

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA
RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE DE M'SILA

FACULTE DES SCIENCES N°...../2017

DEPARTEMENT DE CHIMIE



Thèse

Présentée pour l'obtention du Diplôme de

Doctorat en Sciences

Spécialité : Chimie

Option: Chimie Physique

Par : **M^{me} Berarma Khadidja**

Thème

**Nouveaux matériaux de type I₂-II-IV-VI₄ : investigation
théorique des propriétés physico-chimiques**

Soutenu publiquement le : 28/06/2017 devant le jury composé de :

L. Telli	Pr	Université de M'sila	Président de jury
Z. Charifi	Pr	Université de M'sila	Directrice de thèse
L. Louail	Pr	Université de Sétif 1	Examineur
D. Ouali	Pr	ENS de M'sila	Examineur
N. Ouddai	Pr	Université de Batna 1	Examinatrice
N. Latelli	MCA	Université de M'sila	Examinatrice

Remerciements

Après les louanges à Dieu miséricordieux, guide de l'univers, que son salut et sa bénédiction soient portés sur son prophète Mohamed.

Dans ces quelques lignes, j'exprime toute ma gratitude et ma profonde reconnaissance à ma directrice de thèse, le Professeur Zoulikha Charifi, qui m'a dirigé et encadré durant mon travail. Sa disponibilité permanente, ses aides et ses compétences m'ont été d'un grand secours et soutien.

Je tiens tout d'abord à remercier l'ensemble des membres du jury. J'adresse toute ma reconnaissance à Monsieur Laid Telli, Professeur à l'Université de M'sila, pour m'avoir fait l'honneur de présider le jury de cette thèse.

J'adresse mes chaleureux remerciements aux membres du jury, Monsieur Layachi Louail, Professeur à l'Université de Sétif 1, Madame Nadia Ouddai, Professeur à l'université de Batna 1, Dehimi Ouali, Professeur à L'école normale supérieure de Bou-Saâda et Docteur Latelli Nadja, Maître de Conférences à l'Université de M'Sila, ils trouveront ici toute ma gratitude pour avoir accepté d'être des examinateurs de ma thèse.

Je tiens à remercier en particulier Monsieur Hakim Baaziz, Professeur à l'Université de M'Sila pour son aide surtout du côté technique.

Je tiens à exprimer toute ma gratitude aussi à Monsieur Abdelaziz Mehdi pour son aide précieuse du côté technique.

Ma gratitude est pour mes chers parents qui ont sacrifié le plus cher pour m'éclaircir le chemin de la vie, à mon mari Ghabane Saleh qui a dû subir mes moments de doutes, à mes chers enfants Imen, Amira et Aissa.

Enfin, je n'oublierai de citer dans mes remerciements également mes collègues du groupe en particulier Torkia, Djamaa, Sameh, Khadidja et Sabah.

Dédicace

Je dédie ce travail

A mes parents qui m'ont tout donné

A mon mari et à mes enfants

A mes frères et à mes sœurs

A mes beaux parents

A mes beaux-frères et à mes belles sœurs

A tous ceux qui m'ont aidé de près ou de loin

Sommaire

Introduction générale	1
Chapitre I: Généralités sur les composés semi-conducteurs (DLS) (Diamond-Like Semi-Conductors)	
I.1. Les semi-conducteurs type diamant (DLS)	6
I.2. Structure cristalline des semi-conducteurs (DLS) type I ₂ -II-IV-VI ₄	9
I.3. Domaines d'applications des semi-conducteurs type diamant (DLS).....	12
I.3.1. Photovoltaïque	12
I.3.2. Optique non linéaire (ONL)	12
I.3.3. Thermoélectrique	13
I.3.4. Magnétisme	14
Références	15

Chapitre II: La Théorie de la fonctionnelle de la densité DFT et la méthode des ondes planes augmentées linéarisées

II.1. Introduction	17
II. 2. Résolution de l'équation de Schrödinger	17
II.3. L'approche de Hartree	20
II .4. Approximation de Hartree-Fock	21
II.5. La théorie de la fonctionnelle de la densité	23
II.5.1. Les Théorèmes de Hohenberg-Kohn	24
II.5.2. Approche de Kohn et Sham	26

II.5.2.1. Solution des équations de Kohn-Sham	28
II.5.2.2. L'auto-cohérence dans le calcul	29
II.6. Les différents types de fonctionnelles d'échange corrélation	32
II.6.1. L'approximation de la densité locale (LDA)	32
II.6.1.1. La méthode $X\alpha$	32
II.6.1.2. L'approximation de Ceperley et Alder	33
II.6.1.3. L'approximation de Hedin et Lunqvist	34
II.6.2. La généralité de L'approximation LDA (LSDA)	34
II.6.3. L'approximation de gradient généralisé (GGA)	35
II.6.4. L'approximation EV- GGA	35
II.6.5. L'approximation de Becke et Johnson modifié (mBJ).....	36
III.7. Méthode de calcul	38
II.7.1. La méthode des ondes planes augmentées (APW)	38
II.7.2. La méthode de l'onde plane augmentée linéarisées (FP-LAPW)	41
II.7.2.1 Les bases de la méthode (FP-LAPW)	42
II.7.2.2. Constructions des fonctions radiales	43
II.7.2.3. Résolution de l'équation de Poisson	44
II.7.3. Amélioration de la méthode (FP-LAPW)	45
II.7.3.1. Les fenêtres d'énergies multiples	46
II.7.3.2. La méthode LAPW+LO	48
II.7.3.3. La méthode APW+lo.....	48
II.7.4. le code Wien2k	49
Références.....	52

Chapitre III: Résultats et discussions

III.1. Introduction	54
III.2. Détails de calcul par le code Wien2K	54
III.3. Les Propriétés Structurales des composés $\text{Li}_2\text{CdGeS}_4$ et $\text{Li}_2\text{CdSnS}_4$	55
III.3.1. Détermination des paramètres structuraux des composés $\text{Li}_2\text{CdGeS}_4$ et $\text{Li}_2\text{CdSnS}_4$...	58
III.3.2. Etude de la structure cristalline des composés $\text{Li}_2\text{CdGeS}_4$ et $\text{Li}_2\text{CdSnS}_4$	64
III.4. Propriétés électronique	76
III.4.1. Structure de bande	76
III.4.2. Densité d'états électronique.....	81
III.4.3. Densité de charges électronique	85
III.5. Propriétés optiques	88
III.5. 1. Calcul de la fonction diélectrique.....	89
III.5.2. Calcul du coefficient d'absorption.....	94
III.5.3. Calcul de la réflectivité et de l'indice de refraction	94
III.6. Propriétés thermodynamiques	99
III.6.1. Formalisme du Modèle Quasi Harmonique de Debye	99
III.6.2. Effet de la température et la pression	102
III.6.2.1. Le Volume	102
III.6.2.2. Module de compressibilité	102
III.6.2.3. La température de Debye θ_D	108
III.6.2.4. Le coefficient de dilatation thermique α	110
III.6.2.5. La capacité calorifique	112
III.6.2.6. L'entropie	115
Références.....	118
Conclusion générale	120

LISTE DES TABLEAUX

Tableau. I. 1: Formules de quelques semi-conducteurs type diamant (DLS)	9
Tableau. III. 1: Les paramètres utilisés dans les calculs.	56
Tableau. III. 2: Positions atomiques des composés $\text{Li}_2\text{CdGeS}_4$ et $\text{Li}_2\text{CdSnS}_4$	56
Tableau. III. 3: Valeurs des paramètres de réseau, facteur c/a , b/a . Comparaison avec d'autres travaux théoriques et expérimentaux.....	62
Tableau. III. 4: Module de compressibilité ainsi que de sa dérivée par rapport à la pression. Comparaison avec d'autres travaux théoriques.....	63
Tableau. III. 5. a: Angles des différents tétraèdres cationiques en ($^\circ$) dans le composé $\text{Li}_2\text{CdGeS}_4$	72
Tableau. III. 5. b: Angles des différents tétraèdres cationiques en ($^\circ$) dans le composé $\text{Li}_2\text{CdSnS}_4$	73
Tableau. III. 6: Volumes (\AA^3) des tétraèdres cationiques.....	73
Tableau. III. 7: Distances interatomiques en (\AA) dans la structure cristalline des composés a) $\text{Li}_2\text{CdGeS}_4$ b) $\text{Li}_2\text{CdSnS}_4$	75
Tableau. III. 8: Largeur de la bande interdite calculée comparée à d'autres résultats expérimentaux et théoriques pour $\text{Li}_2\text{CdGeS}_4$ et $\text{Li}_2\text{CdSnS}_4$	80
Tableau. III. 9: les valeurs de la constante diélectrique statique $\epsilon_1(0)$ des composés $\text{Li}_2\text{CdGeS}_4$ et $\text{Li}_2\text{CdSnS}_4$ avec les quatres approximations.....	93
Tableau. III. 10: Les valeurs statiques de $n(0)$ des composés $\text{Li}_2\text{CdGeS}_4$ et $\text{Li}_2\text{CdSnS}_4$ avec les quatres approximations.....	98
Tableau. III. 11: Sélection des propriétés thermiques à 0K et 300K : coefficient de dilatation thermique volumique (α , 10^{-5}K^{-1}); constante de la capacités calorifique (C_v et C_p en J/mol K); module de compressibilité isotherme et adiabatique (B et B_s en GPa) ; la température de Debye (Θ_D en K) ; le coefficient de Grünstein (γ) et l'entropie (S J/molK).	117

LISTE DES FIGURES

Figure. I. 1: Structure cristalline de ZnS.....	10
Figure. I. 2: Progression de DLS du diamant aux matériaux quaternaires pour un empilement cubique compact et hexagonal compact avec un exemple de composé.....	10
Figure. I. 3: Progression de la structure des DLS hexagonale.....	11
Figure. I. 4: Structures cristallines les plus fréquemment rencontrées des composés de type $I_2-II-IV-VI_4$, mettant en évidence la mise en ordre des tétraèdres.....	11
Figure. II. 1: Diagramme du cycle auto-cohérent dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT).....	31
Figure. II. 2: Schéma de la répartition de la maille élémentaire en sphères atomiques et en région interstitielle.....	39
Figure. II. 3: Les fenêtres d'énergie multiple.....	47
Figure. II. 4: L'organigramme des programmes du code Wien2k.....	51
Figure. III. 1: Structure cristalline de Li_2CdGeS_4 et Li_2CdSnS_4 après relaxation.....	57
Figure. III. 2: Variation de l'énergie totale en fonction du volume pour le composé Li_2CdGeS_4	59
Figure. III. 3: La variation de l'énergie en fonction du rapport des paramètres de mailles b/a et c/a du composé Li_2CdGeS_4	60
Figure. III. 4: Environnement anionique tétraédrique.....	66
Figure. III. 5: Environnement cationique tétraédrique.....	66
Figure. III. 6: Schémas illustrant la connexion des tétraèdres cationiques autour de l'anion dans les composés Li_2CdGeS_4 et Li_2CdSnS_4	67
Figure. III. 7: Structure cristalline tridimensionnelle des composés Li_2CdGeS_4 et Li_2CdSnS_4	68

Figure. III. 8: Structure cristalline des composés $\text{Li}_2\text{CdGeS}_4$ et $\text{Li}_2\text{CdSnS}_4$ vue le long de l'axe c.....	69
Figure. III. 9: Mode d'agencement des différents tétraèdres cationiques selon l'axe b.....	69
Figure. III. 10: Représentation des angles du tétraèdre Li-S ₄ dans le composés $\text{Li}_2\text{CdSnS}_4$ calculées par LDA.....	71
Figure. III. 11: Première zone de Brillouin pour le réseau orthorhombique simple et les points k de haute symétrie.....	76
Figure. III. 12: La structure de bandes des composés $\text{Li}_2\text{CdGeS}_4$ et $\text{Li}_2\text{CdSnS}_4$ par les approximations : a)- LDA, b)-GGA, c)-EV-GGA, d)-mBJ.....	78, 79
Figure. III. 13: La densité d'états totale de $\text{Li}_2\text{CdGeS}_4$ et $\text{Li}_2\text{CdSnS}_4$ calculée par les approximations a)- LDA, b)-GGA, c)-EV-GGA, d)-mBJ.....	82
Figure. III. 14: La densité d'états partielle : a) Cd, b) Ge/Sn, c) Li, d) S.....	83, 84
Figure. III. 15: Distribution de charges électronique de valence dans le plan (110) pour pour $\text{Li}_2\text{CdGeS}_4$ et $\text{Li}_2\text{CdSnS}_4$ calculée par la GGA.....	86
Figure. III. 16: Distribution de charges électronique de valence dans le plan (100) pour $\text{Li}_2\text{CdGeS}_4$ et $\text{Li}_2\text{CdSnS}_4$ calculée par la GGA.....	87
Figure. III. 17: La partie imaginaire $\epsilon_2(\omega)$ de la fonction diélectrique des composés $\text{Li}_2\text{CdGeS}_4$ et $\text{Li}_2\text{CdSnS}_4$	91
Figure. III. 18: la partie réelle $\epsilon_1(\omega)$ de la fonction diélectrique des composés $\text{Li}_2\text{CdGeS}_4$ et $\text{Li}_2\text{CdSnS}_4$	92
Figure. III. 19: Le coefficient d'absorption des composés $\text{Li}_2\text{CdGeS}_4$ et $\text{Li}_2\text{CdSnS}_4$	95
Figure. III. 20: La réflectivité des composés des composés $\text{Li}_2\text{CdGeS}_4$ et $\text{Li}_2\text{CdSnS}_4$	96
Figure. III. 21: L'indice de réfraction des composés $\text{Li}_2\text{CdGeS}_4$ et $\text{Li}_2\text{CdSnS}_4$	97
Figure. III. 22: Variation du volume de la cellule en fonction de la température à différentes pressions.....	104
Figure. III. 23: Variation du volume de la cellule en fonction de la pression à différentes températures.....	105

Figure. III. 24: Variation du module de compressibilité de la cellule en fonction de la température à différentes pressions.....	106
Figure. III. 25: Variation du module de compressibilité de la cellule en fonction de la pression à différentes températures.....	107
Figure. III. 26: Variation de la température de debye en fonction de la température des composés $\text{Li}_2\text{CdGeS}_4$ et $\text{Li}_2\text{CdSnS}_4$ à différentes pressions.....	109
Figure. III. 27: Variation de la dilatation thermique α en fonction de la température des composés $\text{Li}_2\text{CdGeS}_4$ et $\text{Li}_2\text{CdSnS}_4$ à différentes pressions.....	111
Figure. III. 28: Variation de la capacité calorifique à volume constant C_v des composés $\text{Li}_2\text{CdGeS}_4$ et $\text{Li}_2\text{CdSnS}_4$ en fonction de la température à différentes pressions.....	113
Figure. III. 29: Variation de la capacité calorifique à pression constante C_p des composés $\text{Li}_2\text{CdGeS}_4$ et $\text{Li}_2\text{CdSnS}_4$ en fonction de la température à différentes pressions.....	114
Figure. III. 30: Variation de l'entropie S des composés $\text{Li}_2\text{CdGeS}_4$ et $\text{Li}_2\text{CdSnS}_4$ en fonction de la température à différentes pressions.....	116

Introduction générale

Introduction:

Actuellement les progrès technologiques et industriels dépendent fortement de l'état d'avancement des matériaux. La science des matériaux englobe un certain nombre de domaines, parmi lesquels les polymères, les matériaux composites et les semi-conducteurs. Un intérêt particulier est porté aux semi-conducteurs à cause de leur utilisation dans certaines applications : électronique, énergie solaire etc.

La recherche de nouveaux matériaux aux propriétés physiques et/ou chimiques spécifiques est un enjeu majeur de l'industrie actuelle, et ce quels que soient les domaines d'applications considérés (matériaux émergents, micro-électronique, environnement, biomatériaux, énergie etc.). Un des exemples que l'on puisse donner est la recherche de matériaux dits " Diamond-Like Semi-Conductors (DLS)", qui ont reçu une attention particulière comme matériaux. Ils ont fait l'objet d'intensives recherches dans les domaines des conducteurs ioniques au lithium [1], Photovoltaïques [2], optiques non linéaires [3, 4], thermoélectriques [5-9] et la spintronique [10].

Les matériaux (DLS) binaires et ternaires ont été suffisamment étudiés, contrairement aux matériaux quaternaires qui possèdent plus de flexibilité et de fonctionnalité. Ces composés quaternaires n'ont pas autant d'intérêt dû à la difficulté de leur synthèse. Les (DLS) quaternaires devraient avoir une large gamme des propriétés physiques qui doit être augmentée à mesure que le degré de substitution cationique augmente.

