure 4(d) represents the plots of the power factor $PF = S^2\sigma$ of the $\text{Na}_x\text{La}_{1-x}\text{S}$ alloy as a function of temperature. One can see that the increase in temperature produces a gradual improvement in the power factor for all alloys to reach their maximum values at 1200 K. Moreover, in the case of $x = 0.5$, the curve of PF is larger than those of the other alloys' curves at the same T . This trend is ascribed to the high value of Seebeck coefficients for $\text{Na}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{S}$ alloy [Fig. 4(a)] even if its electrical conductivity is lowest [Fig. 4(b)].

Exploiting the estimated PF and κ_e , we have predicted the dimensionless electronic figure of merit ZT as a function of doped concentration Fig. 5. Following this figure, we remarked that at ambient temperature the maximum value of ZT is about 0.75 achieved for 50% of Na substitution. However, the best value of ZT , which is about 0.8, is reached at 1200 K for the same concentration of Na. Of course, the ZT values estimated here are relative, due to the fact that the lattice thermal conductivity was not taken into account in the calculation of ZT ; however, comparing these values with the ZT values (0.85–1.2) of the prominent thermoelectric materials such as Bi_2Te_3 , PbTe , and Bi_2Se_3 ,²⁵ the $\text{Na}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{S}$ alloy shows comparable figures of merit.

IV. CONCLUSION

Detailed calculations were performed using the FP-APW + lo approach to investigate the structural, electronic, and thermoelectric properties of LaS doped with sodium Na. Doping the metal LaS through substituting lanthanum atoms

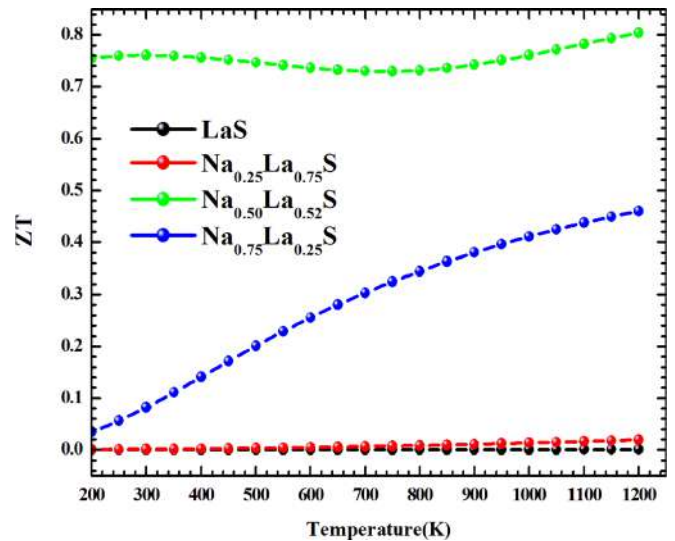


FIG. 5. Temperature dependence of figure of merit ZT of $\text{Na}_x\text{La}_{1-x}\text{S}$ with ($x = 0, 0.25, 0.5$, and 0.75).

with Na improves the electronic properties and shows metal-semiconductors transition for 50% Na concentration. Besides, we have found that $\text{Na}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{S}$ compound is a semiconductor with a direct bandgap of about 1.14 eV, which means that the $\text{Na}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{S}$ can absorb the visible light and thus makes it a candidate for solar cell application. Moreover, the thermoelectric properties of LaS are enhanced, especially for 50% and 75% of Na concentration. Consequently, we have remarked that $\text{Na}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{S}$ alloy has the largest Seebeck coefficient, which leads to higher power factor even if its electrical conductivity is lowest. Furthermore, the estimated ZT value proves that Na doped LaS makes it a promising candidate for thermoelectric applications.

¹T. Le Bihan, A. Bombardi, M. Idiri, S. Heathman, and A. Lindbaum, *J. Phys.: Condens. Matter* **14**, 10595 (2002).

²G. Vaitheeswaran, V. Kanchana, S. Heathman, M. Idiri, T. L. Bihan, A. Svane, A. Delin, and B. Johansson, *Phys. Rev. B* **75**, 184108 (2007).

³E. Bucher, K. Andres, F. J. Disalvo, J. P. Maita, A. C. Gossard, A. S. Cooper, and G. W. Hull, *Phys. Rev. B* **11**, 500 (1975).

⁴V. E. Adamyan, N. P. Bodrova, E. V. Goncharva, and G. M. Loginov, *Sov. Phys. Solid State* **12**, 2239 (1971).

⁵A. Jayarman, P. D. Dernier, and L. D. Longinotti, *High Temp. High Pressures* **7**, 1–26 (1975).

⁶J. M. Leger, P. Aimonino, J. Loriers, P. Dordor, and B. Coqblin, *Phys. Lett.* **80A**, 325 (1980).

⁷G. Vaitheeswaran, V. Kanchana, and M. Rajagopalan, *J. Phys. Chem. Solids* **64**, 15–26 (2003).

⁸M. Nakayama, N. Kimura, H. Aoki, A. Ochiai, C. Terakura, T. Terashima, and S. Uji, *Phys. Rev. B* **70**, 054421 (2004).

⁹S. Fairchild, J. Jones, M. Cahay, K. Garre, P. Draviam, X. Wu, P. Boolchand, and D. J. Lockwood, *J. Vac. Sci. Technol. B* **23**, 318 (2005).

¹⁰F. Soyalp, *Comput. Mater. Sci.* **43**, 313–318 (2008).

¹¹O. Eriksson, J. Wills, P. Mumford, M. Cahay, and W. Friz, *Phys. Rev. B* **57**, 4067 (1998).

¹²O. Eriksson, M. Cahey, and J. M. Wills, *Phys. Rev. B* **65**, 033304 (2001).

¹³G. K. H. Madsen, P. Blaha, K. Schwarz, E. Sjöstedt, and L. Nordström, *Phys. Rev. B* **64**, 195134 (2001).

¹⁴P. Hohenberg and W. Kohn, *Phys. Rev.* **136**, B864 (1964).

¹⁵P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka, and J. Luitz, *WIEN2k, An Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties* (Vienna University of Technology, Austria, 2001).

- ¹⁶Z. Wu and R. E. Cohen, *Phys. Rev. B* **73**, 235116 (2006).
- ¹⁷F. Tran and P. Blaha, *Phys. Rev. Lett.* **102**, 226401 (2009).
- ¹⁸G. K. H. Madsen and D. Singh, *J. Comput. Phys. Commun.* **175**, 67–71 (2006).
- ¹⁹F. D. Murnaghan, *Proc. Natl. Acad. Sci.* **30**, 244 (1944).
- ²⁰M. Cahay, K. Garre, X. Wu, D. Poitras, and D. J. Lockwood, *J. Appl. Phys.* **99**, 123502 (2006).
- ²¹Z. W. Lu, D. J. Singh, and H. Krakauer, *Phys. Rev. B* **37**, 10045–10049 (1988).
- ²²Y. Modukuru, J. Thachery, H. Tang, A. Malhotra, M. Cahay, and M. Boolchand, *J. Vac. Sci. Technol. B* **19**, 1958 (2001).
- ²³M. M. Steiner, H. Eschrig, and R. Monnier, *Phys. Rev. B* **45**, 7183 (1992).
- ²⁴F. J. Blatt, P. A. Schroeder, C. L. Foiles, and D. Greig, *Thermoelectric Power of Metals* (Plenum, 1976).
- ²⁵D. Y. Chung, T. Hogan, J. Schindler, L. Iordarridis, P. Brazis, C. R. Kannewurf, C. Baoxing, and C. Uher, in *Proceedings of the XVIICT*, 5–8 May 1997.

Electronic, Optical and Elastic Properties of $\text{Cu}_2\text{CdGeSe}_4$: A First-Principles Study

TUAN V. VU,^{1,2,11} A.A. LAVRENTYEV,^{3,12} B.V. GABRELIAN,^{4,13}
KHANG D. PHAM,^{1,2,14} CHUONG V. NGUYEN,^{5,15} KHANH C. TRAN,⁶
HAI L. LUONG,⁷ M. BATOCHE,⁸ O.V. PARASYUK,⁹
and O.Y. KHYZHUN^{10,16}

1.—Division of Computational Physics, Institute for Computational Science, Ton Duc Thang University, Ho Chi Minh City, Vietnam. 2.—Faculty of Electrical & Electronics Engineering, Ton Duc Thang University, Ho Chi Minh City, Vietnam. 3.—Department of Electrical Engineering and Electronics, Don State Technical University, 1 Gagarin Square, Rostov-on-Don, Russian Federation 344010. 4.—Department of Computational Technique and Automated System Software, Don State Technical University, 1 Gagarin Square, Rostov-on-Don, Russian Federation 344010. 5.—Department of Materials Science and Engineering, Le Quy Don Technical University, Hanoi 100000, Vietnam. 6.—Faculty of Materials Science and Technology, University of Science, Vietnam National University Ho Chi Minh City, 227 Nguyen Van Cu, District 5, Ho Chi Minh City, Vietnam. 7.—Department of Physics, Ho Chi Minh City University of Education, Ho Chi Minh City, Vietnam. 8.—Laboratoire de Physique Quantique et de Modélisation Mathématique, Université de Mascara, 29000 Mascara, Algeria. 9.—Department of Inorganic and Physical Chemistry, Lesya Ukrainka Eastern European National University, 13 Voli Avenue, Lutsk 43025, Ukraine. 10.—Frantsevych Institute for Problems of Materials Science, National Academy of Sciences of Ukraine, 3 Krzhyzhanivsky Street, Kiev 03142, Ukraine. 11.—e-mail: vuvantuan@tdtu.edu.vn. 12.—e-mail: alavrentyev@dstu.edu.ru. 13.—e-mail: boris.gabrelian@gmail.com. 14.—e-mail: phamdinhkhang@tdtu.edu.vn. 15.—e-mail: chuongnguyen11@gmail.com. 16.—e-mail: khyzhun@ipms.kiev.ua

Using the augmented plane wave + local orbitals method with different approximation functionals, we investigate systematically the electronic, optical and elastic properties of stannite-type $\text{Cu}_2\text{CdGeSe}_4$. Among different approximation functionals, the modified Becke–Johnson (mBJ) potential with Hubbard-corrected parameter U (mBJ + U) gives the most reliable results on the electronic properties of $\text{Cu}_2\text{CdGeSe}_4$ in comparison with the experimental data. Elastic modulus, elastic constants and the Poisson's ratio of $\text{Cu}_2\text{CdGeSe}_4$ were calculated using the Elastic software package. Optical properties such as wide spectrum of absorbed photon energy, namely 1.3–27.2 eV, high absorption coefficient (above 10^4 cm^{-1}) and optical anisotropy suggest the application of $\text{Cu}_2\text{CdGeSe}_4$ in solar cells.