La variété de ces matériaux et le nombre élevé de leurs structures ont pour conséquence une richesse et une diversité considérable de leurs propriétés. Beaucoup de recherches sur les composés quaternaires de type $I_2-II-IV-VI_4$ ($I=Cu, Ag$; $II= Cd, Zn$; $IV= Ge, Sn$; $VI= S, Se$) ont été rapportées [9-18], alors que peu de travaux concernant les composés $Li_2 II-IV-VI_4$ [19- 21] ont vu le jour. Récemment, les matériaux Li_2CdGeS_4 et Li_2CdSnS_4 ont été synthétisés sous deux formes monocristallin et polycristallin par Lekse et al [21].

Les propriétés physiques intéressantes et les éventuelles applications technologiques nous ont motivés pour contribuer à l'étude de quelques propriétés physico-chimiques non explorées des composés Li_2CdGeS_4 et Li_2CdSnS_4 , telles que les propriétés structurales, électroniques, optiques et thermodynamiques en utilisant la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la

densité. Le calcul des propriétés thermodynamiques est effectué en se basant sur le modèle quasi-harmonique de Debye [22] implémenté dans le code GIBBS2 [23, 24].

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

Dans la dernière décennie, on a constaté un développement considérable dans l'étude théorique des propriétés des matériaux et l'efficacité des méthodes employées s'est améliorée au cours du temps. Des études sont menées en utilisant des méthodes *ab-initio* et des méthodes atomistiques, qui ont différents avantages dans les résultats qu'elles produisent.

Les simulations quantiques permettent aujourd'hui d'explorer les propriétés structurales, électroniques et dynamiques de la matière sans connaissance expérimentale *a priori* des systèmes étudiés. Il est ainsi possible de calculer avec des précisions croissantes et pour des systèmes de plus en plus larges des grandeurs aussi diverses que les coefficients élastiques, le spectre d'absorption optique ou encore la caractéristique courant-tension d'une diode moléculaire. L'absence de paramètres empiriques permet de plus à ces approches d'explorer la matière dans des conditions extrêmes inaccessibles à l'expérience. Leur caractère prédictif autorise finalement les simulations quantiques à proposer de nouveaux matériaux, dans l'attente d'une hypothétique synthèse expérimentale.

Parmi les méthodes *ab-initio* la plus connue est celle des ondes planes augmentées, totalement linéaires (FP-LAPW) pour le calcul de l'énergie totale. Elle est restée la méthode la plus utilisée et la plus efficace durant plusieurs années. Son avantage réside dans le fait qu'elle peut traiter un grand nombre d'atomes. Ce dernier atteint actuellement une dizaine de centaines d'atomes et pourrait atteindre une centaine de milliers d'atomes dans les prochaines années. Contrairement aux méthodes empiriques ou semi-empiriques qui utilisent des valeurs expérimentales pour ajuster les paramètres de départ, la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) dans le cadre de la DFT n'utilise que les propriétés intrinsèques des matériaux.

Cette thèse a pour but de contribuer à la détermination des propriétés structurales électroniques, optiques ainsi que les propriétés thermodynamiques des semi-conducteurs

(DLS) quaternaires $\text{Li}_2\text{CdGeS}_4$ et $\text{Li}_2\text{CdSnS}_4$ qui sont à notre avis moins étudiés surtout théoriquement en utilisant la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et l'approximation quasi-harmonique de Debye par le programme GIBSS2.

La thèse sera organisée comme suit:

- 1- Le premier chapitre de cette thèse est consacré à une synthèse bibliographique sur les semi-conducteurs (Diamond-Like Semi-Conductors) (DLS) en particulier : leurs structures cristallines ainsi que leurs applications.
- 2- La méthode de calculs fera l'objet du second chapitre, où nous présentons les méthodes ab-initio, les différentes approximations et la théorie de la Fonctionnelle de la densité (DFT) ainsi que le code WIEN2K utilisé.
- 3- Le troisième chapitre est réservé à la présentation des résultats obtenus et les interprétations que nous pouvons faire. Plus particulièrement la présentation de l'étude des propriétés structurales, électroniques optique et thermodynamique des deux composés $\text{Li}_2\text{CdGeS}_4$ et $\text{Li}_2\text{CdSnS}_4$.
- 4- Enfin nous concluons ce travail en rappelant les principaux résultats obtenus.

Références

- [1] R. Kanno, T. Hata, Y. Kawamoto and M. Irie, *Solid State Ionics*. **130** (2000) 97.
- [2] A. Goetzberger, C. Hebling, and H-W. Schock, *Mater. Sci. Eng. R* **40** (2003) 1.
- [3] J. A. Brant, D. J. Clark, Y. S. Kim, J. I. Jang, J-H. Zhang and J. A. Aitken, *Chem. Mater.* **26** (2014) 3045.
- [4] M. C. Ohmer, R. Pandey and B. H. Bairomov, *MRS. Bull.* **23** (1998) 16.
- [5] G. C. Catella, and D. Burlage, *MRS. Bull.* **23** (1998) 28.
- [6] G. E. Davidyuk, O. V. Parasyuk, S. A. Semenyuk and Y. E. Romanyuk, *Inorg. Mater.* **39** (2003) 919.
- [7] M. L. Liu, I. W. Chen, F. Q. Huang and L. D. Chen, *Adv. Mater.* **21** (37) (2009) 3808.
- [8] X. Y. Shi, F. Q. Huang, M. L. Liu, and L. D. Chen, *Appl. Phys. Lett.* **94** (2009) 122103.
- [9] C. Sevik and T. Çağın, *Phys. Rev. B.* **82** (2010) 045202.
- [10] S. J. Pearton, C. R. Abernathy, D. P. Norton, A. F. Hebard, Y. D. Park, L. A. Boatner and J. D. Budai, *Mater. Sci. Eng. R* **40** (2003) 137.
- [11] K. J. Bachmann, E. Buehler, J. L. Shay and J. H. Wernick, *U. S. Publ. Pat. Appl. B* **382** (1975) 021.
- [12] E. Parthé, K. Yvon and R. H. Dietch, *Acta Crystallogr. Sec. B.* **25** (1969) 1164.
- [13] W. Schäfer and R. Nitsche, *Mater. Res. Bull.* **9** (1974) 645.
- [14] A. F. Moodie and H. J. Whitfield, *Acta Crystallogr. Sec. B.* **42** (1986) 236.
- [15] E. Roque Infante, J. M. Delgado and S. A. López Rivera, *Mater. Lett.* **33** (1997) 67.
- [16] O. V. Parasyuk, L. D. Gulay, Ya. E. Romanyuk and I. D. Olekseyuk, *J. Alloy compd.* **334** (2002) 143.
- [17] M. Quintero, A. Barreto, P. Grima, R. Tovar, E. Quintero, J. S. Porras, J. Ruiz, J.C. Woolley, G. Lamarche and A-M. Lamarche, *Mater. Res. Bull.* **34** (1999) 2263.
- [18] O. V. Parasyuk, L. D. Gulay, Ya. E. Romanyuk and L.V. Piskach, *J. Alloy compd.* **329** (2001) 202.
- [19] M. S. Devi and K. Vidyasagar, *J. Chem. Soc, Dalton Trans.* **9** (2002) 2092.

[20] J. W. Lekse, M. A. Moreau, K. L. McNerny, J. Yeon, P. S. Halasyamani and J. A. Aitken, *Inorg. Chem.* 48 (2009) 7516.

[21] X. Li, W. Peng and H. Fu, *J. Alloy compd.* **581** (2013) 867.

[22] M. A. Blanco, E. Francisco, E and V. Luaña, *Comput. Phys. Commun.*, 158, (2004) 57.

[23] A. Otero-de-la-Roza, D. Abbasi-Pérez and V. Luaña, *Comput. Phys. Commun.***182** (2011) 2232.

[24] A. Otero-de-la-Roza, and V. Luaña, *Comput. Phys. Commun.* **182** (2011) 1708.

Chapitre I

Généralités sur les composés semiconducteurs type diamant

(DLS)

(Diamond-Like Semi-Conductors)

I. 1. Les semi-conducteurs type diamant (DLS):

Les semi-conducteurs type diamant (DLS: Diamond-Like Semi-Conductors) se réfèrent à la classe des matériaux de valence normale avec des structures qui ressemblent à celle du diamant et qui cristallisent dans une structure, soit cubique compact, soit hexagonale compact ayant une largeur de bande interdite généralement inférieure à 4 eV [1,2].

Les DLS sont des composés de valence normale parce que leurs éléments constitutifs tendent à accepter, donner et / ou partager des électrons pour obtenir un octet [3]. Le caractère de la liaison au sein de ces composés varie de l'ionique au covalente ou mixte ionique - covalente. Le degré de liaison considéré peut être déterminé par la différence d'électronégativités des atomes participant à la liaison. En plus d'être des composés de valence normale, les DLS respectent un ensemble de quatre règles [4]. Celles-ci régissent la stabilité des structures cristallines de ces composés.

La première règle est que la concentration moyenne d'électrons de valence doit être égale à quatre. Par exemple, prenons le composé $\text{Cu}_2\text{CdGeS}_4$, il a 2 atomes de cuivre, chacun avec 1 électron de valence, un atome de cadmium avec 2 électrons de valence, un atome de germanium avec 4 électrons de valence et 4 atomes de soufre, chacun avec 6 électrons de valence. Lors de la sommation, il ya un total de 32 électrons de valence dans une unité formulaire. Le nombre d'électrons est alors divisé par le nombre total d'atomes par unité formulaire (8) pour obtenir une moyenne de quatre 4 électrons par atome. Cette règle peut être généralisée pour chaque type de DLS. La concentration moyenne d'électrons de valence s'exprime par la relation suivante :

$$\bar{X}_{ve} = \frac{((n_{cation1} * ve_{cation1}) + (n_{cation2} * ve_{cation2}) + (n_{cation3} * ve_{cation3}) + (n_{anion} * ve_{anion}))}{(n_{cation1} + n_{cation2} + n_{cation3} + n_{anion})} \quad (\text{I.1})$$

Avec ve_{cation} et ve_{anion} sont le nombre d'électrons de valence par cation et anion, respectivement et n_{cation}, n_{anion} sont le nombre de cations et d'anions dans l'unité formulaire.

La deuxième règle est que la concentration moyenne d'électrons de valence par anion doit être égale à huit. Si nous utilisons à nouveau $\text{Cu}_2\text{CdGeS}_4$ comme exemple, nous avons 32 électrons de valence et 4 anions. La division donne 8 électrons par anion. Comme pour la première règle, nous pouvons généraliser cette règle pour chaque type de DLS.

$$\frac{\bar{X}ve}{anion} = \frac{((n_{cation1} * ve_{cation1}) + (n_{cation2} * ve_{cation2}) + (n_{cation3} * ve_{cation3}) + (n_{anion} * ve_{anion}))}{(n_{anion})} \quad (I.2)$$

La troisième règle est que les semi-conducteurs type diamant doivent obéir à la deuxième règle de Pauling [4]. Selon le principe de valence électrostatique de Pauling, dans une structure de coordination stable, la somme des valences associées aux liaisons, ou forces de liaisons qui lient les cations à un anion, est égale à la charge de cet anion. La force de liaison est la charge du cation divisée par sa coordination, telle qu'exprimée ci-dessous:

$$S_i = Z_i/V_i \quad (I.3)$$

Où S_i est la valence du cation i , Z_i est la charge et V_i est son nombre de coordination.

Si ξ est la charge de l'anion, la stabilité électrostatique est exprimée par la relation suivante:

$$\xi = \sum_i S_i = \sum_i Z_i / V_i \quad (I.4)$$

L'application de cette règle au composé (DLS) $\text{Cu}_2\text{CdGeS}_4$ donne :

La forces des liaisons S_i des cations Cu^+ , Cd^{2+} et Ge^{4+} est égale à $1/4$, $1/2$ et 1 respectivement.

La charge de l'anion S^{2-} est égale à la somme des valences des cations : $2 \times 1/4 + 1/2 + 1 = 2$.

La quatrième règle stipule que pour les composés semi-conducteurs de type diamant, tous les atomes adoptent la coordination tétraédrique. Cette règle assure que ces composés ont un empilement ionique type diamant cubique ou hexagonal.

Les charges des ions sont, autant que possibles dans un composé ionique, neutralisées par leurs voisins immédiats. Le minimum d'énergie potentielle exige la neutralisation des

charges sur une courte distance par un entourage de signe contraire. Les plus proches voisins d'un ion positif seront donc des ions négatifs et inversement. L'empilement des ions tend à être aussi compact que possible, sans que la distance entre deux ions puisse être inférieure à la somme de leur rayon. Chaque cation est entouré d'anions formant un polyèdre de coordination. La distance cation - anion est déterminée par la somme de rayons ioniques respectifs. Il pourrait être possible d'utiliser le rapport des rayons ionique pour prévoir la structure cristalline probable d'un composé. Selon la règle de Pauling, pour une coordination tétraédrique le rapport du rayon devrait être compris entre 0,225 et 0,414, cette limite est élargie jusqu'à 0,67 pour les structures semi-conducteurs type diamant (DLS) [4]. Le calcul des rapports de rayon r_{+}/r_{-} pour les ions des deux composés $\text{Li}_2\text{CdGeS}_4$ et $\text{Li}_2\text{CdSnS}_4$ à donner les valeurs : $r(\text{Ge}^{4+})/r(\text{S}^{2-}) = 0.29$; $r(\text{Sn}^{4+})/r(\text{S}^{2-}) = 0.39$ et $r(\text{Li}^{+})/r(\text{S}^{2-}) = 0.32$ et $r(\text{Cd}^{2+})/r(\text{S}^{2-}) = 0.53$.

Cependant Certaines structures cristallines des composés type (DLS) qui ont été étudiées, leurs ions présentent une coordination tétraédrique en dépit de rapports des rayons qui se situent légèrement en dehors de la plage de Pauling tel que le soufre et le sélénium [4]. Cela signifie que la liaison est rarement véritablement ionique et qu'un degré de covalence intervient fréquemment. Il faut se rappeler que Pauling a conçu ses règles basées sur les structures cristallines connues à l'époque, qui comprenaient principalement des oxydes et des composés purement ioniques.

Connaissant les états d'oxydation possible et les configurations des électrons de valence à partir du Tableau périodique, on peut prévoir de nouveaux matériaux semi-conducteurs type diamant répondant aux règles citées précédemment. Le tableau 1.1 regroupe quelques formules des semi-conducteurs type diamant (DLS) binaires, ternaires et quaternaires avec le nombre d'électrons de valence, représenté par les chiffres romains et le nombre d'atomes par unité de formule représentée par indices. Les composés de la formule $\text{I}_2\text{-II-IV-VI}_4$ font l'objectif principal de ce travail.

Tableau. I. 1: Formules de quelques semi-conducteurs type diamant (DLS).

Binaire	Ternaire	Quaternaire
I-VII	I-IV ₂ -V ₃	I-III-IV ₂ -V ₄
II-VI	II-IV-V ₂	II-III ₂ -IV-V ₄
III-V	I ₂ -IV-VI ₃	I-II ₂ -III-VI ₄
IV-IV	I ₃ -V-VI ₄	I ₂ -II-IV-VI ₄

I.2. Structure cristalline des semi-conducteurs (DLS) type I₂-II-IV-VI₄ :

La progression vers les composés binaires [1, 2, 5] peut être imaginée par le remplacement de la moitié des sites de carbone avec des cations et l'autre moitié avec les anions. L'un des composés binaires qui est très répandu et qui a une attention particulière comme matériau est le sulfure de zinc ZnS. C'est un semi-conducteur II-VI qui peut adopter soit une structure cubique compact, soit hexagonale compact (Figure I.1) formant les sphalerites minéraux (zinc blende) et la wurtzite, respectivement [6,7].

Si l'on envisage une autre substitution ordonnée sur les sites de cations, on peut obtenir des composés ternaires et quaternaires qui sont des dérivés des composés binaires et possédant la même structure tétraédrique. Comme le montre la Figure (I.2).

Les semi-conducteur type diamant de formule I₂-II-IV-VI₄ cristallisent dans les groupes d'espace I-42m [8], Pn [9], Pmn2₁ [10] et Pna2₁ [11] correspondant à la phase stannit et wurtz-stannit. Les structures correspondantes au groupe I-42m dérivent de la structure diamant cubique alors que les structures dans les groupes d'espace Pn, Pmn2₁ et Pna2₁ proviennent de la structure diamant hexagonale comme le montre la Figure (I.3). Ces structures ont la même disposition des anions et ne diffèrent que dans l'ordre des cations (Figure I.4). Cela peut conduire à des défis dans des améliorations de structure, en particulier dans les situations où les cations sont similaires en taille ou isoélectroniques, ainsi que des difficultés à distinguer entre eux en utilisant des techniques de diffraction des rayons x.

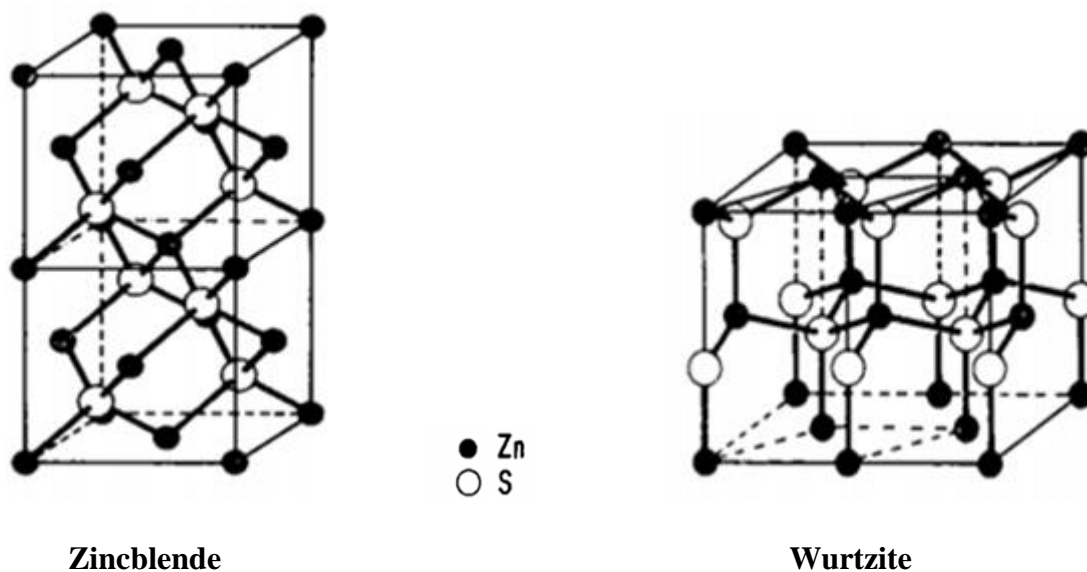


Figure. I. 1: Structure cristalline de ZnS.

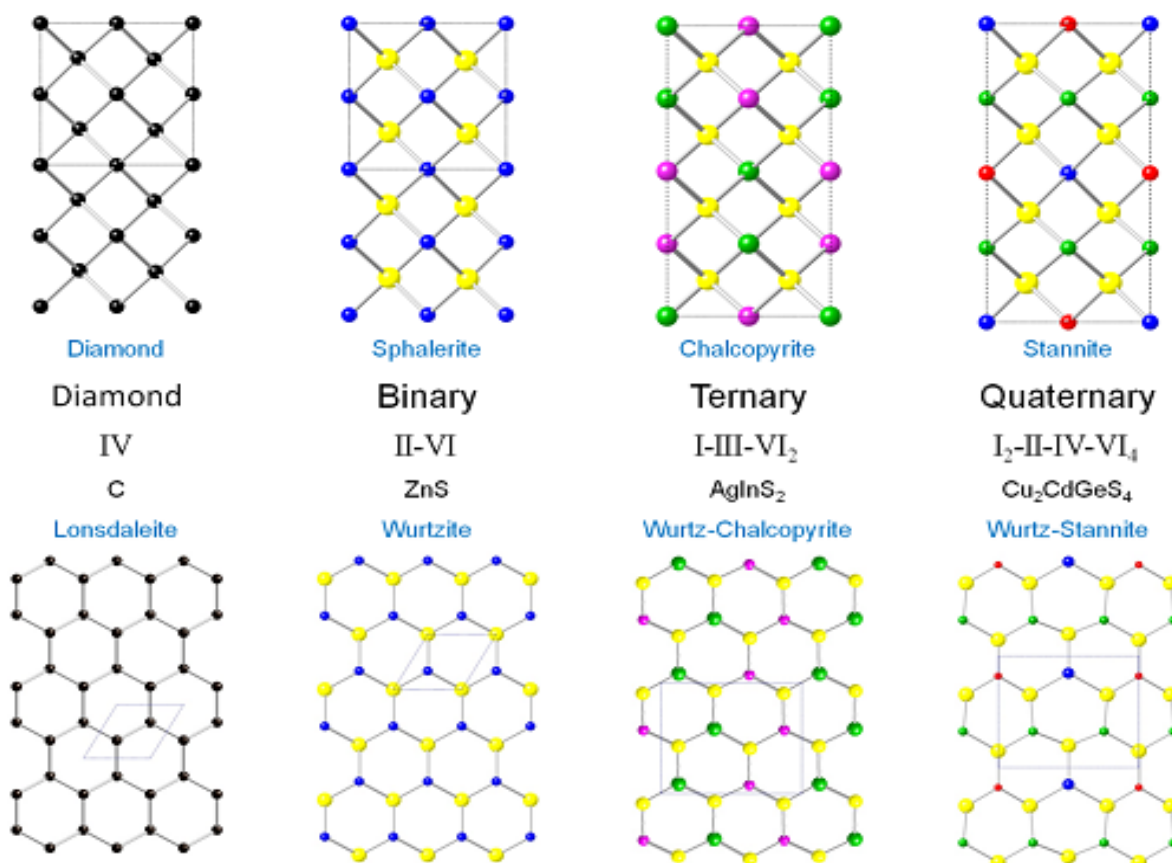


Figure. I. 2: Progression de DLS du diamant aux matériaux quaternaires pour un empilement cubique compact et hexagonal compact avec un exemple de composé.

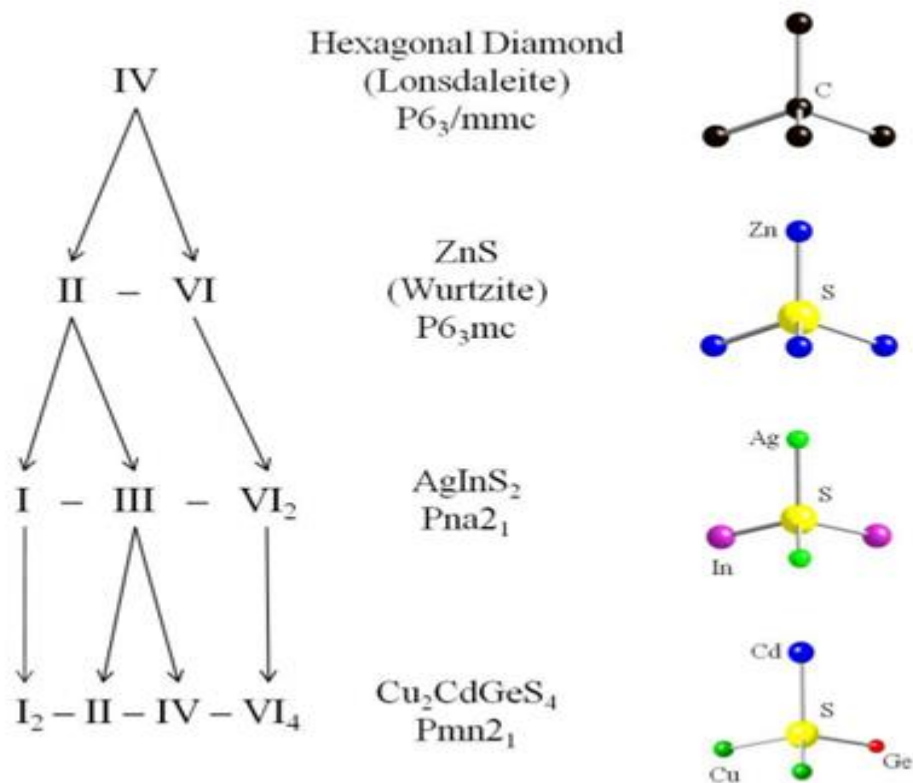


Figure. I. 3 : Progression de la structure des DLS hexagonale

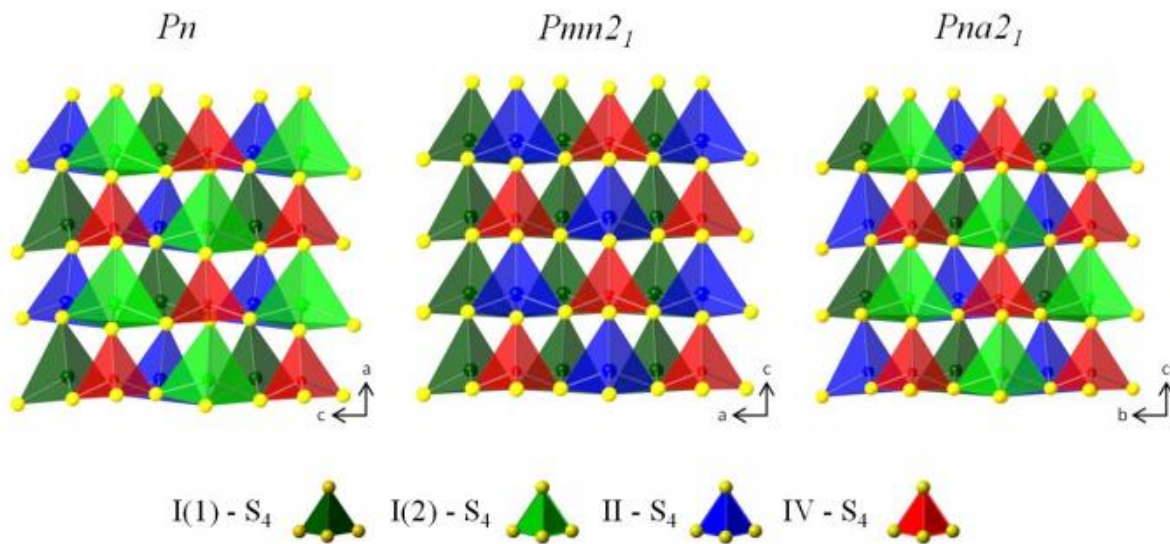


Figure. I. 4 : Structures cristallines les plus fréquemment rencontrées des composés de type I₂-II-IV-VI₄, mettant en évidence la mise en ordre des tétraèdres.

I.3. Domaines d'applications des semi-conducteurs type diamant (DLS):

I.3.1. Photovoltaïque:

Pour subvenir aux besoins énergétiques mondiaux, tout en tenant compte de la diminution des ressources fossiles, il est nécessaire de diversifier les ressources d'énergie et de se tourner vers les énergies renouvelables, largement disponibles. L'énergie photovoltaïque constitue une solution intéressante aux problèmes d'approvisionnement. 99% des cellules photovoltaïques sont à ce jour à base de silicium mais une autre technologie basée sur d'autres matériaux tend à se développer pour résoudre le problème des coûts de production.

Les matériaux semi-conducteurs type diamant (DLS) poly-cationiques sont donc très prometteurs pour les technologies solaires en raison de leur souplesse inhérente de composition. Ceci permet d'ajuster la largeur de gap entre 1.1 eV à 1.7 eV, ce qui est prévu être la gamme optimale pour les applications photovoltaïque [12]. Parmi ces matériaux $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) et $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ (CZTSe) qui ont des gaps énergétiques de 1.45 eV et 1.41 eV, respectivement, et sont à base d'éléments abondants et non toxiques, et qui augmentent considérablement l'intérêt des matériaux de type diamant (DLS) [13,14].

Même si l'efficacité des cellules solaires DLS quaternaire n'est pas encore aussi haute que leurs homologues à base de silicium [15], le grand nombre de compositions possibles de ces matériaux font candidats viables pour l'avenir des cellules solaires.

I.3.2. Optique non linéaire (ONL):

Les DLS présentent un intérêt particulier pour la génération de seconde harmonique (également appelé doublage de fréquence : GSH) qui est un phénomène d'optique non linéaire dans lequel des photons interagissant avec un matériau non linéaire sont combinés pour former de nouveaux photons avec le double de l'énergie, donc avec le double de la fréquence ou la moitié de la longueur d'onde des photons initiaux. Ce phénomène, est utilisé aujourd'hui pour applications laser et spectroscopie [16].

Les matériaux quaternaires (DLS) sont intéressants, du fait des bonnes propriétés générales de cette classe de matériaux en terme d'efficacité non linéaire et de résistance aux dommages laser, combinées à leur grande richesse chimique. Ces composés présentent alors

des propriétés non linéaires intrinsèques, spécifiques, liées à leur composition et à leur structure qui détermine leur domaine spectral d'application.

Les composés (DLS) ternaires tels que AgGaS_2 , AgGaSe_2 et CuGaS_2 [17-21] sont déjà utilisés pour leur réponse (GSH) dans la région infrarouge. Cependant, la recherche et le développement menés récemment sur des matériaux quaternaire (DLS) contenant Li dans le domaine de l'optique non linéaire ont permis de mettre en évidence des réponses (GSH) 100 fois plus élevées que celles du quartz [22]. Les composés $\text{Li}_2\text{CdGeS}_4$ et $\text{Li}_2\text{CdSnS}_4$ suscitent un grand intérêt comme nouveaux matériaux (ONL) [22, 23], en raison de leurs propriétés structurales, électriques ainsi que les propriétés optiques.

I.3.3. Thermoélectrique:

L'effet thermoélectrique est un phénomène réversible de conversion réciproque d'énergie thermique en énergie électrique, comme l'effet Peltier, l'effet Thomson et l'effet Seebeck. La performance d'un matériau thermoélectrique s'exprime à travers le facteur de mérite adimensionnel ZT :

$$ZT = TS^2 \frac{\sigma}{K} \quad (\text{I. 5})$$

Avec T la température absolue (en Kelvin), S le pouvoir thermoélectrique (ou coefficient de Seebeck), σ la conductivité électrique et K la conductivité thermique.

Afin d'obtenir un facteur de mérite élevé, il faut simultanément un pouvoir thermoélectrique important pour convertir efficacement un gradient de température en différence de potentiel (ou un flux de chaleur en électricité), une faible résistivité électrique pour limiter l'effet Joule et une faible conductivité thermique pour imposer un gradient de température le plus grand possible.

Toutes ces grandeurs sont liées les unes aux autres car elles dépendent toutes de la concentration de porteurs de charge au sein du matériau.

L'intérêt des composés semi-conducteurs type diamant dans l'application thermoélectrique découlent de leur structure chimique. La présence d'éléments de masse atomique élevée conduit à une faible conductivité thermique. Ce qui permettra d'optimiser le facteur de mérite thermoélectrique ZT . Bien que la présence d'éléments lourds conduit à une

faible conductivité électrique mais qui peut être modifiée par un dopage comme c'est le cas des composés $\text{Cu}_{2+x}\text{Zn}_{1-x}\text{SnSe}_4$ et $\text{Cu}_2\text{ZnSn}_{1-x}\text{In}_x\text{Se}_4$ [14, 24].

I.3.4. Magnétisme:

Une autre propriété potentielle d'intérêt pour les DLS est le ferromagnétisme. Ce phénomène se produit lorsque le matériau possède un moment magnétique résultant de la présence d'éléments magnétiques tels que Fe ou Mn dû à leurs électrons non appariés. Ces matériaux sont intéressants pour des applications potentielles dans des dispositifs électroniques, en particulier des cartes de circuit imprimé et des dispositifs de spintronique pour le transfert, le stockage et le traitement de l'information électronique [25,26]. Une méthode pour trouver ces matériaux potentiels consiste à cibler de manière synthétique des DLS quaternaires de formule $\text{I}_2\text{-II-IV-VI}_4$ où II est soit Fe soit Mn [27-36].

Références

- [1] N. A. Goryunova. The Chemistry of Diamond-Like Semiconductors; Anderson, J. C. Ed; The MIT Press: Cambridge, U.K. (1965).
- [2] E. Parthé, Crystal Chemistry of Tetrahedral Structures ; Gordon and Breach Science Publishers : New York, NY, (1964).
- [3] L. Pauling. The Nature of the Chemical Bond, 3rd ed.; Cornell University Press ; Ithaca, NY, 1960.
- [4] L. Pauling, J. Am. Chem. Soc. **51** (1929) 1010.
- [5] F. P. Bundy and J. S. Kasper, J. Chem. Phys. **46** (1967) 3437.
- [6] J. C. Jamieson and H. H. Demarest, J. Phys. Chem. Solid. **41**(1980) 963.
- [7] G.Y. Chao and R. A. Gault, Can. Mineral. **36** (1998) 775.
- [8] L. O. Brockway, Z. Kristallogr. **89** (1934) 434.
- [9] J.W. Lekse, B.M. Leverett, C.H. Lake and J.A. Aitken, J. Solid State Chem. **181** (2008) 3217
- [10] E. Parthé, K. Yvon and R.H. Deitch, Acta. Crystallogr. **B 25** (1969)1164.
- [11] W. Schäfer and R. Nitsche, Mater. Res. Bull. **9** (1974) 645.
- [12] A. Goetzberger, C. Hebling and H. W. Schock, Mater. Sci. Eng. **R 40** (2003) 1.
- [13] N. Nakayama and K. Ito, Appl. Surf. Sci. **92** (1996) 171.
- [14] M. L. Liu, I. W. Chen, F. Q Huang, and L. D Chen, Adv. Mater. **21** (2009) 3808.
- [15] M. A. Green, K. Emery, Y. Hisikawa and W. Warta, W. Prog. Photovolt: Res. Appl. **15** (2007) 425.
- [16] Y. Kim, S. W. Martin, K. M. Ok and P. S. Halasyamani, Chem. Mater. **17** (2005) 204.
- [17] W. Ruderman, J. Maffetone, D. Zelman and D. Poirier, Mater. Res. Soc. Symp. Proc. **484** (1998) 519.
- [18] G. C. Bhar and R. C. Smith, Phys. Status. Solidi. **13** (1972) 157.
- [19] D. S. Chemla, P. J. Kupecek, D. S. Robertson and R. C. Smith, Commun. **3** (1971) 29.
- [20] G. C. Catella and D. Burlage, MRS Bull. **23** (1998) 28.
- [21] A. G. Jackson, M. C. Ohmer and S. R. Leclair, Infrared Phys. Technol. **38** (1997) 233.