Key words: Optical materials, *ab initio* calculations, electronic structure, optical properties, elastic properties

INTRODUCTION

Recently, the chalcogenide compounds of $\text{Cu}_2\text{-B}^{\text{II}}\text{-C}^{\text{IV}}\text{-X}_4$ (where $\text{B}^{\text{II}} = \text{Mn, Fe, Co, Ni, Zn, Cd, Hg}$; $\text{C}^{\text{IV}} = \text{Se, Ge, Sn}$; $\text{X} = \text{S, Se}$) are used widely in many scientific and industrial fields such as photovoltaics,

optoelectronics, nonlinear optics, and photocatalysts for water splitting, due to outstanding optical and electrical properties.^{1–6} Two types of the crystal structures of $\text{Cu}_2\text{-B}^{\text{II}}\text{-C}^{\text{IV}}\text{-X}_4$ are known to exist, namely stannite (ST) and wurtzite types, which correspond to the tetragonal and orthorhombic crystal systems.⁴

As a representative of the $\text{Cu}_2\text{-B}^{\text{II}}\text{-C}^{\text{IV}}\text{-X}_4$ group, the chalcogenide compound $\text{Cu}_2\text{CdGeSe}_4$ has attracted great scientific interest. For example,

(Received August 17, 2018; accepted October 30, 2018; published online November 8, 2018)

Gulay et al.⁷ studied the dependence of the crystal structure and phase transformation in $\text{Cu}_2\text{CdGeSe}_4$ upon heat treatment. Accordingly, if a $\text{Cu}_2\text{CdGeSe}_4$ sample is synthesized at 1173 K adopting regular cooling to 673 K at a rate of 15 K/h and quenching in cold water, high-temperature (HT) HT- $\text{Cu}_2\text{CdGeSe}_4$ phase possessing an orthorhombic structure with unit-cell parameters $a = 8.0968$, $b = 6.8929$ and $c = 6.6264$ Å is obtained.⁷ On the other hand, if the sample is cooled to 673 K at a rate of 10 K/h with its further annealing for 250 h, it is possible to obtain low-temperature (LT) LT- $\text{Cu}_2\text{CdGeSe}_4$ phase which has a tetragonal structure with unit-cell parameters $a = 5.7482$, $c = 11.0533$ Å.⁷ Li et al.⁸ studied the electronic and optical properties of $\text{Cu}_2\text{CdGeSe}_4$ in a ST phase using density functional theory (DFT) calculations in the form of generalized gradient approximation (GGA). The authors reveal that the lattice constants are in good agreement with experimental data. However, the band gap value obtained using the GGA functional is equal to 0.017 eV which underestimates the experimental value of 1.27 eV.⁹ Brik et al.¹⁰ studied the electronic and optical properties of $\text{Cu}_2\text{CdGeSe}_4$ based on DFT calculations using GGA and local density approximation (LDA) functionals. The use of these functionals yields inaccurate calculated values of the band gap (0.020 eV for GGA and 0.032 eV for LDA). The authors¹⁰ used a scissor correction of 1.27 eV to match the experimental value to get the correct value of the band gap as well as the optical characteristics.⁹ Ocheretova et al.¹¹ investigated the electronic structure of $\text{Cu}_2\text{CdGeSe}_4$ by x-ray emission spectroscopy (XES) and x-ray photoelectron spectroscopy (XPS). These results indicated that the top and bottom of the valence band are mainly composed from the contributions of Cu 3d and Cd 4d states, whereas the middle and upper portions of the valence band are composed from the contributions of Ge 4p and Se 4p states. Recently, Zhang et al.¹² adopted a modified Becke–Johnson (MBJ) potential with the Hubbard-corrected parameter U (mBJ + U) to evaluate the bandgap energy of two possible crystal structures in which the $\text{Cu}_2\text{CdGeSe}_4$ chalcogenide is expected to be synthesized, namely ST and kesterite (KS) types. In particular, the theoretical bandgap energies as evaluated by Zhang et al.¹² are 1.13 eV and 1.07 eV for KS- $\text{Cu}_2\text{CdGeSe}_4$ and ST- $\text{Cu}_2\text{CdGeSe}_4$, respectively, and are in good agreement with the experimental value $E_g = 1.27$ eV measured for this chalcogenide.

Although the electronic structure and optical properties of $\text{Cu}_2\text{CdGeSe}_4$ were studied by theoretical calculations,^{8,10} some calculated parameters such as the band gap value and dielectric function parameters do not agree with the experimental findings.^{7,11} This discrepancy is explained by the use of GGA and LDA functionals in the *ab initio* calculation by Li et al.⁸ and by Brik et al.¹⁰ that are not fit for such kind of compounds. So, in this study,

we use a variety of density functionals to simulate the structural, electronic and optical properties of the $\text{Cu}_2\text{CdGeSe}_4$ compound. Comparing the calculated results with the experimental data we can determine the suitable density functional in DFT calculations, in particular for $\text{Cu}_2\text{CdGeSe}_4$, and in general for the quaternary chalcogenide compounds $\text{Cu}_2\text{-B}^{\text{II}}\text{-C}^{\text{IV}}\text{-X}_4$. In addition, using the suitable functional, we systematically study the structural, electronic, optical and elastic properties of $\text{Cu}_2\text{CdGeSe}_4$. In fact, in the present study, we reveal that the best agreement of the theoretical total density of states (DOS) curves with respect to the experimental XPS valence band spectrum is observed when we use the mBJ + U approach proposed for the first time by Zhang et al.¹² to evaluate the theoretical E_g value for $\text{Cu}_2\text{CdGeSe}_4$ in two possible structure types. However, the main optical constants and elastic properties as well as total DOS and partial DOS (PDOS) have not been studied by Zhang et al.¹² Furthermore, elastic properties of $\text{Cu}_2\text{CdGeSe}_4$ are elucidated for the first time in the present work based on first-principles band structure calculations.

COMPUTATIONAL METHODOLOGY

Based on the experimental data by Gulay et al.⁷ on the structure of LT- $\text{Cu}_2\text{CdGeSe}_4$, we built a crystal model with a three-dimensional periodic scheme in which Cd, Cu, Ge and Se atoms occupy the 2a, 4d, 2b and 8i Wyckoff sites corresponding to the coordinates as following: (0, 0, 0); (1/2, 0, 1/4); (0, 0, 1/2); (0.2705, 0.2705, 0.1337) (Fig. 1). The

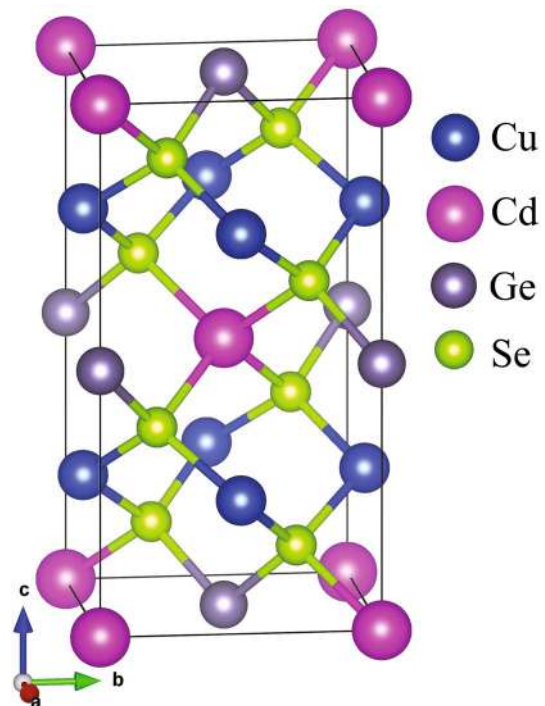


Fig. 1. Crystal structure of $\text{Cu}_2\text{CdGeSe}_4$.

stacking of the XSe_4 tetrahedra ($\text{X} = \text{Cu}, \text{Cd}, \text{Ge}$) in the $\text{Cu}_2\text{CdGeSe}_4$ structure is shown in Fig. 2a, while the layers viewed down the b -axis are presented in Fig. 2b. Each Cu, Cd and Ge atom is bonded to three Se atoms with different bonding lengths (Fig. 3). The unit cell parameters are $a = 5.7482(2)$ Å and $c = 11.0533(3)$ Å.⁷