- [22] J. W. Lekse, M. A. Moreau, K. L. McNerny, J. Yeon, P. S. Halasyamani and J. A. Aitken, *Inorg. Chem.* **48** (2009) 7516.
- [23] Y. Li, W. Fan, H. Sun, X. Cheng, P. Li and X. Zhao, *J. Phys. Condens. Matter.* **23** (2011) 225.
- [24] X. Y. Shi, F. Q. Huang, M. L. Liu and L. D. Chen, *Appl. Phys. Lett.* **94** (2009) 122103.
- [25] I. Žutić, J. Fabian and S. Das Sarma, *Rev. Mod. Phys.* **76** (2004) 323.
- [26] G. Schmidt and L. W. Molenkamp, *Semicond. Sci. Technol.* **17** (2002) 310.
- [27] C. Rincón, M. Quintero, E. Moreno, C. Power, E. Quintero, J. A. Henao, M. A. Macías, G. E. Delgado, R. Tovar and M. Morocoima, *Solid State Comm.* **151** (2011) 947.
- [28] E. Quintero, M. Quintero, E. Moreno, L. Lara, M. Morocoima, F. Pineda, P. Grima, R. Tovar, P. Bocaranda, J. A. Henao, and M. A. Macías, *J. Phys. Chem. Solids.* **71** (2010) 993.
- [29] T. Fukushima, K. Yamauchi, and S. Picozzi, *Phys. Rev. B* **82** (2010) 014102.
- [30] G. Nénert and T. M. Palstra, *J. Phys. Condens. Matter.* **21** (2009) 176002.
- [31] T. Fries, Y. Shapira, F. Palacio, M. C. Morón, G. J. McIntyre, R. Kershaw, A. Wold and E. J. McNiff, *Phys. Rev. B* **56** (1997) 5425.
- [32] J. C. Woolley, G. Lamarche, A. M. Lamarche, H. Rakoto, J. M. Broto, M. Quintero, M. Morocoima, E. Quintero, J. Gonzalez, R. Tovar, R. Cadenas, P. Bocoranda and J. Ruiz, *J. Magn. Magn. Mater.* **257** (2003) 87.
- [33] M. Quintero, R. Cadenas, R. Tovar, E. Quintero, J. Gonzalez, J. Ruiz, J. C. Woolley, G. Lamarche, A. M. Lamarche, J. M. Broto, H. Rakoto and R. Barbaste, *Physica B* **294** (2001) 471.
- [34] E. Quintero, R. Tovar, M. Quintero, G. Sánchez-Porrás, P. Bocaranda, J. M. Broto, H. Rakoto, R. Barbaste, J. C. Woolley, G. Lamarche and A. M. Lamarche, *Phys. Stat. Sol. B* **220** (2000) 417.
- [35] E. Quintero, R. Tovar, M. Quintero, J. Gonzalez, J. M. Broto, H. Rakoto, R. Barbaste, J. C. Woolley, G. Lamarche and A. M. Lamarche, *J. Magn. Magn. Mater.* **210** (2000) 208.
- [36] G. P. Bernardini, D. Borrini, A. Caneschi, F. Di Benedetto, D. Gatteschi, S. Ristori, and M. Romanelli, *Phys. Chem. Minerals.* **27** (2000) 453.

Chapitre II

*La Théorie de la fonctionnelle
de la densité (DFT)*

et

*la méthode des ondes planes
augmentées linéarisées*

II.1. Introduction:

Les propriétés physiques d'un système solide, illustré par l'image d'électrons légers en mouvement autour de noyaux lourds, dépendent du comportement de sa structure électronique. La mécanique quantique fournit le cadre idéal à cette étude.

Une description complète d'un système quantique à N électrons requiert le calcul de la fonction d'onde correspondante: $\Psi(r_1, r_2, \dots, r_n)$ (le spin est omis ici pour raison de simplicité). En principe ceci peut être obtenu à partir de l'équation de Schrödinger indépendante du temps [1], mais en pratique le potentiel subi par chaque électron est imposé par le mouvement, non seulement des plus proches voisins mais également par l'ensemble des autres électrons du système réel. Ceci nécessiterait la solution d'une équation de Schrödinger avec $\sim 10^{23}$ équations différentielles simultanées. En général, il n'est pas possible de résoudre cette équation et le recours à des approximations s'impose. Nous présentons dans ce chapitre les fondements théoriques de la méthode ab initio utilisée dans ce travail. Nous commençons tout d'abord par les approximations quantiques fondamentales introduites pour résoudre l'équation de Schrödinger pour un système complexe, à savoir l'approximation de Born-Oppenheimer [2] et l'approximation de Hartree-Fock [3,4]. Nous introduisons par la suite le concept de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) qui est basé principalement sur les théorèmes de Hohenberg et Kohn [5] et l'approche de Kohn et Sham [6]. Nous expliquons comment le potentiel d'échange-corrélation peut être traité à travers différentes approximations (LDA, GGA, EV-GGA et MBJ).

Ensuite, nous décrivons les différents choix possibles pour la base des fonctions d'ondes et pour la forme du potentiel, plus particulièrement les Ondes Planes Augmentées Linéarisées qui sont implémentées dans le code WIEN2k que nous avons utilisé.

II. 2. Résolution de l'équation de Schrödinger:

Le problème général d'un système de N_e électrons et N_α noyaux, peut être posé sous la forme d'une équation du mouvement de toutes les particules présentes dans le système. Le calcul de l'énergie totale d'un tel système en interaction est obtenu dans le cas général par résolution de l'équation de Schrödinger des états stationnaires [1].

$$H\psi = E\psi \quad (II. 1)$$

Avec H est l'opérateur hamiltonien, ψ est une fonction d'onde multi-particules décrivant l'état du système et E son énergie totale. Généralement, l'opérateur hamiltonien s'écrit :

$$H = (T_e + T_z + V_e + V_z + V_{ez}) \quad (\text{II. 2})$$

L'énergie cinétique totale des électrons :

$$T_e = \sum_{i=1}^{N_e} T_i = \sum_{i=1}^{N_e} \left(\frac{-\hbar^2 \Delta_i}{2m_e} \right) \quad (\text{II. 3})$$

Avec m_e : la masse de l'électron.

L'énergie cinétique totale des noyaux :

$$T_z = \sum_{\alpha} T_{\alpha} = \sum_{\alpha=1}^{N_{\alpha}} \left(\frac{-\hbar^2 \Delta_{\alpha}}{2M_I} \right) \quad (\text{II. 4})$$

Avec M_I la masse du noyau.

L'énergie d'interaction des électrons deux par deux : $|\vec{r}_i - \vec{r}_j|$

$$V_e = \frac{1}{2} \sum_{i,j \neq i} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} = \frac{1}{2} \sum_{j \neq i} V_{ij} \quad (\text{II. 5})$$

L'énergie d'interaction des noyaux deux par deux :

$$V_z = \frac{1}{2} \sum_{I \neq J}^k \frac{Z_I Z_J e^2}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|} = \frac{1}{2} \sum_{\alpha \neq \beta}^k V_{IJ} \quad (\text{II. 6})$$

Z_I et Z_J sont les nombres atomiques des noyaux I et J

L'énergie d'interaction noyaux-électrons :

$$V_{ez} = - \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{\alpha=1}^{N_{\alpha}} \frac{Z_{\alpha} e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_{\alpha}|} = \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{\alpha=1}^{N_{\alpha}} V_{i\alpha} \quad (\text{II. 7})$$

L'équation de Schrödinger pourra donc être représentée sous la forme :

$$(T_e + T_z + V_e + V_z + V_{ez}) \psi (\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots) = E \psi (\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots) \quad (\text{II. 8})$$

Pour la plupart des systèmes, le calcul de l'énergie de l'état fondamental est irréalisable. En effet, hormis pour des atomes isolés, les calculs sont souvent incommensurables à cause du trop grand nombre de particules à prendre en compte et de la complexité des interactions

qui en résultent. Raison pour laquelle, la résolution de l'équation de Schrödinger dans sa forme générale ne peut être menée à terme sans l'introduction d'un certain nombre d'approximations. La première approximation introduite est l'approximation de Born-Oppenheimer (approximation adiabatique) qui découple le mouvement des électrons et des noyaux [2].

En effet, la masse des protons étant plus élevée que celle des électrons ($M_P = 1836m_e$), on peut considérer que les électrons se réorganisent instantanément pour une position des noyaux donnés. Ainsi, pour les deux termes de l'équation (II-2) ne dépendant que des noyaux, T_Z peut être négligé et V_Z est constant, mais que l'on peut rendre nul par un choix convenable de l'origine. On peut alors résoudre l'équation de Schrödinger pour cette position des noyaux.

Compte tenu de ce que $T_Z = 0$ et $V_Z = 0$, la fonction d'onde ψ_e peut être définie comme fonction d'onde des électrons, et un nouveau hamiltonien, c'est l'hamiltonien des électrons qui est donné par :

$$H_e = T_e + V_e + V_{ez} \quad (\text{II. 9})$$

L'équation de Schrödinger électronique peut s'écrire alors comme suit :

$$H_e \psi_e = E_e \psi_e \quad (\text{II. 10})$$

$$\left[\sum_{i=1}^{N_e} \left(\frac{-\hbar^2 \Delta_i}{2m} \right) + \frac{1}{2} \sum_{j \neq i} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} - \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{\alpha=1}^{N_\alpha} \frac{Z_\alpha e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_\alpha^0|} \right] \psi_e(\vec{r}, \vec{R}_\alpha^0) \quad (\text{II. 11})$$

$$= E_e(R_\alpha^0) \psi_e(\vec{r}, \vec{R}_\alpha^0)$$

Dans cette équation le \vec{R}_α^0 figure comme un paramètre

E_e : est l'énergie des électrons qui se meuvent dans le champ créé par des noyaux fixes.

Suite à cette approximation le nombre de variables nécessaires pour décrire la fonction ψ est réduit de manière significative. En outre, tous les termes de l'hamiltonien impliquant les noyaux sont éliminés. Cependant, cette approximation ne suffit pas à elle seule de résoudre l'équation de Schrödinger, à cause de la complexité des interactions électron-électron. C'est pourquoi elle est très souvent couplée à l'approximation de Hartree [3] et Hartree-Fock [3, 4].

II.3. L'approche de Hartree:

En se basant sur la notion des électrons indépendants selon l'approximation de Hartree [3], le système à n électrons devient un ensemble d'électrons indépendants, chacun se déplaçant dans le champ moyen créé par les noyaux et les autres électrons du système. Dans ce modèle simplifié, on traite chaque électron individuellement. De ce fait, la fonction d'onde ψ à n électrons se ramène à un produit de n fonctions d'ondes ψ_i à un seul électron :

$$\psi(\vec{r}) = \prod_{i=1}^n \psi_i(\vec{r}_i) \quad (\text{II. 12})$$

$$H_e = \left[\sum_{i=1}^{N_e} \left(\frac{-\hbar^2 \Delta_i}{2m} \right) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^{N_e} V_{ij} + \sum_{i\alpha} V_{i\alpha} \right] = \sum_{i=1}^{N_e} \left(\frac{-\hbar^2 \Delta_i}{2m} \right) + \sum_{i=1}^{N_e} \Omega_i(\vec{r}_i) + \sum_{i=1}^{N_e} (\sum_{\alpha=1}^{N_\alpha} V_{i\alpha}) = \sum_{i=1}^{N_e} H_i \quad (\text{II. 13})$$

$$V_H(\vec{r}_i) = \Omega_i(\vec{r}_i) = e \int d\vec{r}' \rho(\vec{r}') \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \quad (\text{II. 14})$$

$$V_i(\vec{r}_i) = \sum_{\alpha=1}^{N_\alpha} V_{i\alpha} = -Ze^2 \sum_{\alpha=1}^{N_\alpha} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{R}_\alpha|} \quad (\text{II. 15})$$

$$\left(\frac{-\hbar^2 \Delta_i}{2m} + V_H(\vec{r}_i) + V_i(\vec{r}_i) \right) \psi_i(\vec{r}) = E \psi_i(\vec{r}) \quad (\text{II. 16})$$

Où : H_i l'hamiltonien correspondant à l'électron i :

$$H_i = \left(\frac{-\hbar^2 \Delta_i}{2m} \right) + V_H(\vec{r}_i) + V_i(\vec{r}_i) \quad (\text{II. 17})$$

Dont $V_i(\vec{r}_i)$ représente l'interaction attractive entre l'électron de coordonnée \vec{r}_i et les noyaux de coordonnées \vec{R}_α , et $V_H(\vec{r}_i)$ est le potentiel d'Hartree issu de l'interaction coulombienne répulsive entre un électron de coordonnée \vec{r}_i plongé dans le champ moyen des autres électrons de coordonnées \vec{r}_j .

Enfin on exprime le potentiel effectif comme la somme de ces deux contributions :

$$V_{eff}(\vec{r}) = V_H(\vec{r}_i) + V_i(\vec{r}_i) \quad (\text{II. 18})$$

II .4. Approximation de Hartree-Fock:

Selon le principe d'exclusion de Pauli, qui découle du principe de Heisenberg, lequel stipule que toute fonction d'onde pour un système donné doit être antisymétrique vis à vis l'échange des coordonnées de deux particules, menant à décrire le système à N_e corps (électrons) par l'égalité :

$$\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \dots, \vec{r}_i \dots, \vec{r}_j, \dots, \vec{r}_{N_e}) = -\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \dots, \vec{r}_j \dots, \vec{r}_i, \dots, \vec{r}_{N_e}) \quad (II. 19)$$

$\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \dots, \vec{r}_i \dots, \vec{r}_j, \dots, \vec{r}_{N_e})$ est la fonction d'onde du système à N_e corps résultant de la combinaison linéaire de fonctions mono électronique.

Dans l'approximation de Hartree-Fock [4] la fonction d'onde antisymétrique d'un système à N_e électrons est approximée par un déterminant de Slater, en utilisant une combinaison linéaire des fonctions d'ondes des électrons indépendants :

$$\psi(\vec{r}_1 \vec{\sigma}_1, \vec{r}_2 \vec{\sigma}_2, \dots, \vec{r}_{N_e} \vec{\sigma}_{N_e}) = \frac{1}{\sqrt{N_e!}} \begin{vmatrix} \psi_1(\vec{r}_1 \vec{\sigma}_1) & \psi_1(\vec{r}_2 \vec{\sigma}_2) & \dots & \dots & \dots & \psi_1(\vec{r}_{N_e} \vec{\sigma}_{N_e}) \\ \psi_2(\vec{r}_1 \vec{\sigma}_1) & \psi_2(\vec{r}_2 \vec{\sigma}_2) & \dots & \dots & \dots & \psi_2(\vec{r}_{N_e} \vec{\sigma}_{N_e}) \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \psi_{N_e}(\vec{r}_1 \vec{\sigma}_1) & \psi_{N_e}(\vec{r}_2 \vec{\sigma}_2) & \dots & \dots & \dots & \psi_{N_e}(\vec{r}_{N_e} \vec{\sigma}_{N_e}) \end{vmatrix} \quad (II. 20)$$

Où $\frac{1}{\sqrt{N_e!}}$ est un facteur de normalisation.

ψ représente la fonction d'onde d'un système de N_e électrons dans la représentation spin-orbite. Inter changer deux électrons revient à inter changer deux lignes du déterminant ci-dessus, ce qui a comme conséquence le changement de signe de ψ .

Où N_e est le nombre d'électrons, σ_i représente spin et ψ_i est la fonction d'onde mono-électronique qui dépend des coordonnées spatiales \vec{r}_i et du spin des électrons σ_i .