In this study, we perform *ab initio* calculations of the electronic and optical properties of $\text{Cu}_2\text{CdGeSe}_4$ using the augmented plane wave + local orbitals (APW + lo) method as incorporated in the WIEN2k package.¹³ In this method, all core, semi-core and valence electrons of atoms are taken into account in the DFT calculations. The minimum radii of the muffin-tin spheres values (R_{MT}) are set for the $\text{Cu}_2\text{CdGeSe}_4$ compound as 2.32 a.u. for Cu, 2.50 a.u. for Cd, 2.24 a.u. for Ge and 2.21 a.u. for Se (1 a.u. = 0.529177 Å). The valence configurations of Cu, Cd, Ge and Se atoms used are $3p^63d^{10}4s^1$, $4p^64d^{10}5s^2$, $3d^{10}4s^24p^2$ and $4s^24p^4$, respectively. The $R_{\text{min}}^{\text{MT}}k_{\text{max}}$ convergence parameter is set to be equal to 7.0. Further, the valence wavefunctions inside the muffin-tin spheres are expanded till $l_{\text{max}} = 10$, while outside the muffin-tin spheres, till $l_{\text{max}} = 4$. For calculation of the exchange–correlation energy, we used the Perdew–Burke–Ernzerhof (PBE) functional¹⁴ within the GGA approximation,^{15,16} the modified Becke–Johnson (mBJ) functional^{17,18} and the Yukawa screened PBE functional (in its unscreened version, YS-PBE0¹⁹). Besides, the corrected Hubbard parameter $U^{20,21}$ was used to increase the binding energy of d electrons and

thereby to obtain the best fit between the energy position of the calculated d bands and the corresponding features of the experimental XPS spectrum.

The integration through the Brillouin zone (BZ) uses the tetrahedron method by Blochl et al.²² and was performed on a grid of 1000 k points within the irreducible wedge of the zone. The accomplished charge density convergence of the iteration process was at least 0.0001.

It is well known that the dielectric function is a basis for solid-state spectroscopy.²³ The linear optical susceptibility of crystals can be obtained from the components of the imaginary part of the dielectric function. Calculation of the real and imaginary parts of the dielectric function and the functionals associated with it, such as the absorption coefficient, refractive index, extinction coefficient, electron energy-loss spectrum, and optical reflectivity, were described in detail in our previous study.²⁴

To study elastic properties, we have created 21 different deformation structures of $\text{Cu}_2\text{CdGeSe}_4$ from the original model with a strain in the range from -0.05 to 0.05 . The independent elastic constants of $\text{Cu}_2\text{CdGeSe}_4$ (C_{11} , C_{12} , C_{13} , C_{33} , C_{44} and C_{66}) were calculated based on the second-order derivative $E''(\eta)$ of the polynomial fit $E = E(\eta)$ of energy versus strain at zero strain $\eta = 0$ using the Elastic software package²⁵:

$$c_{\alpha\beta} = \frac{1}{V_0} \left. \frac{\partial^2 E}{\partial \eta_\alpha \partial \eta_\beta} \right|_{\eta=0} \quad (1)$$

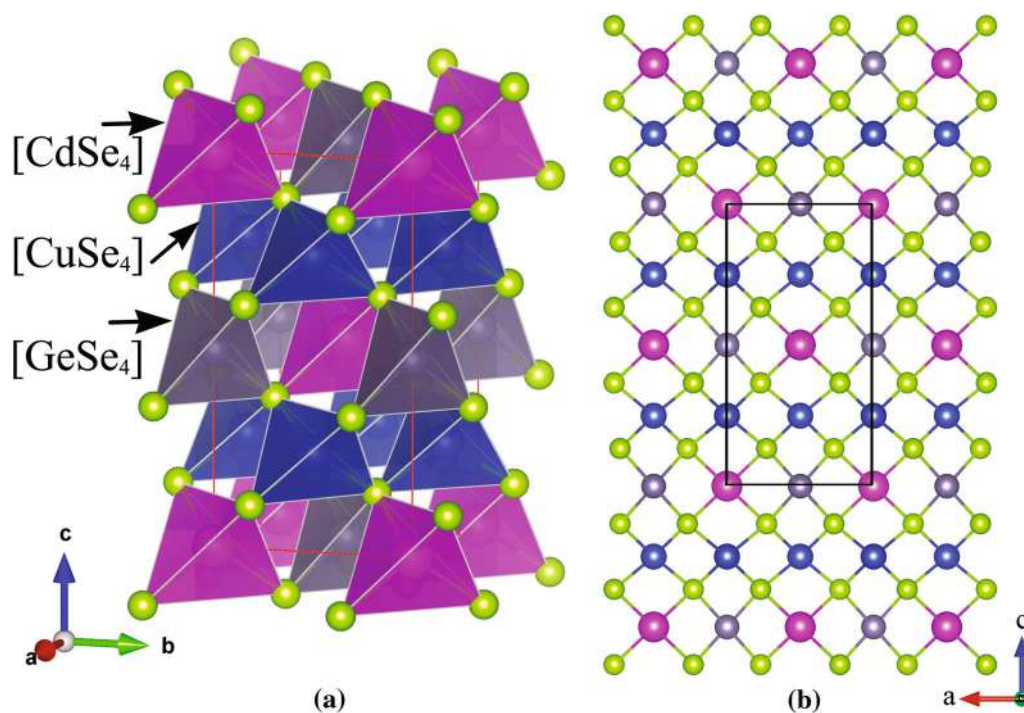


Fig. 2. (a) The stacking of the CuSe_4 , CdSe_4 and GeSe_4 tetrahedra and (b) the structure of layers viewed down the b -axis in the $\text{Cu}_2\text{CdGeSe}_4$ compound.

where α, β are indices showing the types of elastic deformations in a crystal; V_0 is the volume of the crystal; η_α, η_β are the deformations in different directions of the Cartesian coordinate system. The bulk modulus B and shear modulus G were calculated from the elastic constants by the Voigt–Reuss–Hill (VRH) approximation.^{26,27} In accordance with the results by Hill,^{26,27} the Voigt and Reuss assumptions result in the theoretical maximum and minimum values of the isotropic elastic moduli, respectively. Using energy considerations, Hill proved^{26,27} that the Voigt and Reuss equations represent upper and lower limits of the true elastic constants, and recommended that a practical estimate of the bulk and shear moduli were the arithmetic means of the extremes. Hence, the average elastic moduli of an anisotropic single crystal can be approximated by Hill's average.^{26,27} Note that for the tetragonal structure ($I42m$) $C_{13} = C_{23}$; $C_{11} = C_{22}$; $C_{44} = C_{55}$. Young's modulus E and Poisson's ratio are calculated according to the values of B and G :

$$E = \frac{9BG}{3B + G} \quad (2)$$

$$\nu = \frac{3B - 2G}{2(3B + G)} \quad (3)$$

RESULTS AND DISCUSSION

Structural Properties

To investigate the structural and electronic properties of the $\text{Cu}_2\text{CdGeSe}_4$ compound, we first relax its structure to obtain the lattice parameters. After full relaxation, the optimized lattice parameters of the $\text{Cu}_2\text{CdGeSe}_4$ compound are $a = 5.6056 \text{ \AA}$ and $c = 10.7336 \text{ \AA}$ which are in good agreement with the experimental values $a = 5.7482 \text{ \AA}$ and $c = 11.0533 \text{ \AA}$ ⁷ as listed in Table I. It can be seen that the computational method used in the present study is reasonable, and thus will be used in all following calculations.

Electronic Properties

The total DOS curves of $\text{Cu}_2\text{CdGeSe}_4$ using different approximations are presented in Fig. 4, and are compared to XPS valence band spectrum

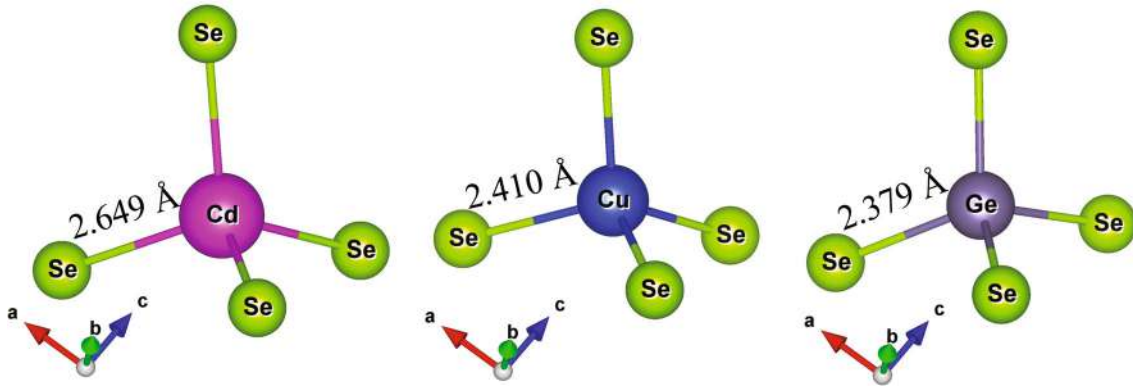


Fig. 3. Distorted CuSe_4 , CdSe_4 and GeSe_4 tetrahedra in the $\text{Cu}_2\text{CdGeSe}_4$ structure.

Table I. The lattice constants and the atomic positions of the $\text{Cu}_2\text{CdGeSe}_4$ compound after geometric optimization

Cell parameters (\AA)		a			c		
This work		5.6056			10.7336		
Exp. ⁷		5.7482			11.0533		
Other works		5.75216 ^a , 5.8008 ^b , 5.6462 ^b			10.9454 ^a , 11.0845 ^b , 10.8429 ^b		
Atoms	x	y	z	x optim.	y optim.	z optim.	
Atomic positions							
Cu	0.5	0	0.25	0.5	0	0.25	
Cd	0	0	0	0	0	0	
Ge	0	0	0.5	0	0	0.5	
Se	0.2705	0.2705	0.1337	0.2674	0.2674	0.13704	

^aRef. 8. ^bRef. 10.

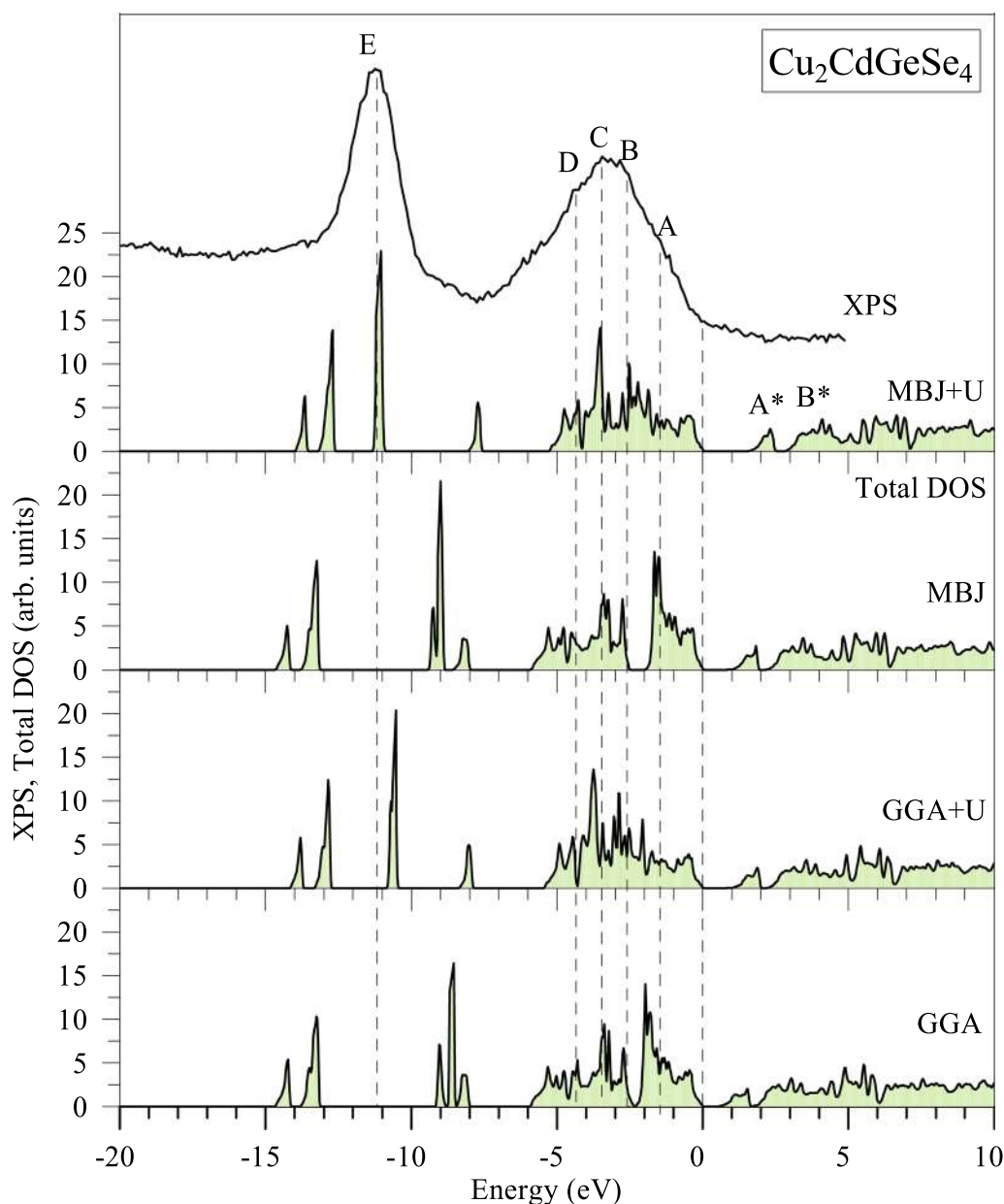


Fig. 4. Total DOS of the $\text{Cu}_2\text{CdGeSe}_4$ compound given by the GGA, GGA + U, mBJ and mBJ + U methods as compared to its XPS valence band spectrum measured in Ref. 11.

measured following the technique.¹¹ We find that the fit of total DOS peculiarities calculated in our work in comparison to the XPS spectrum curve increases in the following order: GGA, mBJ, GGA + U and mBJ + U. Specifically, the energy positions of the peaks of the total DOS curve given by the mBJ + U method almost coincide with those detected on the XPS spectrum curve. This confirms the correctness of the choice of the mBJ + U approximation for the exchange–correlation potential and the value of $U = 0.4$ Ry for Cu 3*d* electrons and $U = 0.5$ Ry for Cd 4*d* electrons in the DOS calculations of $\text{Cu}_2\text{CdGeSe}_4$.

Figure 5 presents the calculated PDOS of the $\text{Cu}_2\text{CdGeSe}_4$ compound within the mBJ + U

method. One can observe that top and bottom parts of the valence band are mainly contributed from Cu 3*d* and Cd 4*d* states. Additionally, the upper part of the valence band is mainly contributed by hybridization between Cu 3*d*, Ge 4*p* and Se 4*p* states, forming the energy peaks C (− 3.50 eV) and B (− 2.53 eV), whereas the peak E with the energy of − 11.15 eV is mainly populated by hybridization between Cd 4*d*, Ge 4*d* and Se 4*s* states. On the right side of the Fermi energy, as shown in Fig. 5, the major contributions of Cu 4*s*, Ge 4*s* and Se 4*p* states to the conduction band with peaks A* (2.32 eV) and B* (4.12 eV) are observed. Hybridization of these electronic states at peaks B, C and E demonstrates the combination of covalent and ionic components in

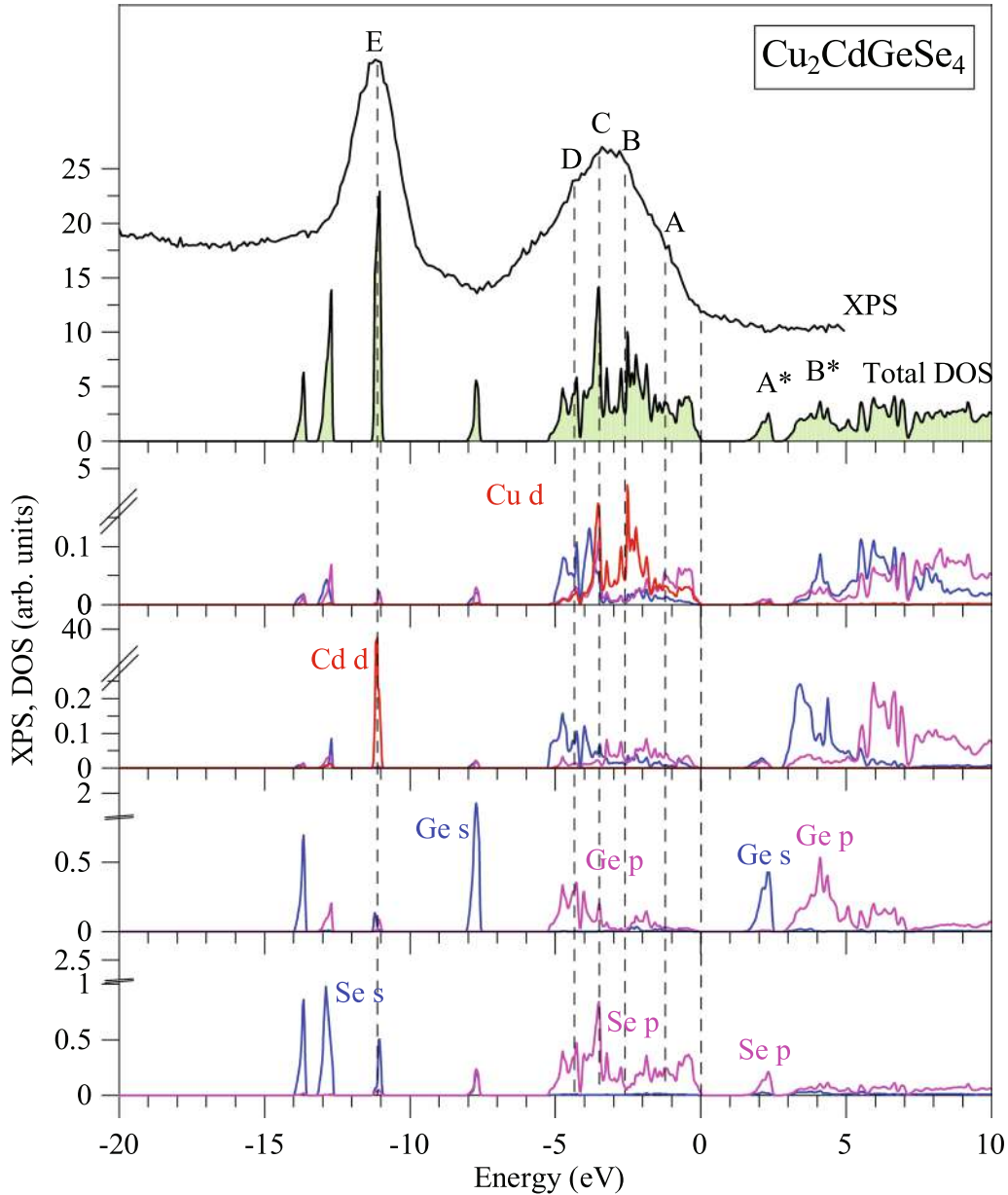


Fig. 5. Total DOS and PDOS of $\text{Cu}_2\text{CdGeSe}_4$ compound calculated within the mBJ + U method as compared to the XPS valence band spectrum measured in Ref. 11.

the chemical bonding of $\text{Cu}_2\text{CdGeSe}_4$. The energy shifts in the positions of the peaks associated with Cu 3d and Cd 4d states were by approximately 0.6 eV and 2.1 eV away from the Fermi energy level, which makes them consistent with the C and E peaks on the XPS spectrum when the GGA + U and mBJ + U methods are applied. The reason for this shift is that when the U value is added, the significant interaction of Cu 3d and Cd 4d electrons is taken into account.