Ce déterminant comprend des fonctions d'onde mono électroniques comme combinaison linéaire de toutes les fonctions de Hartree dans lesquelles des permutations de \vec{r}_i modulées par des poids ± 1 sont effectuées de manière à obéir à la règle d'exclusion de Pauli selon l'équation (II. 21)

$$\begin{aligned} & \frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi_i(\vec{r}) + V_{ext}(\vec{r}) \psi_i(\vec{r}) + V_H(\vec{r}) \psi_i(\vec{r}) \\ & - \sum_j \int \frac{\psi_i^*(\vec{r}') \psi_i(\vec{r}) \psi_j^*(\vec{r}') \psi_j(\vec{r})}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3 \vec{r}' = E_i \psi_i(\vec{r}) \end{aligned} \quad (II. 21)$$

$$\left(\frac{-1}{2} \nabla^2 + V_{ext}(\vec{r}) + V_H(\vec{r}) + V_x(\vec{r}) \right) \psi_i(\vec{r}) = E_i \psi_i(\vec{r}) \quad (II. 22)$$

L'hypothèse d'antisymétrie de la fonction d'onde ψ fait donc apparaître un terme d'échange entre l'électron situé en \vec{r} et celui situé en \vec{r}' .

Donc, la différence entre la méthode de Hartree et celle de Hartree-Fock réside dans le terme d'échange purement quantique décrivant la corrélation entre électrons avec des spins parallèles. La corrélation de base empêche deux électrons à spin parallèle de se trouver au même point de l'espace selon le principe d'exclusion de Pauli.

La résolution de l'équation de Schrödinger se fait de façon auto cohérente à partir d'un ensemble d'états initiaux ; pour cela on procède de la façon suivante :

- Pour cela on choisit une base initiale d'orbitales, généralement des orbitales atomiques ou ondes planes, à l'aide de cette base on calcule les potentiels d'interaction $V_H(\vec{r})$ et $V_x(\vec{r})$ que l'on introduit dans les équations mono électronique.
- La résolution, des équations mono électroniques est alors possible et fournit une deuxième fonction mono électronique à partir desquelles on réévalue les termes $V_H(\vec{r})$ et $V_x(\vec{r})$.
- On réitère la procédure jusqu'à ce que l'on obtienne une fonction mono électronique ainsi que des valeurs propres stationnaires.
- On calcule alors l'énergie totale du système d'atomes de façon à minimiser cette énergie totale.

La complexité ajoutée par la prise en compte de l'échange est considérable. Elle rend les calculs de type Hartree-Fock difficiles à mener pour des systèmes dépassant les petits ensembles de molécules [4].

- ✓ Les orbitales moléculaires de la méthode Hartree-Fock sont optimisées en évaluant, dans chaque orbitale moléculaire, l'énergie d'un électron se déplaçant dans le champ moyen généré par les autres électrons, plutôt qu'en incluant la répulsion instantanée entre électrons.
- ✓ Une fonction d'onde représentée par un seul déterminant de Slater ne sera jamais égale à la fonction d'onde exacte. Cela signifie donc que la quantité E_{HF} est nécessairement supérieure à l'énergie exacte de l'état fondamental.

- ✓ La différence entre les résultats obtenus par l'approximation de Hartree-Fock et ceux issus de la solution exacte de l'équation de Schrödinger est appelée énergie de corrélation, définie par :

$$E_{corr} = E_{exacte} - E_{HF} < 0 \quad (II. 23)$$

L'énergie de corrélation est une mesure de l'erreur introduite par l'approximation de Hartree-Fock et elle est principalement due à la répulsion quasi instantanée des électrons dont ne tient pas compte le potentiel effectif, V_{eff} . Dans un schéma de ce type, on peut considérer que les électrons sont souvent proches les uns des autres car l'interaction électrostatique n'est traitée que par des termes moyennés. Le terme de répulsion inter électronique est donc trop grand et l'énergie E_{HF} est plus grande que l'énergie exacte E_{exacte} [1].

II.5. La théorie de la fonctionnelle de la densité:

La méthode de 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. Les N_e électrons dépendants de $3n$ coordonnées d'espace sont remplacés par leur densité $\rho(r)$ qui ne dépend plus que de 3 variables ; il s'agit donc d'une quantité plus facile à traiter tant mathématiquement que conceptuellement.

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est une reformulation du problème quantique à n corps en un problème portant uniquement sur la densité électronique. Aujourd'hui, la DFT constitue l'une des méthodes les plus utilisées pour les calculs quantiques de structure électronique du solide, car la réduction du problème qu'elle apporte permet de rendre accessible au calcul de l'état fondamental d'un système comportant un nombre important d'électrons. C'est donc une méthode de choix pour l'étude des propriétés physiques de l'état fondamental des solides.

Avant d'aborder les fondements de la Théorie de la Fonctionnelle de la densité, il paraît essentiel de définir la quantité centrale de cette théorie : la densité électronique (ρ).

- ✓ La densité électronique : les électrons sont des particules indissociables et indiscernables. En effet, un électron ne peut être localisé en tant que particule individuel, par contre sa probabilité de présence dans un élément de volume peut être estimé et correspond à

la densité électronique (ρ). Les électrons doivent donc être considérés dans leur aspect collectif (nuage électronique) et la densité électronique permet de connaître les régions de l'espace où les électrons séjournent le plus souvent. La densité électronique $\rho(r)$ est une fonction positive dépendant uniquement des 3 coordonnées (x, y, z) de l'espace. Cette quantité s'annule à l'infini et vaut N_e (nombre total d'électrons) lorsqu'elle est intégrée sur tout l'espace.

$$\int \rho(r) dr = N_e \quad (II. 24)$$

$$\rho(r \rightarrow \infty) = 0 \quad (II. 25)$$

✓ La densité électronique $\rho(r)$ représente donc, par définition, la probabilité de trouver un électron dans un volume unitaire dr .

Ce sont Thomas [7]) et Fermi [8] qui ont exprimé l'énergie en terme de densité. Mais la théorie de la DFT a été établie, formellement, en 1964 par deux théorèmes qui furent énoncés et démontrés par Hohenberg et Kohn dans leur article fondamental [5].

II.5.1 Théorèmes de Hohenberg-Kohn:

Pour un système électronique à N_e électrons décrit par l'hamiltonien H_{el} , le potentiel externe $V_{ext}(\vec{r})$ fixe complètement l'hamiltonien H_{el} de ce système. Ceci signifie que si nous connaissons le nombre d'électrons N_e du système ainsi que le potentiel externe, nous pouvons déterminer de façon unique l'hamiltonien et donc accéder à l'énergie et à la fonction d'onde de l'état fondamental. Le potentiel extérieur reflète donc parfaitement les différentes caractéristiques d'un composé.

- Le premier théorème de Hohenberg et Kohn [5] consiste à donner une justification théorique à l'idée qu'à une densité électronique donnée correspond un potentiel extérieur unique. Le potentiel $V_{ext}(\vec{r})$, est en effet, déterminé, à une constante près, par la densité électronique (ρ). Ainsi, le nombre d'électron N_e et le potentiel $V_{ext}(\vec{r})$ définissent toutes les propriétés de l'état fondamental d'un système. La fonctionnelle de l'énergie totale de tout système à plusieurs particules possède un minimum qui correspond à l'état fondamental et à la densité des particules de l'état fondamental.

$$E(\rho_0) = \text{Min. } E(\rho) \quad (\text{II. 26})$$

- Selon le deuxième Théorème de Hohenberg et Kohn [5], la vraie densité de l'état fondamental est celle qui minimise l'énergie $E[\rho]$, et toutes les autres propriétés sont aussi une fonctionnelle de cette densité. L'énergie de l'état fondamental d'un système électronique dans un potentiel extérieur est déterminée par la méthode variationnelle.

$$\left. \frac{\delta E[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} \right|_{\rho_0} = 0 \quad (\text{II. 27})$$

En conséquence, l'énergie totale E d'un système d'électrons en interaction dans un potentiel extérieur est donc une fonctionnelle de la densité $\rho(r)$, que nous pouvons réécrire en séparant distinctement les parties qui dépendent du système (N_e, V_{ext}) de celles qui ne le sont pas:

$$E[\rho(\vec{r})] = F_{HK}[\rho(\vec{r})] + \int \rho(\vec{r}) V_{ext}(\vec{r}) \cdot d^3r \quad (\text{II. 28})$$

$$F_{HK}[\rho(\vec{r})] = E_{cin}[\rho(\vec{r})] + E_{el-el}[\rho(\vec{r})] \quad (\text{II. 29})$$

F_{HK} est la fonctionnelle de la densité pour n'importe quel système à plusieurs électrons. En fait, il n'y a pas une formule explicite pour la fonctionnelle et notamment ce sont les fonctionnelles de l'énergie cinétique des électrons $E_{cin}[\rho(\vec{r})]$ et $E_{el-el}[\rho(\vec{r})]$ du potentiel d'interaction électron-électron qui sont inconnues.

Les deux théorèmes de Hohenberg et Kohn offrent donc un cadre théorique permettant d'envisager la résolution de l'équation de Schrödinger via la densité électronique comme variable principale. L'énergie d'un système de N électrons interagissant est donc une fonctionnelle de la densité et la recherche de l'énergie de l'état fondamental peut-être réalisée de manière itérative. Cependant, à ce stade la DFT permet de reformuler le problème mais pas de le résoudre compte tenu de la méconnaissance de la forme de la fonctionnelle $F[\rho]$. Il est par conséquent nécessaire de recourir à des approximations qui correspondent aux équations de Kohn et Sham [6] établies dont l'objectif de fournir les fondements nécessaires pour exploiter de façon effective les théorèmes de Hohenberg et Kohn.

II.5.2. Approche de Kohn et Sham:

Comme nous l'avons vu précédemment, la fonctionnelle F_{HK} regroupe deux termes (E_{cin} et E_{el-el}) eux-mêmes fonctionnelles de la densité. Seulement, leur expression analytique pour le système de N électrons interagissant est inconnue. Kohn et Sham [6] ont envisagé ce problème sous un autre angle. De la même manière que l'expression exacte de l'énergie potentielle classique est connue (énergie de Hartree), Pour ce faire, ils ont introduit la notion de système fictif d'électrons sans interaction de même densité $\rho(r)$, que le système d'électrons en interaction. En se basant sur ce système de référence, il est alors possible de donner une expression exacte à l'énergie cinétique d'un système de N électrons non interagissant comme une fonctionnelle de la densité $\rho(r)$, Cette correspondance entre systèmes d'électrons en interaction et sans interaction a, en réalité, de nombreuses conséquences.

- ✓ Passage d'une description basée sur la fonction d'onde à N_e électrons (ψ) à N fonctions d'ondes à un électron (ϕ_i).
- ✓ Détermination de la densité électronique à travers la sommation de $|\phi_i|^2$ sur tous les états occupés au lieu de considérer l'intégrale de $|\psi|^2$.

Selon cette approche, l'énergie cinétique (T_{el}) et l'énergie potentielle (E_{el-el}) des N électrons en interaction sont toutes deux scindées en deux parties que nous pouvons dénommer classique et non-classique.

- ✓ L'énergie cinétique classique (T_{el}^{ind}) provient du système de référence d'électrons indépendants et l'énergie coulombienne classique (E_{el-el}^{cla}) n'est autre que l'énergie de Hartree.
- ✓ Le reste (énergie cinétique et potentielle non classiques) a été regroupé dans une quantité appelée énergie d'échange-corrélation, Exc .

Une manière de définir cette nouvelle fonctionnelle est de dire qu'elle contient tout ce qui n'est pas connu de manière exacte.

$$E_{xc} = (T_{el} - T_{el}^{ind}) + (E_{ee} - E_{ee}^{ind}) \quad (II. 30)$$

$$F[\rho] = \underbrace{T[\rho(\vec{r})]}_1 + \underbrace{\frac{1}{2} \cdot \frac{\int \int \rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \cdot d^3r d^3r'}_2 + \underbrace{E_{xc}[\rho(\vec{r})]}_3 \quad (II. 31)$$

Tous les deux premiers termes peuvent être calculés exactement parce qu'ils correspondent à un terme précédemment décrit pour la partie énergie cinétique $T[\rho(\vec{r})]$ et celle de répulsion coulombienne (terme Hartree).

Le troisième terme de l'égalité dans (II-31) est l'énergie d'échange corrélation $E_{xc}[\rho(r)]$ apparaît comme la différence entre la vraie énergie cinétique et celle d'un gaz d'électrons sans interaction et celle de Hartree, d'autre part, comprenant ainsi toutes les contributions multi corps. Ainsi, la fonctionnelle de l'énergie totale du système devient, après avoir tenu compte du terme $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$, égale à :

$$E[\rho(\vec{r})] = T_{cin}^{ind}[\rho(\vec{r})] + E_H[\rho(\vec{r})] + E_{ext}[\rho(\vec{r})] + E_{xc}[\rho(\vec{r})] \quad (II. 32)$$

Soit

$$E[\rho(\vec{r})] = \sum_{i=1}^N \langle \phi_i | \left| \frac{-\nabla_i^2}{2} \right| \phi_i \rangle + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3r d^3r' \quad (II. 33)$$

$$+ \int V_{ex}[\rho(\vec{r})] d\vec{r} + E_{xc}[\rho(\vec{r})]$$

Le choix de Kohn et Sham de se référer à un système fictif de N électrons sans interaction implique la résolution de N équations de Schrödinger mono électroniques. Cela nous amène à réécrire le problème sous la forme de trois équations indépendantes, les équations de Kohn-Sham :

➤ La première donne la définition du potentiel effectif dans lequel baignent les électrons

$$\rho(r) \rightarrow V_{eff}[\rho(r)] = V_{ext(r)} + \int \frac{\rho(r')}{|r - r'|} dr' + V_{xc}[\rho(r)] \quad (II. 34)$$

- La seconde utilise ce potentiel effectif dans les N équations de Schrödinger mono électroniques dans le but d'obtenir les ϕ_i

$$V_{eff}(r) \rightarrow \left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{eff} \right] \phi_i(r) = \varepsilon_i \phi_i(r) \quad (II. 35)$$

- La troisième indique comment accéder à la densité à partir des N fonctions d'onde mono électroniques :

$$\phi_i(r) \rightarrow \rho(r) = \sum_{i=1}^N |\phi_i(r)|^2 \quad (II. 36)$$

II.5.2.1. Solution des équations de Kohn-Sham:

La résolution de l'équation de Schrödinger dans le cadre de l'approximation de Kohn-Sham est ramenée à la résolution d'équation de la forme suivante :

$$H_{KS} \phi_i(r) = E_i \phi_i(r) \quad (II. 37)$$

$$H_{KS} = -\frac{1}{2} \nabla^2 + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + V_{xc} + V_{ext} \quad (II. 38)$$

H_{KS} Hamiltonien de Kohn-Sham

Les différentes méthodes de calcul de la structure électronique et qui sont fondés sur la DFT peuvent être classifiées selon les représentations utilisées pour la densité, le potentiel et les orbitales de Kohn-Sham. Ces dernières sont décrites par :

$$\phi_m(\vec{r}) = \sum_{p=1}^p C_p^m \varphi_p^b(\vec{r}) \quad (II. 39)$$

$\varphi_p^b(\vec{r})$: sont les fonctions de base

C_p^m : les coefficients de développement.

La résolution de l'équation de Kohn-Sham consiste alors à déterminer les coefficients C_p^m .

Ayant choisi une base et une valeur finie de P, l'équation (II-37) se transforme sous la forme séculaire :

$$[\varphi_i^b | \hat{H} | \varphi_j^b - \varepsilon \langle \varphi_i^b | \varphi_j^b \rangle] \begin{bmatrix} C_1^m \\ \vdots \\ C_p^m \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ \vdots \\ 0 \end{bmatrix} \quad (II. 40)$$

Dans laquelle apparaissent les éléments de matrice de l'hamiltonien H mono-particules et les éléments de la matrice de recouvrement S, c'est-à-dire :

$$(H_{ij} - \varepsilon_m S_{ij}) C_p^m = 0 \quad (II. 41)$$

$$H_{ij} = \langle \varphi_i^b | \hat{H} | \varphi_j^b \rangle \quad (II. 42)$$

$$S_{ij} = \langle \varphi_i^b | \varphi_j^b \rangle \quad (II. 43)$$

Pour un solide, ces équations doivent être résolues pour chaque point k dans la zone de Brillouin irréductible. La fonction propre est approchée de façon d'autant plus précise que la valeur de p est importante mais le temps de diagonalisation de la matrice est également d'autant plus élevé.

La résolution de ces équations se fait alors d'une manière itérative en utilisant un cycle d'itération auto-cohérent illustré par l'organigramme de la Figure (II. 1). On commence d'abord par injecter la densité de charge initiale ρ_{in} , construite à partir d'une superposition de densités atomiques :

$$\rho_{in} = \rho_{cristal} = \sum_{at} \rho_{at} \quad (II. 44)$$

Ensuite, les orbitales sont occupées et une nouvelle densité est déterminée comme suit :

$$\rho_{out}(r) = \sum_{i=1}^N |\phi_{i(r)}|^2 \quad (II. 45)$$

II.5.2.2. L'auto-cohérence dans le calcul:

Pour simplifier les calculs, on résout les équations de Kohn-Scham pour les points de symétrie dans la première zone de Brouillon. Ces solutions s'obtiendront d'une manière itérative en utilisant un cycle d'itérations auto-cohérent illustré par l'organigramme de la

Figure (II-1), on commence par une densité d'essai ρ_{in} pour la première itération. Typiquement on utilise une superposition des densités atomiques puis on calcule les équations de Kohn-Sham, et en résolvant les équations pour le coefficient d'expansion pour obtenir les orbitales de Kohn-Sham, à cette étape, en calculant la nouvelle densité ρ_{out} . Si la densité ou l'énergie a beaucoup changé (critère de convergence), on retourne à la première étape, et en mélangeant les deux densités de charge ρ_{in} et ρ_{out} de la manière suivante:

$$\rho_{in}^{i+1} = (1 - \alpha)\rho_{in}^i + \alpha\rho_{out}^i \quad (II. 46)$$

i : représente la i^{eme} itération.

α : un paramètre de mixage.

Ainsi la procédure itérative peut être poursuivie jusqu'à la convergence soit réalisée.

On peut représenter cette procédure par le schéma ci-après :

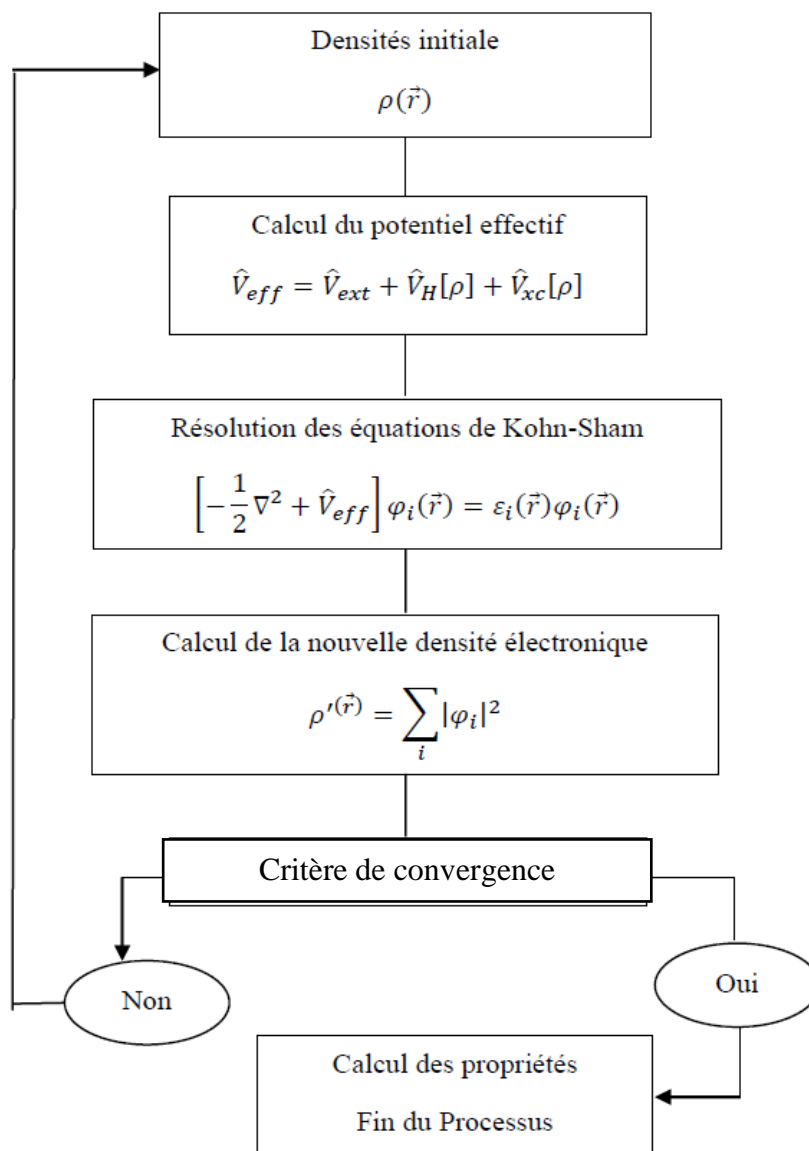


Figure. II. 1 : Diagramme du cycle auto-cohérent dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT).

II.6. Les différents types de fonctionnelles d'échange corrélation:

Différents types d'approximation de la fonctionnelle d'échange-corrélation E_{xc} ont été développées, parmi lesquelles on cite les suivantes :

II.6.1. L'approximation de la densité locale (LDA):

L'approximation la plus simple de l'énergie d'échange-corrélation E_{xc} est celle de la densité locale (LDA). L'idée de LDA est de substituer la densité électronique d'un système réel par celle d'un gaz d'électrons homogène. En d'autres termes, on suppose que dans une petite région spatiale, la distribution de charges d'un gaz non-homogène à une densité similaire a une distribution de charges d'un gaz homogène.

Ainsi, l'hypothèse fondamentale contenue dans le formalisme de la LDA consiste à supposer que le potentiel d'échange-corrélation est une fonctionnelle de la densité électronique locale [6] et à considérer que la contribution de $E_{xc}^{LDA}(\rho)$ à l'énergie totale du système peut être additionnée de façon cumulée à partir de chaque portion du gaz non uniforme comme s'il était localement uniforme

L'énergie d'échange-corrélation s'écrit:

$$E_{xc}^{LDA}(\rho) = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r})] d\nu \quad (II. 47)$$

Où $\varepsilon_{xc}(\vec{r})$: est l'énergie d'échange-corrélation d'un gaz d'électrons homogène, de densité uniforme $\rho(\vec{r})$.

Le terme $\varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r})]$ peut-être approximé par une somme de deux contributions, l'une correspondant au terme d'échange, l'autre au terme de corrélation :

$$\varepsilon_{xc}^{LDA}(\rho(\vec{r})) = \varepsilon_x^{LDA}(\rho(\vec{r})) + \varepsilon_c^{LDA}(\rho(\vec{r})) \quad (II. 48)$$

II.6.1.1. La méthode $X\alpha$:

Cette approximation dite la méthode $X\alpha$ a été formulée par Slater [9] en 1951. Dans cette méthode l'énergie d'échange est donnée par :

$$E_{xa}[\rho] = \frac{-9}{4} \alpha \left(\frac{3}{4\pi} \right) \int \rho^{4/3}(r) d^3r \quad (II. 49)$$

L'énergie d'échange $E_{xa}[\rho]$ est donné ici comme une fonctionnelle de la densité électronique ρ et contient un paramètre ajustable, ce paramètre α a été optimisé empiriquement pour chaque atome [10] et sa valeur est entre 0.7 et 0.8 pour la plus part des atomes. Pour le gaz d'électron homogène sa valeur exactement 3/2 [11] avec la méthode X α , Slater a permis d'exprimer l'énergie et le potentiel par une fonction proportionnelle à la puissance 1/3 de la densité électronique $\rho(r)$, le potentiel dit de Kohn-Sham et donné par:

$$V_x(\vec{r}) = -\frac{2}{3} \alpha \left[\frac{3}{4\pi} \rho(r) \right]^{1/3} \quad (II. 50)$$

II.6.1.2. L'approximation de Ceperley et Alder:

Dans cette approximation l'énergie $E_{xc}(\rho)$ est considérée comme étant l'énergie de Dirac [12 , 13]:

$$\varepsilon_x[\rho(\vec{r})] = -C_x \rho(\vec{r})^{1/3} \quad (II. 51)$$

$$C_x = \frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{1/3} \quad (II. 52)$$

Ce qui donne :

$$V_x = -\frac{C_x}{3} \rho^{-2/3} \quad (II. 53)$$

L'énergie de corrélation $\varepsilon_c(r)$ est paramétrée par Perdew et Zunger [14] par un calcul de Monté Carlo ainsi en posant :

$$r_s = \left(\frac{3}{4\pi\rho} \right)^{1/3} \quad (II. 54)$$

r_s : est le paramètre de séparation inter-électronique.

Pour $r_s < 1$:

$$V_c = (0.03) \ln(r_s) - 0.0583 + 0.0012 r_s \ln(r_s) - 0.084 r_s \quad (II. 55)$$

Et pour $r_s \geq 1$:

$$V_c = -0,1423 \frac{1 + 1,2284\sqrt{r_s} + 0,4445 r_s}{(1 + 1,0529\sqrt{r_s} + 0,3334)^2} \quad (II. 56)$$

II.6.1.3. L'approximation de Hedin et Lunqvist:

L'approximation de Hedin et Lunqvist (H-L) [15] est la plus utilisée, pour déterminer séparément les termes d'échange et de corrélation.

Le terme d'échange est donné par :

$$\varepsilon_x = -\frac{3e}{4\pi} (3\pi^2\rho)^{\frac{1}{3}} = -\frac{3e^2}{4\pi\alpha r_s} \quad (II. 57)$$

Ou r_s : est le paramètre d'un gaz d'électron vérifiant la condition :

$$\frac{3\pi}{3} (r_s\alpha_B)^3 = \frac{1}{\rho} \quad (II. 58)$$

Le terme du potentiel d'échange prend la forme suivante :

$$V_x(r_s) = \varepsilon_x(r_s) - \frac{r_s}{3} \cdot \frac{d\varepsilon_x(r_s)}{dr} = \frac{4}{3} \varepsilon_x(r_s) \quad (II. 59)$$

L'énergie de corrélation de Hedin-Lunqvist est exprimée comme suit :

$$\varepsilon_c(r_s) = \frac{-Ce^2}{2} \left[(1 + X^3) \log\left(1 + \frac{1}{X}\right) + \frac{X}{2} - X^2 - \frac{1}{3} \right] \quad (II. 60)$$

$$A = 21$$

$$C = 0.045 \text{ et } X = \frac{r_s}{A}$$

Le potentiel de corrélation est donné par :

$$V_c(r_s) = \varepsilon_c(r_s) - \frac{r_s}{3} \frac{d\varepsilon_c(r_s)}{dr_s} = \frac{Ce^2}{2\log(1 + \frac{1}{X})} \quad (II. 61)$$

II.6.2. La généralité de l'approximation LDA (LSDA):

Dans cette approximation, l'énergie d'échange-corrélation est définie naturellement à la LSDA ou S désigne le spin électronique. 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-corrélation E_{xc} ; devient une fonctionnelle des deux densités de spin haut et bas [14, 16] définie de la manière suivante :

$$E_{xc}^{LSDA}[S \uparrow, S \downarrow] = \int \varepsilon_{xc}(S \uparrow, S \downarrow) \rho(\vec{r}) d^3r \quad (II. 62)$$

La plus grande source d'erreur en LDA provient du calcul de l'énergie d'échange. L'énergie de corrélation est quant à elle surestimée, mais, dès lors qu'elle ne contribue que faiblement à l'énergie totale, l'erreur est petite. La densité électronique étant considérée comme localement uniforme, les systèmes pour lesquels la densité varie brusquement ne peuvent être décrits correctement.

II.6.3. L'approximation de gradient généralisé (GGA):

Dans l'approximation du gradient généralisé (GGA), le gradient de la densité $\vec{\nabla}\rho(r)$ est introduit afin de rendre compte du non homogénéité de la densité électronique réelle. La GGA (Generalised Gradient Approximation) permet d'introduire une combinaison entre les termes locaux et des termes dépendant du gradient. De telles fonctionnelles ont la forme générale donné par l'équation :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(r)] = \int dr f_{xc}^{GGA}[\rho(\vec{r}), \vec{\nabla}\rho(r)] \quad (II. 63)$$

Où f_{xc}^{GGA} dépend en particulier de la GGA utilisée. Plusieurs expressions des énergies d'échange et de corrélation ont été proposées. En principe, il est possible de les conjuguer à volonté mais, en pratique, seules quelques combinaisons sont utilisées. On retiendra plus particulièrement la fonctionnelle de corrélation de Lee, Yang et Par (LYP) [17], la fonctionnelle d'échange de Becke (B88) [18] et que la fonctionnelle d'échange-corrélation proposée par Perdew et Wang (PW91) [19] ainsi que la fonctionnelle proposée par Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) [20] celui utilisée dans la présente thèse. L'approximation GGA a fait ses preuves dans de très nombreux cas et elle est connue pour donner de meilleurs résultats que la LDA, notamment pour les systèmes magnétiques. Les systèmes avec de fortes variations de densité électronique sont ainsi décrits plus correctement.

II.6.4. L'approximation EV-GGA:

Il est bien connu que la LDA et la GGA sous-estiment les gaps d'énergie. Ceci est principalement dû au fait qu'elles ont des formes simples qui ne sont pas suffisamment flexibles pour obtenir la forme exacte du potentiel d'échange-corrélation. Engel et Vosko, en considérant ce déficit ont construit une nouvelle forme de la fonctionnelle de la GGA qui a été désignée pour donner un meilleur potentiel d'échange et de corrélation. Cette approche, qui s'appelle EV-GGA [21], fournit un meilleur gap et quelques autres propriétés qui dépendent principalement de l'exactitude du potentiel d'échange et de corrélation. Par contre, dans cette méthode, les quantités qui dépendent d'une description exacte de l'énergie d'échange E_x telle que le volume d'équilibre et le module de compressibilité sont en désaccord avec l'expérience.

II.6.5. L'approximation de Becke et Johnson modifié (mBJ) :

Une nouvelle version du potentiel d'échange, proposée pour la première fois par Becke et Johnson [22], a été récemment publiée par Tran et Blaha [23]. 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 [Code].

Tran et Blaha [24] ont testé le potentiel d'échange proposé par Becke et Johnson (BJ) [22] qui a été conçu pour la reproduction de la forme du potentiel d'échange exacte c.-à-d. 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 [23] 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 fonctionnelles hybrides (Heyd [25] ; Paier [26] ; Paier [27]) et la méthode GW (Aulbur [28] Faleev [29]; Shishkin [30]).

Le potentiel BJ modifié (mBJ) proposé par Tran et Blaha [24] a la forme suivante :

$$V_{x,\sigma}^{mBJ}(r) = cV_{x,\sigma}^{BR}(r) + (3c - 2) \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{5}{12}} \sqrt{\frac{2t_{\sigma}(r)}{\rho_{\sigma}(r)}} \quad (II. 64)$$

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

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

$V_{x,\sigma}^{BR}(r)$ est le potentiel de Becke-Roussel (BR) [31] qui a été proposé pour modéliser le potentiel coulombien créé par le trou d'échange.

$$V_{x,\sigma}^{BR}(r) = \left(-\frac{1}{b_\sigma(r)} (1 - e^{-x_\sigma(r)} - \frac{1}{2} x_\sigma(r) e^{-x_\sigma(r)}) \right) \quad (II. 65)$$

Le terme x_σ dans l'équation (II.65) 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:

$$b_\sigma(r) = \left[\frac{X_\sigma^3(r) e^{-x_\sigma(r)}}{8\pi \rho_\sigma(r)} \right]^{\frac{1}{3}} \quad (II. 66)$$

L'indice σ est la notation de spin.

Dans l'équation (II. 64), c a été choisi pour dépendre linéairement de la racine carrée de la moyenne de $\frac{|\nabla \rho(r')|}{\rho(r')}$ [23].

$$c = \alpha + \beta \left(\left(\frac{1}{V_{cell}} \int_{cell} \frac{|\nabla \rho(r')|}{\rho(r')} d^3 r' \right) \right)^{\frac{1}{2}} \quad (II. 67)$$

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.64) a été choisie de manière à rétablir le potentiel d'échange de la LDA quelle que soit la valeur de c pour une densité d'électrons constante.

$$V_x^{LDA}[\rho(r)] = -\left(\frac{3}{\pi}\right)^{\frac{1}{3}} (2\rho_\sigma(r))^{\frac{1}{3}} \quad (II. 68)$$

En plus, le potentiel Becke-Roussel $V_{x,\sigma}^{BR}(r)$ est pris égal au potentiel de Slater $U_{x,\sigma}^{Slater}(r)$ qui représente la moyenne du potentiel de Hartree-Fock [9] $V_{x,\sigma}^{BR}(r) \approx V_{x,\sigma}^{Slater}(r)$. Il en résulte que le potentiel Becke-Roussel se réduit à 3/2 du potentiel V_x^{LDA} , et le second terme de

l'équation (II.64) (sans (3c-2)) se réduit en $-\frac{1}{2}V_x^{LDA}$ 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 [23] que pour plusieurs solides, 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 fonctionnelles hybrides écrantées (Screened Hybrid Functional, HSE) [32], Tran et Blaha [23] ont utilisé l'équation (II.64) pour ajuster la valeur de c par rapport à la valeur de c_{opt} . Donc, l'équation (II.64) est considérée comme étant une sorte de potentiel hybride dont la valeur du potentiel d'échange « exacte » est donnée par c .