The two-dimensional map of electron density of the $\text{Cu}_2\text{CdGeSe}_4$ model used is shown in Fig. 6 with the following planes: (1 - 1 0), as in Fig. 6a, and (- 1 1 0), as in Fig. 6b. The black contour lines are presented for electron densities from 0 e/Bohr³ to

0.1 e/Bohr³ with the interval of 0.01 e/Bohr³. Figure 6a and b shows the spatial regions between the pairs of Cd-Se, Cu-Se and Ge-Se atoms with electron densities of 0.06 e/Bohr³, 0.07 e/Bohr³ and 0.09 e/Bohr³, respectively. These spatial regions are formed by the orbital overlap of Cd, Cu and Ge atoms with Se atoms that represents the covalent component of the Cd-Se, Cu-Se and Ge-Se bonds in the $\text{Cu}_2\text{CdGeSe}_4$ crystal.

The band gap values calculated by using the different approximations are given in Table II. It can be seen that the GGA method underestimates the band gap of semiconductors and insulators.²⁸ The band gap obtained by the APW + lo calculations using the GGA approximation is equal to 0.255 eV

which is very dissimilar to the experimental data ($E_g = 1.29$ eV) given by Mkrtchyan et al.⁹ This increases to 0.553 eV when applying the GGA + U method. The E_g values are equal to 0.784 eV and 0.938 eV when applying the mBJ and YS-PBE0 approaches, respectively (Table II). The use of the mBJ + U approximation yields a band gap of 1.297 eV which coincides with the experimental data.⁹ Our previous results have revealed that the mBJ + U approach is the most appropriate approximation for calculating the band gap values of halides and chalcogenides^{24,29–35} and, from the above analysis, it can be concluded that it is best suited for calculating the electronic properties of $\text{Cu}_2\text{CdGeSe}_4$. This choice is consistent with previous theoretical studies.^{36–40}

The band structure of the $\text{Cu}_2\text{CdGeSe}_4$ compound with different high-symmetry points is shown in Fig. 7. The coordinates of these points are listed as follows: Γ (0.0, 0.0, 0.0), X (0.0, 0., 0.5), Y (0.13522, 0.13522, 0.5), Σ (0.31761, 0.31761, 0.31761), Γ (0.0, 0.0, 0.0), Z (0.5, 0.5, 0.5), Σ_1 (0.31761, 0.68239, 0.31761), N (0.0, 0.5, 0.0), P (0.25, 0.25, 0.25), Y_1 (0.5, 0.5, 0.13522) and Z (0.5, 0.5, 0.5). Our DFT calculations indicate that the valence band maximum (VBM) and conduction band minimum (CBM)

of the $\text{Cu}_2\text{CdGeSe}_4$ compound are located at the Γ point (0.0, 0.0, 0.0), revealing its direct band gap nature, as shown in Fig. 7a.

Optical Properties

We further investigated the optical properties of the $\text{Cu}_2\text{CdGeSe}_4$ compound using the mBJ + U approximation. Note that the absorption coefficient $\alpha(\omega)$ is an important indicator for evaluating the applicability of materials in the field of photovoltaics. The variation of the $\alpha(\omega)$ curve as a function of the photon energy along the xx and zz directions is presented in Fig. 8. We found that the absorption begins upon reaching $E_g \geq 1.29$ eV leading to electron excitation from the VBM to the CBM. The absorption coefficient increases rapidly with increasing photon energy. At photon energy of 9.5 eV, the absorption coefficient reaches its maximum of about $150 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1}$. In addition, one can observe that absorption of photon energy by $\text{Cu}_2\text{CdGeSe}_4$ is the strongest [$\alpha(\omega) > 10^4 \text{ cm}^{-1}$] in the energy range of 1.29–27.20 eV. The $\alpha(\omega)$ curve in this range reveals several spectral peculiarities due to the electronic transitions. The wide absorption spectrum and high absorption coefficient of $\text{Cu}_2\text{CdGeSe}_4$ suggest that it is an alternative candidate for application in thin-film solar cells based on copper indium gallium selenide (CIGS).

Our calculated real and imaginary parts of the dielectric function of the $\text{Cu}_2\text{CdGeSe}_4$ compound as a function of photon energy are presented in Fig. 9. It should be noted that the imaginary part of the dielectric function is strongly dependent on the absorption spectrum, whereas the real part of the dielectric function determines the diffraction and reflectance behavior of the compound. The value of statistical dielectric constants was determined from Fig. 9a as follows: $\epsilon_1^{xx}(0) = 6.829$ and $\epsilon_1^{zz}(0) = 7.376$. In addition, the expression $\delta\epsilon = (\epsilon_0^{zz} - \epsilon_0^{xx})/\epsilon_0^{\text{tot}}$ ⁴¹ indicates the positive uniaxial anisotropy that is equal to 0.077. The real part of the dielectric function consists of five peaks corresponding to photon energy levels A (~ 2.1 eV), B (~ 3.5 eV), C (~ 6.3 eV), D (~ 7.0 eV) and E (~ 9.2 eV). The emergence of these peaks in both the real and imaginary parts of the dielectric function is due to the transition of electrons from different states

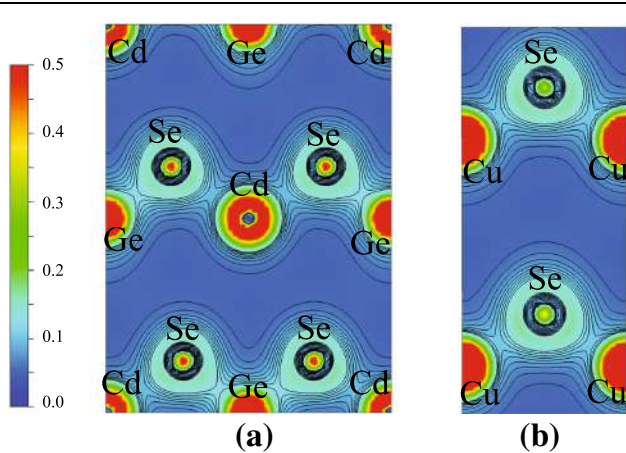


Fig. 6. Maps of electron density for the used $\text{Cu}_2\text{CdGeSe}_4$ model following the different planes: (a) (1 - 1 0) and (b) (- 1 1 0). The electron densities from 0 e/Bohr³ to 0.1 e/Bohr³ with the interval of 0.01 e/Bohr³ stand for black contour lines.

Table II. Band gap (E_g) of the $\text{Cu}_2\text{CdGeSe}_4$ compound calculated by different DFT methods

E_g (eV)	Exchange–correlation potential				
	GGA	mBJ	GGA + U	mBJ + U	YS-PBE0
This work	0.255	0.784	0.553	1.297	0.938
Exp.			1.29, ⁹ 1.20 ³		
Other works			0.017 ^a , 0.020 ^b , 0.032 ^b		

^aRef. 8. ^bRef. 10.