II.7. Méthode de calcul:

La théorie de la fonctionnelle de la densité est une approche puissante pour le traitement du problème à plusieurs corps. Cependant, il est important de faire le choix convenable d'une base de fonctions d'onde pour la résolution des équations de Kohn-Sham. Il existe plusieurs choix, en allant de la méthode LMTO (Linear Muffin-tin Type Orbital), PW/PP (Plane Waves / PseudoPotential) et la méthode FP-LAPW (Full-potential Linearized Augmented Plane Waves). Leurs spécificités respectives se situent au niveau de la représentation du potentiel et des orbitales mono électroniques de Kohn-Sham.

II.7.1. La méthode des ondes planes augmentées (APW):

Nous trouvons l'origine de la méthode dans les travaux de Slater [33, 34]. Après plusieurs modifications faites par Andersen [35]. Cette méthode devient la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW).

L'idée qui est à l'origine de la base des Ondes Planes Augmentées (Augmented Plane Wave, APW) est que, loin des noyaux, les électrons sont plus ou moins « libres », et peuvent être assez bien décrits par des ondes planes. Inversement, à proximité d'un noyau, l'électron se comporte plus ou moins comme s'il était dans un atome isolé. La méthode APW consiste, comme il est montré dans la Figure (II.2), à séparer l'espace en deux régions :

1- Région de cœur, cette région est limitée par des sphères atomiques (S) de rayon R_{mt} qui entourent les noyaux et ne se chevauchent pas. Une telle sphère est souvent appelée muffin tin sphère (nid d'abeille). Le potentiel dans cette région possède la symétrie sphérique.

2- La région complémentaire hors des sphères, appelée région interstitielle. Dans cette région les fonctions d'ondes sont planes et le potentiel est constant. Pour plus de simplification, l'énergie à l'origine calculée peut être choisie de telle façon que U_0 soit nulle [$U_0 = 0$].

Donc, le potentiel s'écrit sous la forme :

$$V(\vec{r}) = \begin{cases} U(r) & \text{pour } r \leq R_{mt} \\ 0 & \text{pour } r > R_{mt} \end{cases} \quad (\text{II. 69})$$

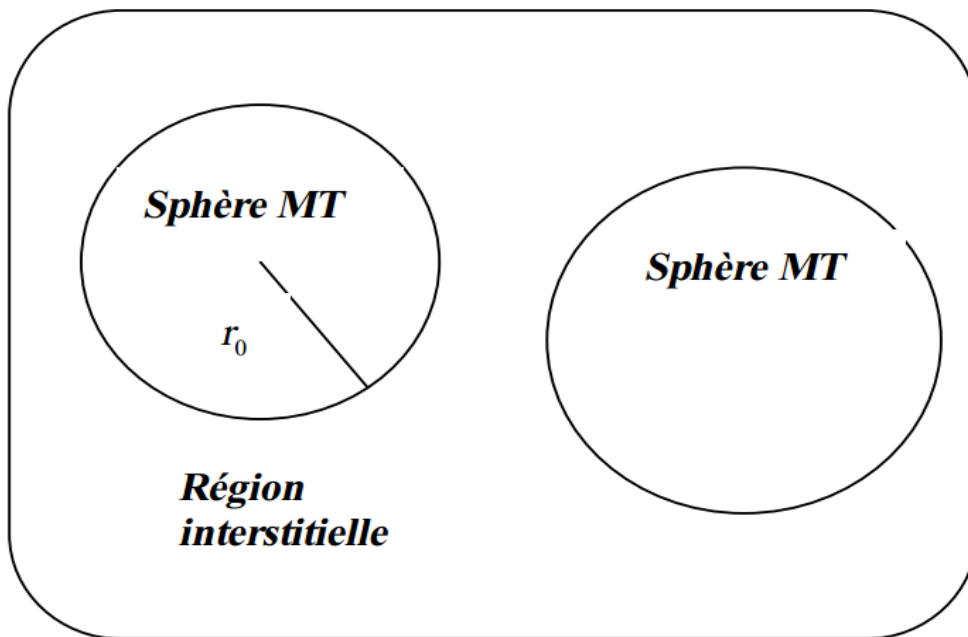


Figure. II. 2 : Schéma de la répartition de la maille élémentaire en sphères atomiques et en région interstitielle

A l'intérieur de la sphère muffin tin, une combinaison linéaire des harmoniques sphériques (Y_{lm}) est utilisée pour définir la fonction d'onde ϕ :

$$\phi(\vec{r}) = \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(r) \quad r < R_{mt} \quad (II. 70)$$

A_{lm} : Sont des coefficients du développement en harmoniques sphériques

Y_{lm} : Les harmoniques sphériques.

$U_l(r)$ est la solution radiale qui satisfait l'équation de Schrödinger pour l'énergie E_l [36], qui peut s'écrire sous la forme suivante :

$$\left(-\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right) r U_l(r) = 0 \quad (II. 71)$$

$V(r)$: La composante sphérique du potentiel dans la sphère (le potentiel muffin tin).

Dans la région interstitielle (I), une onde plane est utilisée comme suit :

$$\phi(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_{\vec{G}} C_{\vec{G}} e^{i(\vec{K}+\vec{G})\vec{r}} \quad r > R_{mt} \quad (II.72)$$

Ω : Volume de la maille unitaire.

$C_{\vec{G}}$: Coefficients de développement.

La convergence de cet ensemble de base est contrôlée par le paramètre de coupure « cutoff » paramètre $R_{mt}K_{max}$, d'où R_{mt} est le plus petit rayon atomique sphérique dans la cellule unitaire et K_{max} est la magnitude du plus large vecteur d'onde \vec{K} dans la première zone de Brillouin irréductible, \vec{G} est le vecteur du réseau réciproque et r est la position à l'intérieur des sphères.

Les fonctions radiales définies par l'équation précédente, sont orthogonales à tout état propre du cœur, mais cette orthogonalité disparaît sur la limite de la sphère. Comme le montre l'équation suivante :

$$(E_1 - E_2) r U_1 U_2 = U_2 \frac{d^2 r U_1}{d^2 r} - U_1 \frac{d^2 r U_2}{d^2 r} \quad (II. 73)$$

U_1, U_2 : sont les solutions radiales pour ces énergies E_1 et E_2 respectivement.

Slater a fait un choix particulier pour les fonctions d'ondes, il montre que les ondes planes sont les solutions de l'équation de Schrödinger dans un potentiel constant. Tandis que, les fonctions radiales multipliées par les harmoniques sphériques sont la solution dans le cas du potentiel sphérique. Donc, il prouve que E_l est égale à la valeur propre E .

Pour assurer la continuité de la fonction $\phi(r)$ à la surface de la sphère (MT), On doit considérer que les ondes planes de la région interstitielle (équation. II.72) se raccordent avec les fonctions d'ondes à l'intérieur des sphères muffin tin (équation II .70) les coefficients A_{lm} doivent être développés en fonction des coefficients C_G des ondes planes existantes dans les régions interstitielles. Ainsi,

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^l}{\sqrt{\Omega} U_l(R_{mt})} \sum_G C_G J_l(|K + G|R_{mt}) Y_{lm}(K + G) \quad (II. 74)$$

J_l : La fonction de Bessel

Où l'origine est prise au centre de la sphère et R_{mt} est son rayon, ainsi les A_{lm} sont complètement déterminés par les coefficients des ondes planes, et le paramètre d'énergie E_l sont des coefficients variationnels dans la méthode (APW).

Les fonctions d'ondes se comportent comme des ondes planes dans la région interstitielle, et elles augmentent dans la région de cœur et se comportent comme des fonctions radiales. Pour l'énergie E_l , les fonctions (APW) sont des solutions de l'équation de Schrödinger, avec E_l est égale à la bande d'énergie indiquée par G . Ceci signifiait que les bandes d'énergie ne peuvent pas obtenir par une simple diagonalisation, et ceci implique de traiter le déterminant séculaire comme une fonction de l'énergie.

La méthode des ondes planes augmentées ainsi construite, présente quelques difficultés de calcul, notamment, les coefficients A_{lm} donnés dans l'équation (II.74), contiennent le terme U_l au dénominateur. Or, il est possible de trouver des valeurs de l'énergie E_l pour lesquels le terme U_l s'annule à la limite de la sphère muffin tin. C'est ce qu'on appelle le problème de l'asymptote. Les calculs deviennent plus compliqués quand les bandes apparaissent près de l'asymptote. Afin de surmonter ce problème plusieurs modifications sont apportées, notamment celle proposée par Andersen [Andersen [35], ainsi que celui de *Koelling* et *Abrman* [36] connue sous le nom des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW). La modification consiste à représenter la fonction d'onde $\phi(r)$ à l'intérieur de la sphère par une

combinaison linéaire des fonctions radiales $U_l(r)$ et de leurs dérivées $\dot{U}_l(r)$ par rapport à l'énergie.

II.7.2. La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW):

Pour un cristal, l'espace est divisé en deux régions: la première région est la sphère de Muffin-tin, et la deuxième, c'est l'espace restant qui représente la région interstitielle. La fonction de base de la méthode (FP-LAPW) possède des ondes planes dans la région interstitielle et harmoniques sphériques multipliées par les fonctions radiales dans les sphères.

II.7.2.1. Les bases de la méthode (FP-LAPW):

Les fonctions de base à l'intérieur de la sphère sont des combinaisons linéaires des fonctions radiales $U_l(r)Y_{lm}(r)$ et leurs dérivées $\dot{U}_l(r)Y_{lm}(r)$ par rapport à l'énergie. Les fonctions U_l sont définies comme dans la méthode (APW) et la fonction $\dot{U}_l(r)Y_{lm}(r)$ doit satisfaire la condition suivante :

$$\left(-\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right) r\dot{U}_l(r) = rU_l(r) \quad (II. 75)$$

La fonction d'onde s'écrit comme suit :

$$\phi(\vec{r}) = \begin{cases} \sum_{lm} [A_{lm}U_l(r) + B_{lm}\dot{U}_l(r)] Y_{lm}(r) & r < R_{mt} \\ \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_G C_G e^{i(\vec{K}+\vec{G})\vec{r}} & r > R_{mt} \end{cases} \quad (II. 76)$$

Où A_{lm} : sont des coefficients correspondant à la fonction $U_l(r)$.

B_{lm} : sont des coefficients correspondant à la fonction $\dot{U}_l(r)$.

Les fonctions (FP-LAPW) sont des ondes planes uniquement dans les zones interstitielles comme dans la méthode APW. Les fonctions radiales peuvent être développées au voisinage

de E_l comme suit :

$$U_l(E, r) = U_l(E_l, r) + (E - E_l) \dot{U}_l(E_l, r) + O((E - E_l)^2) \quad (II. 77)$$

Avec $O((E - E_l)^2)$ dénote l'erreur quadratique commise.

La méthode (FP-LAPW) entraîne une erreur sur les fonctions d'ondes de l'ordre de $O(E - E_l)^2$ et une autre sur l'énergie de bande de l'ordre $O(E - E_l)^4$. Nous pouvons obtenir toutes les bandes de valence dans une grande région d'énergie par une seule valeur d'énergie de linéarisation E_l choisie au centre de la bande d'énergie. Une autre alternative est à envisager, elle consiste à optimiser le choix du paramètre E_l en calculant l'énergie totale du système pour plusieurs valeurs de E_l et en sélectionnant la valeur E qui donne l'énergie la plus basse.

Dans le cas de l'impossibilité, on divise la fenêtre énergétique en deux parties. Il est indiqué de choisir un paramètre E_l près du central de la bande où on veut obtenir un bon résultat, et on peut optimiser le choix du paramètre E_l en calculant l'énergie totale du système pour plusieurs valeurs de E_l et en sélectionnant l'ensemble qui donne l'énergie la plus basse. Malheureusement, quand ces stratégies marchent bien dans plusieurs cas, elles échouent dans plusieurs d'autres. Cependant, ces approches ne donnent de bons résultats que dans plusieurs cas, mais, ce n'est pas le cas pour de nombreux éléments en particulier : les métaux alcalins, les terres rares, récemment les métaux de transitions et les actinides. Cet échec est dû à la présence des états du cœur étendus connus comme états de semi-cœur.

Comme mentionné, les fonctions augmentées $U_l(r)Y_{lm}(r)$ et $\dot{U}_l(r)Y_{lm}(r)$ sont orthogonales à chaque état du cœur, cette condition n'est jamais satisfaite exactement excepté pour le cas où les états du cœur ne posséderaient pas le même l .

Les effets de cette orthogonalité inexacte aux états du cœur dans la méthode (FP-LAPW) sont sensibles aux choix de E_l . Le cas le plus critique, là où il y a un chevauchement entre les bases (FP-LAPW) et les états du cœur, ce qui introduit de faux états du cœur dans le spectre d'énergie, ces états sont connus sous le nom de bandes fantômes. Ces derniers sont facilement identifiées, elles ont une très petite dispersion, elles sont hautement localisées dans la sphère et elles ont un caractère l de l'état de cœur.

Pour éliminer les bandes fantômes du spectre, on peut mettre le paramètre d'énergie E_l égale à l'énergie de l'état du cœur.

II.7.2.2. Constructions des fonctions radiales:

Dans la méthode (FP-LAPW) les fonctions de bases sont des fonctions radiales à l'intérieur des sphères, à la condition que les fonctions radiales U_l et leurs dérivées \dot{U}_l

continuent à la limite de la sphère, et dans la région interstitielle sont des ondes planes. Ainsi, la construction des fonctions de base consiste à déterminer :

1-les fonctions radiales $U_l(r)$ et leurs dérivées $\dot{U}_l(r)$.

2- les coefficients A_{lm} et B_{lm} qui satisferont aux conditions aux limites.

La condition aux limites permet de déterminer les moments angulaires de coupure l_{max} de la représentation des sphères dans les termes du coefficient des ondes planes G_{max} . Ceci peut être réalisé en notant que l_{max} permet une représentation des fonctions avec un noeud maximum de $2l_{max}$ le long du grand cercle autour de la sphère, c'est à dire la distance de $2\pi R_\alpha$ ou $l_{max}/\pi R_\alpha$ noeud / a_0 en unités atomiques. D'un autre côté, G_{max} correspond à une onde plane avec $(G_{max} / \pi \text{noeud})a_0$. En réalisant ceci, on suggère un critère $R_\alpha G_{max} = l_{max}$ qui est très bien suivi en pratique. Puisque les calculs de FP-LAPW sont généralement très convergentes pour $R_\alpha G_{max}$ dans la rangée 7.5-9, ceci est un résultat de la valeur de $l_{max} = 8$.

II.7.2.3. Résolution de l'équation de Poisson:

Dans l'équation de *Kohn et Sham* le potentiel utilisé contient le potentiel d'échange-corrélation et le potentiel de Coulomb (une somme du potentiel de *Hartree* et le potentiel nucléaire).

À l'aide de l'équation de Poisson. On peut déterminer le potentiel coulombien.

On a:

$$\nabla^2 V_C(\vec{r}) = 4\pi\rho(\vec{r}) \quad (II. 77)$$

On peut résoudre cette équation dans le réseau réciproque. Pour faire cela *Hamann* [37] et *Weinert* [38] ont proposé une méthode de résolution dite "pseudo-charge", elle est essentiellement basée sur les deux observations suivantes :

1- La densité de charge est continuée et variée lentement dans les régions interstitielles, par contre, elle varie rapidement dans la région de cœur.

2- Le potentiel coulombien dans la région interstitielle ne dépend pas seulement des charges dans cette région, mais aussi, des charges dans la région de cœur.

La densité de charge est décrite par une série de Fourier dans la région interstitielle comme suit :

$$\rho(\vec{r}) = \sum_G \rho(\vec{G}) e^{i\vec{G}\vec{r}} \quad (II. 78)$$

Le développement de la fonction de **Bessel** J_l permet de calculer les ondes planes $e^{i\vec{G}\vec{r}}$

$$\int_0^R r^{l+2} J_l(\vec{G}\vec{r}) d\vec{r} = \begin{cases} R^{l+3} \frac{J_l(\vec{G}\vec{r})}{Gr} & G \neq 0 \\ \frac{R^3}{3} \sigma_{l,0} & G = 0 \end{cases} \quad (II. 79)$$

Alors :

$$e^{i\vec{G}\vec{r}} = 4\pi e^{i\vec{G}\vec{r}_\alpha} \sum_{lm} i^l J_l(|\vec{G}||\vec{r} - \vec{r}_\alpha| Y_{lm}^*(\vec{G}) Y_{lm}(\vec{r} - \vec{r}_\alpha)) \quad (II. 80)$$

Où r : est la coordonnée radiale.

r_α : est la position de la sphère α .