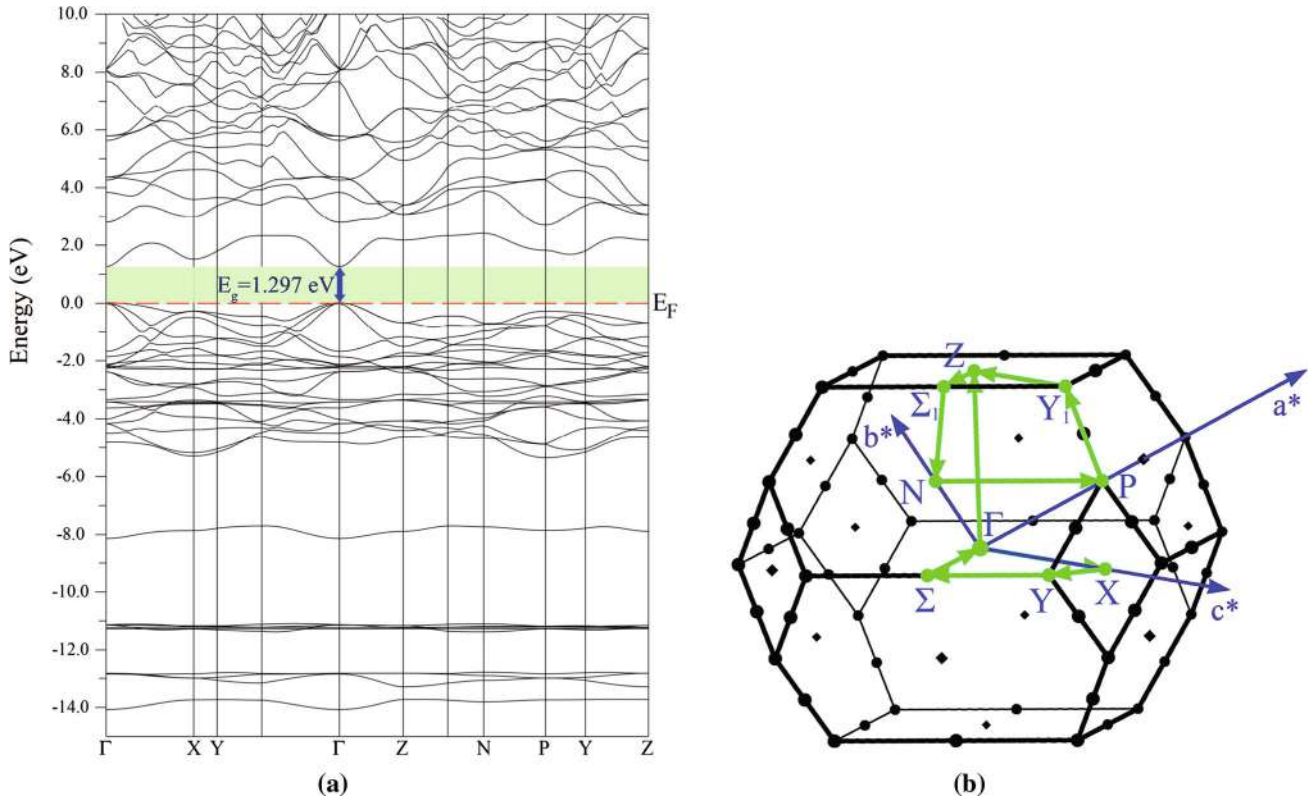


Fig. 7. (a) Electronic band structure and (b) diagram of the BZ for the tetragonal structure of the $\text{Cu}_2\text{CdGeSe}_4$ compound.

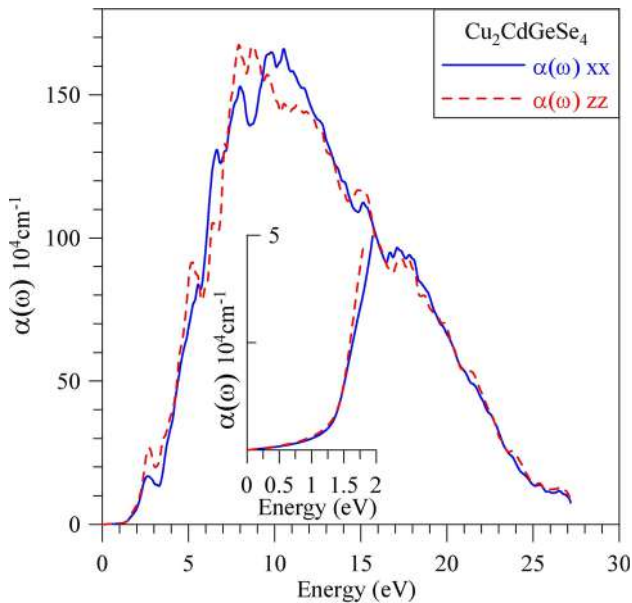


Fig. 8. Absorption coefficient $\alpha(\omega)$ of $\text{Cu}_2\text{CdGeSe}_4$ (calculated with mBJ + U).

within the VB to the states at the CB bottom. For example, from the position of the energy peaks in Figs. 5 and 9a, b, it can be deduced that peaks A (2.1 eV) and B (3.5 eV) are generated by electron transition from the valence states Cu 3d and Se 4p

to the Ge 4s state of the CB. The peaks C (6.3 eV), D (7.0 eV) and E (9.2 eV) are generated by electron transition from the valence states Ge 4p, Se 4p and Cd 5s to the Ge 4s state of the CB. The interpretation of the origin of the peaks observed in the DFT calculations of the dielectric function includes only inter-band junctions taking into account the dipole selection rules for the matrix elements of the junction probabilities as it is suggested for such a case.³² The present results of calculating the real and imaginary parts of the dielectric function within the mBJ + U approximation without the use of a scissor operator are consistent with those obtained by Brik et al.¹⁰

Figure 10 shows the dependence of the refractive index $n(\omega)$ (panel a), extinction coefficient $k(\omega)$ (panel b), electron energy-loss spectrum $L(\omega)$ (panel c), and optical reflection $R(\omega)$ (panel d) of $\text{Cu}_2\text{CdGeSe}_4$ on photon energy. Comparison of Figs. 9a and 10a shows similarities in the positions of the peak energy of the curve of the refractive index and the real part of the dielectric function. Calculated refractive indices of $\text{Cu}_2\text{CdGeSe}_4$ at zero frequency are $n^{xx}(0) = 2.613$ and $n^{zz}(0) = 2.716$ (Fig. 10a). The maximum value of $n(\omega)$ is detected within the photon energy range of 2–5 eV. Figure 10a shows that the $n(\omega)$ curve rapidly decreases with increasing photon energy at 5–15 eV, then it monotonously increases.

The extinction coefficient curve is similar to the curve of the imaginary part of the dielectric function

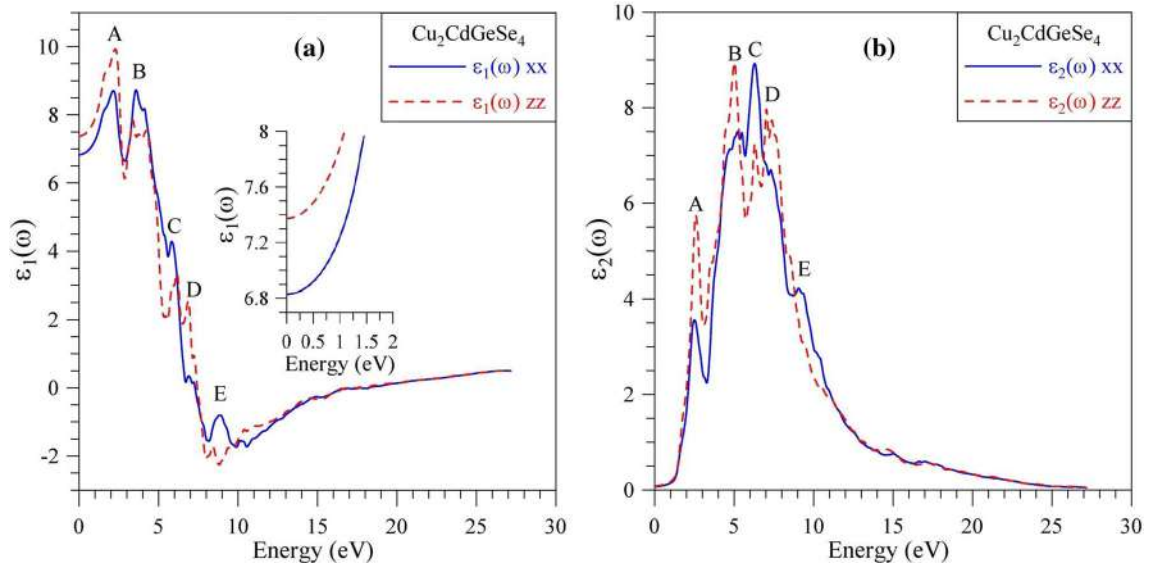


Fig. 9. (a) Real and (b) imaginary parts of the dielectric function [$\varepsilon_1(\omega)$ and $\varepsilon_2(\omega)$, respectively] of $\text{Cu}_2\text{CdGeSe}_4$ (calculated with mBJ + U). Note: two principal diagonal non-zero components of the second-rank dielectric tensor along the \vec{a} and \vec{c} axes are marked as xx and zz, respectively.

(Figs. 9b and 10b). The electron energy loss spectrum $L(\omega)$ characterizes the energy loss of electron beams due to inelastic scattering when propagated through solids.^{42,43} Figure 10c shows that $L(\omega)$ starts with the photon energy value of the band gap (1.297 eV). $L(\omega)$ increases with ω reaching the maximum value when the photon energy is ~ 20 eV and then rapidly decreases. Two components (in the directions x and z) of the optical reflectivity $R(\omega)$ at 0 eV are $R^{xx}(0) = 19.937\%$ and $R^{zz}(0) = 21.323\%$ (Fig. 10d). The optical reflectivity value increases with photon energy reaching the maximum value (44.243%) at the energy level of 8–12 eV and decreases with $\omega > 12$ eV. Figure 10a–d shows that $\text{Cu}_2\text{CdGeSe}_4$ is anisotropic towards optical properties. This is a suitable feature of $\text{Cu}_2\text{CdGeSe}_4$ for the application of this material in thin-film solar cells and optoelectronic devices.

Elastic Properties

The elastic constants C_{11} , C_{12} , C_{13} , C_{33} , C_{44} , C_{66} , the G and E moduli and Poisson's ratio were calculated and discussed for the first time (Table - III). The calculated value of the bulk modulus is in agreement with the results obtained previously by Brik et al.¹⁰ The small values of elastic moduli B , E and G (Table III) of $\text{Cu}_2\text{CdGeSe}_4$ show that this material is less resistant to mechanical impact. The B -to- G ratio and the Cauchy pressure (C_{12} – C_{44}) are used to evaluate the ductile/brittle character of a material.^{44,45} Accordingly, the material is ductile if the B -to- G ratio is larger than 1.75 and the Cauchy pressure is positive. For $\text{Cu}_2\text{CdGeSe}_4$,

the B -to- G ratio = 2.74 and C_{12} – $C_{44} = 33.6$ GPa; it confirms high ductility of the $\text{Cu}_2\text{CdGeSe}_4$ compound. The ductility of $\text{Cu}_2\text{CdGeSe}_4$ also satisfies the criterion by Frantsevich⁴⁶ for Poisson's ratio of $\nu > 0.26$.

CONCLUSIONS

A systematic study of the structural, electronic, optical and elastic properties of $\text{Cu}_2\text{CdGeSe}_4$ was performed using the APW + lo method with different approximation functionals. Calculated results are compared to available experimental results and theoretical data.

Among the many different functionals used in the calculations (GGA, GGA + U, mBJ, mBJ + U), mBJ + U gives the best fit of calculated electron properties to the experimental data. This statement is supported by correspondence of the energy positions of the DOS energy peaks to the peak positions on the XPS valence band spectrum. Also, the band gap calculated in this study is $E_g = 1.297$ eV which is in good agreement with the experimental value [$E_g(\text{exp}) = 1.29$ eV]. The valence and conduction band extrema are located at the BZ Γ point (0.0, 0.0, 0.0) indicating that the $\text{Cu}_2\text{CdGeSe}_4$ compound is a direct gap material.

Typical optical constants such as the real $\varepsilon_1(\omega)$ and imaginary $\varepsilon_2(\omega)$ parts of the dielectric function, absorption coefficient $\alpha(\omega)$, refractive index $n(\omega)$, extinction coefficient $k(\omega)$, electron energy loss spectrum $L(\omega)$ and optical reflectivity $R(\omega)$ were calculated and discussed. The wide spectrum of absorbed photon energy (1.3–27.2 eV), high absorption coefficient (above 10^4 cm^{-1}) and optical

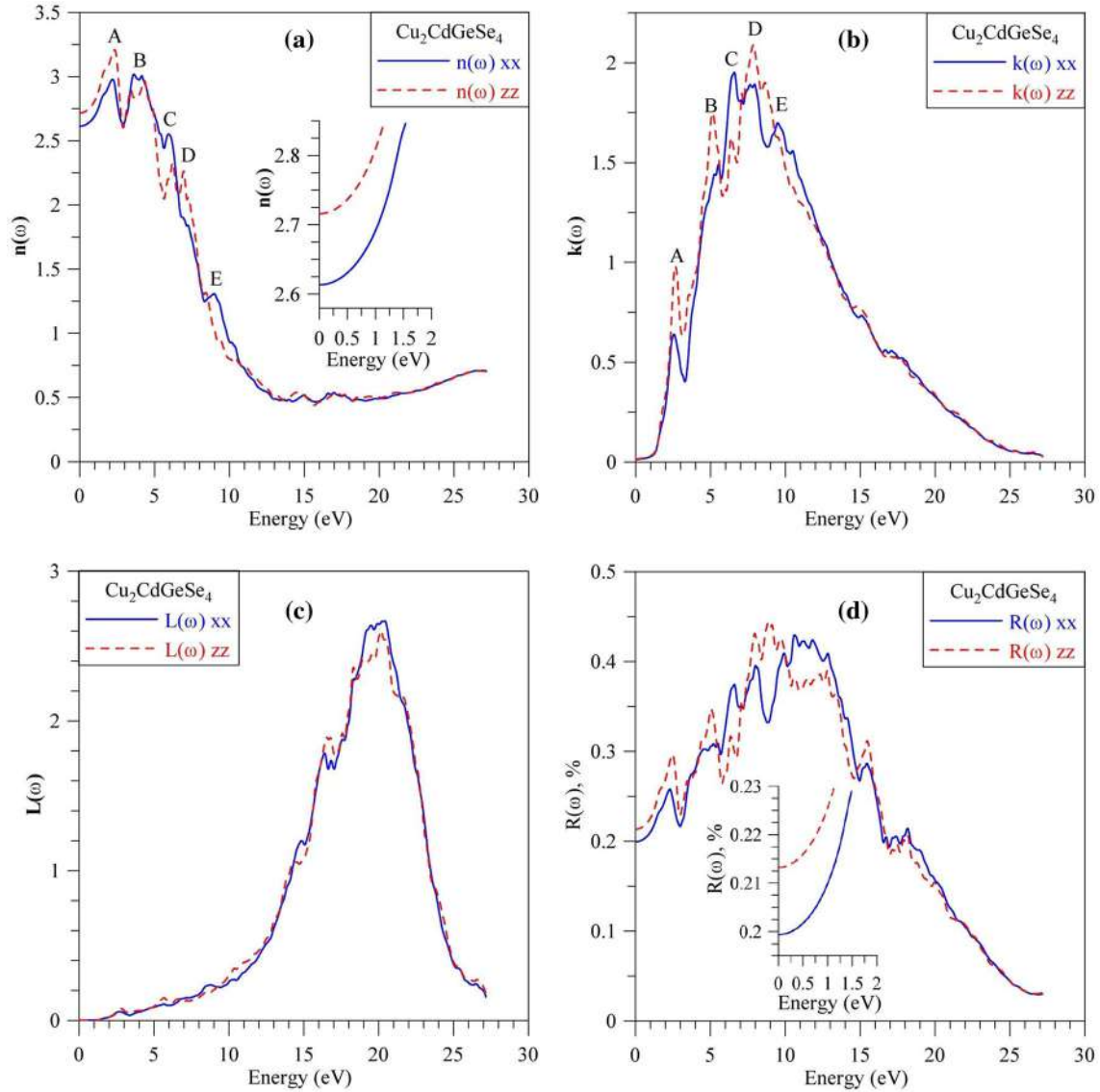


Fig. 10. (a) Refractive index $n(\omega)$, (b) extinction coefficient $k(\omega)$, (c) electron energy loss spectrum $L(\omega)$ and (d) optical reflectivity $R(\omega)$ of $\text{Cu}_2\text{CdGeSe}_4$ (calculated with mBJ + U). Note: two principal diagonal non-zero components of the second-rank dielectric tensor along the \vec{a} and \vec{c} axes are marked as xx and zz, respectively.

Table III. Calculated values (on GPa) of elastic constants (C_{11} , C_{12} , C_{13} , C_{33} , C_{44} , C_{66}), bulk modulus (B), shear modulus (G), Young's modulus (E), Cauchy's pressure ($C_{12}-C_{44}$) and Poisson's ratio (ν) of $\text{Cu}_2\text{CdGeSe}_4$

C_{11}	C_{12}	C_{13}	C_{33}	C_{44}	$C_{12}-C_{44}$	C_{66}	B	G	E	ν
99.9	67.6	56.8	82.9	34.0	33.6	34.9	70.9 77 ^{a10} 60 ^{b10}	25.8	68.9	0.34

^aCalculated using LDA. ^bCalculated using GGA.

anisotropy suggest useful application of $\text{Cu}_2\text{CdGeSe}_4$ in solar cell design. Furthermore, the compound can be applied in optoelectronic devices.

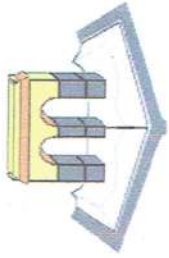
The elastic constants and moduli and the Poisson's ratio of $\text{Cu}_2\text{CdGeSe}_4$ were calculated using the Elastic software package. The results show that

$\text{Cu}_2\text{CdGeSe}_4$ is a highly ductile material with the B -to- G ratio of 2.74 and Poisson's ratio of 0.34. The elastic constants (C_{11} , C_{12} , C_{13} , C_{33} , C_{44} , C_{66}), elastic moduli (G , E) and Poisson's ratio of $\text{Cu}_2\text{CdGeSe}_4$ were theoretically derived for the first time in this study.

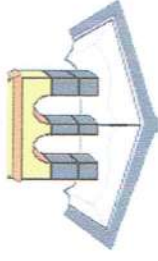
REFERENCES

1. E. Parthe, K. Yvon, and R.H. Deitch, *Acta Crystallogr. B* 25, 1164 (1969).
2. L. Guen, W.S. Glaunsinger, and A. Wold, *Mater. Res. Bull.* 14, 463 (1979).
3. H. Matsushita, T. Maeda, A. Katsui, and T. Takizawa, *J. Cryst. Growth* 208, 416 (2000).
4. O.V. Parasyuk, L.V. Piskach, Y.E. Romanyuk, I.D. Olekseyuk, V.I. Zarembo, and V.I. Pekhnyo, *J. Alloys Compd.* 397, 85 (2005).
5. G.-Q. Yao, H.-S. Shen, E.D. Honig, R. Kershaw, K. Dwight, and A. Wold, *Solid State Ionics* 24, 249 (1987).
6. C. Wang, S. Chen, J.-H. Yang, L. Lang, H.-J. Xiang, X.-G. Gong, A. Walsh, and S.-H. Wei, *Chem. Mater.* 26, 3411 (2014).
7. L.D. Gulay, Y.E. Romanyuk, and O.V. Parasyuk, *J. Alloys Compd.* 347, 193 (2002).
8. D. Li, F. Ling, Z. Zhu, and X. Zhang, *Phys. B* 406, 3299 (2011).
9. S. Mkrtchyan, K. Dovletov, E.G. Zhukov, A. Melikdzhanyan, and S. Nuryev, *Neorg. Mater.* 24, 1094 (1988).
10. M.G. Brik, O.V. Parasyuk, G.L. Myronchuk, and I.V. Kityk, *Mater. Chem. Phys.* 147, 254 (2014).
11. V.A. Ocheretova, O.V. Parasyuk, A.O. Fedorchuk, and O.Y. Khyzhun, *Mater. Chem. Phys.* 160, 345 (2015).
12. Y. Zhang, Y. Wang, J. Zhang, L. Xi, P. Zhang, and W. Zhang, *J. Chem. Phys.* 144, 194706 (2016).
13. P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, R. Laskowski, F. Tran, and L.D. Marks, *WIEN2k, An Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties* (Wien: Techn. Universitat, 2018). ISBN 3-9501031-1-2.
14. J.P. Perdew and W. Yue, *Phys. Rev. B* 33, 8800 (1986).
15. J.P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* 77, 3865 (1996).
16. J.P. Perdew, J.A. Chevary, S.H. Vosko, K.A. Jackson, M.R. Pederson, D.J. Singh, and C. Fiolhais, *Phys. Rev. B* 46, 6671 (1992).
17. F. Tran and P. Blaha, *Phys. Rev. Lett.* 102, 226401 (2009).
18. D. Koller, F. Tran, and P. Blaha, *Phys. Rev. B* 85, 155109 (2012).
19. F. Tran and P. Blaha, *Phys. Rev. B* 83, 235118 (2011).
20. V.I. Anisimov, I.V. Solovyev, M.A. Korotin, M.T. Czyzyk, and G.A. Sawatzky, *Phys. Rev. B* 48, 16929 (1993).
21. P. Novak, F. Boucher, P. Gressier, P. Blaha, and K. Schwarz, *Phys. Rev. B* 63, 235114 (2001).
22. P.E. Blochl, O. Jepsen, and O.K. Andersen, *Phys. Rev. B* 49, 16223 (1994).
23. A. Reshak, K. Nouneh, I. Kityk, J. Bila, S. Auluck, H. Kamarudin, and Z. Sekkat, *Int. J. Electrochem. Sci.* 9, 955 (2014).
24. T.V. Vu, A.A. Lavrentyev, B.V. Gabrelian, O.V. Parasyuk, V.A. Ocheretova, and O.Y. Khyzhun, *J. Alloys Compd.* 732, 372 (2018).
25. R. Golezorkhtabar, P. Pavone, J. Spitaler, P. Puschnig, and C. Draxl, *Comput. Phys. Comm.* 184, 1861 (2013).
26. R. Hill, *Proc. Phys. Soc. A* 65, 349 (1952).
27. R. Hill, *J. Mech. Phys. Solids* 11, 357 (1963).
28. J. Heyd, J.E. Peralta, G.E. Scuseria, and R.L. Martin, *J. Chem. Phys.* 123, 174101 (2005).
29. A.A. Lavrentyev, B.V. Gabrelian, V.T. Vu, P.N. Shkumat, V.A. Ocheretova, O.V. Parasyuk, and O.Y. Khyzhun, *Opt. Mater.* 47, 435 (2015).
30. T.V. Vu, A.A. Lavrentyev, B.V. Gabrelian, V.A. Ocheretova, O.V. Parasyuk, and O.Y. Khyzhun, *Mater. Chem. Phys.* 208, 268 (2018).
31. A.A. Lavrentyev, B.V. Gabrelian, V.T. Vu, L.N. Ananchenko, L.I. Isaenko, A.P. Yelisseyev, and O.Y. Khyzhun, *Opt. Mater.* 66, 149 (2017).
32. T.V. Vu, A.A. Lavrentyev, B.V. Gabrelian, O.V. Parasyuk, and O.Y. Khyzhun, *Mater. Chem. Phys.* 219, 162 (2018).
33. B.V. Gabrelian, A.A. Lavrentyev, T.V. Vu, O.V. Parasyuk, and O.Y. Khyzhun, *Opt. Mater.* 75, 538 (2018).
34. T.V. Vu, A.A. Lavrentyev, B.V. Gabrelian, O.V. Parasyuk, and O.Y. Khyzhun, *J. Electron. Mater.* 47, 5525 (2018).
35. A.A. Lavrentyev, B.V. Gabrelian, T.V. Vu, P.N. Shkumat, P.M. Fochuk, O.V. Parasyuk, I.V. Kityk, I.V. Luzhnyi, O.Y. Khyzhun, and M. Piasecki, *Inorg. Chem.* 55, 10547 (2016).
36. A.H. Reshak, *Appl. Catal. B* 225, 273 (2018).
37. D.P. Rai, Sandeep, A. Shankar, R. Khenata, A.H. Reshak, C.E. Ekuma, R.K. Thapa, and S.-H. Ke, *AIP Adv.* 7, 045118 (2017).
38. R. Jaradat, M. Abu-Jafar, I. Abdelraziq, S.B. Omran, D. Dahliah, and R. Khenata, *Mater. Chem. Phys.* 208, 132 (2018).
39. S.F. Solodovnikov, V.V. Atuchin, Z.A. Solodovnikova, O.Y. Khyzhun, M.I. Danylenko, D.P. Pishchur, P.E. Plyusnin, A.M. Pugachev, T.A. Gavrilova, A.P. Yelisseyev, A.H. Reshak, Z.A. Alahmed, and N.F. Habubi, *Inorg. Chem.* 56, 3276 (2017).
40. Sandeep, D.P. Rai, A. Shankar, M.P. Ghimire, R. Khenata, S. Bin Omran, S.V. Syrotyuk, and R.K. Thapa, *Mater. Chem. Phys.* 192, 282 (2017).
41. G. Boyd, H. Kasper, and J. McFee, *IEEE J. Quantum Electron.* 7, 563 (1971).
42. S.L. Dudarev, G.A. Botton, S.Y. Savrasov, C.J. Humphreys, and A.P. Sutton, *Phys. Rev. B* 57, 1505 (1998).
43. A. Bouhemadou and R. Khenata, *Comput. Mater. Sci.* 39, 803 (2007).
44. S.F. Pugh, *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science* 45, 823 (1954).
45. D.G. Pettifor, *Mater. Sci. Technol.* 8, 345 (1992).
46. I. Frantsevich, F. Voronov, and S. Bakuta, *Elastic Constants and Moduli of Elasticity of Metals and Non-metals* (Kyiv: Naukova Dumka, 1982).

Annexe C
Participations



Université Mustapha Stambouli de Mascara
Faculté des Sciences Exactes



Journée Doctorale

Attestation

Le Vice doyen de la faculté des Sciences Exactes atteste que :

Mr. M. BATOUCHE

A présenté une communication intitulée :

Étude des propriétés optoélectroniques de CdLa2S4 par la méthode

« FP-APW+10 »

Auteurs : M. Batouche , T. Belfarh , T. Seddik , M.Elgoutni , A. Belfedal.

A la journée doctorale 2017 organisée le 20 Avril 2017 à la Faculté des Sciences Exactes de
l'Université Mustapha Stambouli de Mascara



مكتب العميد المكلف
والبحث العلمي والاعلام والطلاب
بجامعة مصطفى ستامبولي
مascara
Pr. BALTACH HADJ

CERTIFICATE OF PARTICIPATION

This is to certify that

BATOUICHE Mohamed

presented a paper, in a poster session, entitled:

“Electronic, magnetic and optical properties of spinal CdRe_2S_4 (Re = Tm, Yb) compounds via DFT+U method”

at the 1st International Workshop on Multifunctional Materials (IW2M-2017)
October 10-12, 2017, Mostaganem, ALGERIA.

The Chairman of the 1st workshop

Co-authors : M. Elgotni, D.E. Si mohammed, T. Belfarh, T. Seddik, O. Merabiha, A. Djied, A. Belfedal



Université Mustapha Stambouli de Mascara
Faculté des Sciences Exactes



Journée Doctorale

Le Vice doyen de la faculté des Sciences Exactes atteste que :

Mr. Batouche Mohamed

A présenté une communication intitulée :

DFT investigation of optoelectronic and thermoelectric properties of $AlLa_2S_4$ ($A = Ca, Ba$)

Auteurs : T. Belfarh, D.E.Si mohammed, A.Tabti, M.El Goutni, T. Seddik, A. Belfedal

A la journée doctorale 2018 organisée le 17 Avril 2018 à la Faculté des Sciences Exacte de Université Mustapha Stambouli de Mascara

Le Vice doyen

Pr. BALTACH HADI



نائب العميد المكلف بالبحث العلمي
والبحوث العلمية والعلاقات الخارجية
بلطاش الحجاج



اليوم الدراسي الأول حول الفيزياء

The first day of Physics

Mai 02, 2018



CERTIFICATE OF ATTENDANCE

This is to certify that **M. Batouch**

Has Attended JPUM1 day held at the University Mustapha Stambouli of Mascara and delivered **aposter communication**.

TITLE:First-principle calculations of structural, electronic and thermoelectric investigations of Srla2S4.

Prof. Ahmed Yahiaoui

Chairperson JPUM1





MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE
LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE



UNIVERSITE MUSTAPHA STAMBOULI DE MASCARA
FACULTE DES SCIENCES & TECHNOLOGIE
DÉPARTEMENT DE GÉNIE DES PROCÉDÉS

ATTESTATION DE PARTICIPATION

Le Président du comité d'organisation de la journée d'étude et portes ouvertes sur le Génie des Procédés sous le thème : Le Génie des Procédés au profit de l'Environnement « JEPOGP'18 », organisée Le 06 Mai 2018 par la faculté des Sciences & Technologie de l'Université MUSTAPHA STAMBOULI DE MASCARA, atteste que : Mr. M.Batouche a participé et a présenté une communication intitulée : «DFT investigation of optoelectronic and thermoelectric properties of $\text{Ca}_4\text{Sb}_2\text{O}$ »

Co-auteur(s) : T.Belfarah, D.E.Si mohammed , A .Tabti, M.El goutni, T.Seddik O. Merabiha,
A.Belfedal

P/ le Président du comité d'organisation



Le doyen



عميد كلية العلوم والتكنولوجيا
الأستاذ: بوشكارة محمد