Le potentiel coulombien devient :

$$V_C(\vec{G}) = \frac{4\pi\rho(\vec{G})}{G^2} \quad (II. 81)$$

En intégrant l'équation (II.81), on trouve :

$$V_{PW} = \sum_{lm} V_{lm}^{PW}(r) Y_{lm}(r) = \sum_V V_V^{PW}(r) K_v(r) \quad (II. 82)$$

Où V_{PW} : Le potentiel interstitiel.

Soit

$$K_v(r) = \sum_m C_{lm} Y_{lm}(r) \quad (II. 83)$$

On détermine le potentiel à l'intérieur de la sphère (MT) par l'utilisation de la fonction de **Green**.

$$V_V(r) = V_{lm}^{PW}(r) \left[\frac{r}{R} \right] + \frac{4\pi}{2l+1} \left\{ \begin{array}{l} \frac{1}{r^{l+1}} \int_0^x dr' r'^{l+2} \rho_v(r') + r^l \int_x^R dr' r'^{l-1} \rho_v(r') \\ - \frac{r^l}{R^{2l+1}} \int_0^{Rx} dr' r'^{l+2} \rho_v(r') \end{array} \right\} \quad (II. 84)$$

Où $\rho_v(r')$ sont les parties radiales de la densité de charge.

II.7.3. Amélioration de la méthode (FP-LAPW):

L'énergie de linéarisation E_l est d'une grande importance dans la méthode (FP -LAPW). Puisque, au voisinage de E_l , on peut calculer l'énergie de bande à une précision très acceptable. Cependant, dans les états semi-cœur, il est utile d'utiliser l'une des deux moyens :

L'usage de fenêtres d'énergie multiples, ou le développement en orbitales locales.

II.7.3.1. Les fenêtres d'énergies multiples:

La technique la plus utilisée pour traiter le problème du semi-cœur est celle qui consiste à diviser le spectre énergétique en fenêtres dont chacune correspond à une énergie E_l . Cette procédure de traitement est illustrée dans la Figure .II.3.

Dans ce traitement par le moyen de fenêtres, une séparation est faite entre l'état de valence et celui de semi-cœur où un ensemble de E_l est choisi pour chaque fenêtre pour traiter les états correspondants. Ceci revient à effectuer deux calculs par la méthode FP-LAPW, indépendants, mais toujours avec le même potentiel.

La méthode FP-LAPW est basée sur le fait que les fonctions $U_l(r)$ et $\dot{U}_l(r)$ sont orthogonales à n'importe quel état propre du cœur et, en particulier, à ceux situés à la surface de la sphère. Cependant, les états de semi-cœur satisfont souvent à cette condition, sauf s'il y'a la présence de bandes fantômes entre l'état de semi-cœur et celui de valence.

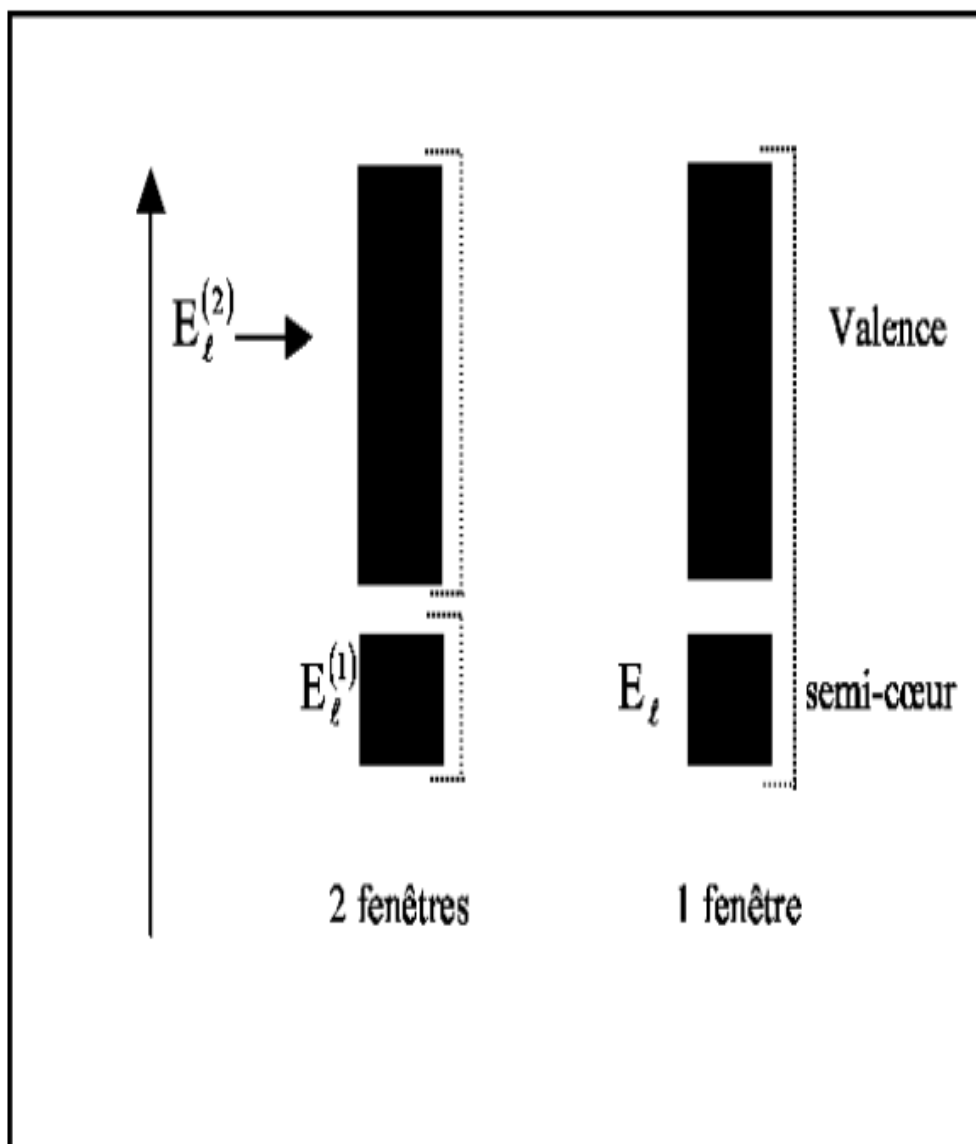


Figure . II. 3: les fenêtres d'énergie multiple.

II.7.3.2. La méthode LAPW+LO:

Dans cette technique, on traite tous les états énergétiques avec une seule fenêtre d'énergie. Tekeda [39], Petru [40], smrcka [41], Shaughnessy [42] et Singh [43] proposent une combinaison linéaire de deux fonctions radiales correspondant à deux énergies différentes et de la dérivée par rapport à l'énergie de l'une de ces fonctions ce qui donne naissance à la méthode LAPW+LO.

La fonction propre a la forme suivante :

$$\phi(\vec{r}) = \sum_{lm} [A_{lm}U_l(r, E_{1,l}) + B_{lm}\dot{U}_l(r, E_{1,l}) + C_{lm}U_l(r, E_{2,l})] Y_{lm}(r) \quad r < R_{mt} \quad (II. 85)$$

Où les coefficients C_{lm} sont de la même nature que les coefficients A_{lm} et B_{lm} définis précédemment. Par ailleurs, cette modification diminue l'erreur commise dans le calcul des bandes de conduction et de valence.

II.7.3.3. La méthode APW+lo:

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

Récemment, une approche alternative est proposée par Sjösted et al [44] nommée la méthode APW+lo. Dans cette méthode, l'ensemble des fonctions de base sera indépendant en énergie et a toujours la même taille que celui de la méthode APW. Dans ce sens, APW+lo combine les avantages de la méthode APW et ceux de la méthode LAPW+LO.

L'ensemble des fonctions de base de APW+lo contient les deux types de fonctions d'ondes.

- ✓ Les premières sont des ondes planes augmentées APW, avec un ensemble d'énergies E_l fixées :

$$\phi(\vec{r}) = \begin{cases} \sum_{lm} A_{lm}U_l(r) Y_{lm}(r) & r < R_{mt} \\ \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_G C_G e^{i(\vec{K}+\vec{G})\vec{r}} & r > R_{mt} \end{cases} \quad (II. 86)$$

- ✓ Le deuxième type de fonctions sont des orbitales locales (lo) différentes de celles de la méthode LAPW+LO, définies par :

$$\phi(\vec{r}) = \begin{cases} 0 & r > R_{mt} \\ \sum_{lm} [A_{lm}U_l(r, E_l) + B_{lm}\dot{U}_l(r, E_l)] Y_{lm}(r) & r < R_{mt} \end{cases} \quad (II. 87)$$

II.7.4. le code Wien2k:

Historiquement, Wien2k a été développé par **Peter Balha** et **Karlheinz Schwartz** [45] de l'institut de Chimie des matériaux d'Université Technique de Vienne (Autriche). Ce code a été distribué pour la première fois en 1990. Les versions suivantes ont été WIEN93, WIEN97, WIEN2K.

Le code *Wien2k* est constitué en différents programmes indépendants qui sont liés par le C-SHEL SCRIPT. Le déroulement et l'utilisation des différents programmes du *Wien2k* sont illustrés dans le diagramme de la Figure.II. 4.

NN: est un programme qui énumère les distances entre plus proches voisins, qui aide à déterminer la valeur du rayon atomique de la sphère.

LSTART: Un programme qui génère les densités atomiques et détermine comment les différentes orbitales sont traitées dans le calcul de la structure de bande, comme des états du cœur avec ou sans orbitales locales.

SYMMETRY: Il génère 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 génère une maille k dans la zone de *Brouillin*.

DSTART: Il génère une densité de départ pour le cycle SCF par la superposition de la densité atomique générée dans LSTART.

Alors un cycle self consistant 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 pour la densité.

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

LAPW2: Calcul les densités de valence.

LCORE: Calcul les états du cœur et les densités.

MIXER: Mélange les densités d'entrée et de sortie.

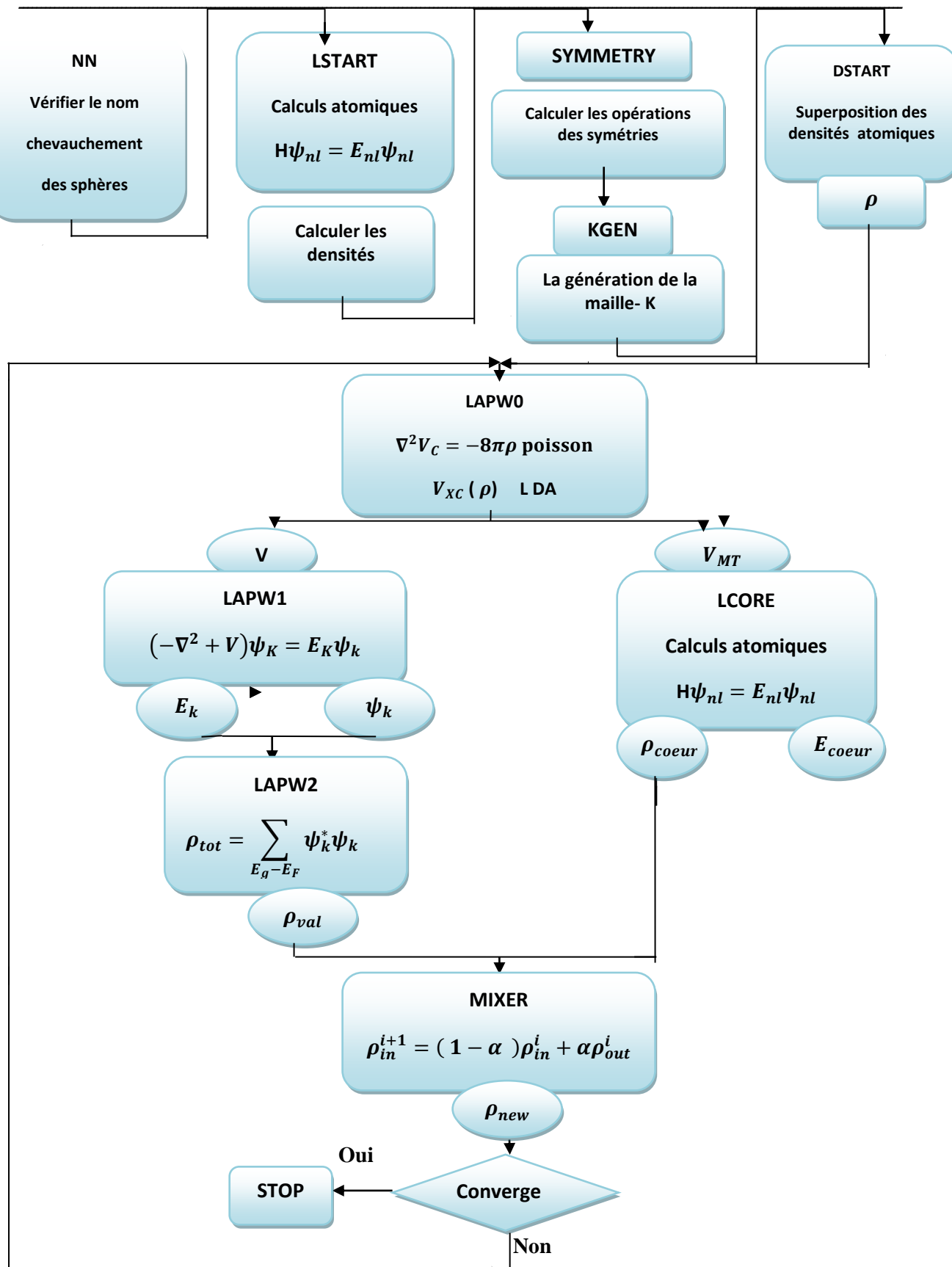


Figure. II. 4 : L'organigramme des programmes du code Wien2k.

Références

- [1] N. W. Ashcroft and N. d. Mermin. Solid State Physic. Ed.Holt, Renehart and Winston Philadelphia, (1976).
- [2] M. Born and J. R. Oppenheimer, Ann. Phys. **87** (1927) 457.
- [3] D. R. Hartree, Proc. Combridge Philos. Soc. **24** (1928) 89.
- [4] V. Fock, Z. Phys. **62** (1930)795.
- [5] P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev **136** (1964) 864.
- [6] W. Kohn and L. J. Sham, Phys. Rev. A**140** (1965) 1133.
- [7] L. H. Thomas. Proc. Camb. Philos. Soc. **23** (1927) 542.
- [8] E. Fermi, Z. Phys. **48** (1928) 73.
- [9] J. C. Slater, Phys. Rev. **51** (1937) 846.
- [10] K. Schwartz, Phys. Rev. **B 5** (1972) 2466.
- [11] R. Gaspar, Acta. Phys. Hung. **3** (1954) 263.
- [12] D. M. Ceperley and B. J. Alder, Phys. Rev. Lett. **45** (1980) 566.
- [13] P. A. Dirac, Proc. Camb. Phil. Soc. **26** (1930) 376.
- [14] J. P. Perdew, A. Zunger. Phys. Rev. B **23** (1981) 5048.
- [15] L. Heldin and B. I. Lundqvist, J. Phys. C : Solid State Phys. **4** (1971) 2064.
- [16] J. P. Perdew and Y. Wang, Phys. Rev. **B 45** (1992) 13244.
- [17] C. Lee, W. Yang and R. G. Parr, Phys. Rev. **B 37** (1988) 785.
- [18] A. D. Becke, Phys. Rev. **A 38** (1988) 3098.
- [19] J. P. Perdew, K. Burke and Y. Wang, Phys. Rev. **B 54** (1996) 16533.
- [20] J. P. Perdew, K. Burke and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. **77** (1996) 3865.
- [21] E. Engel and S. H. Vosko, Phys. Rev. **B. 47** (1993) 13164.
- [22] A. D. Becke and E. R. Johnson, J. Chem. Phys. **124** (2006) 221101.
- [23] F. Tran and P. Blaha, Phys. Rev. Lett. **102** (2009) 226401.
- [24] F. Tran, P. Blaha and K. Schwars, J. Phy. Condens. Matter. **19** (2007) 196208.
- [25] J. Heyd, J. E. Peralta, G. E. Scuseria and R. L. Martin, J. Chem. Phys. **123** (2005) 174101.

-
- [26] J. Paier, M. Marsman, K. Hummer, G. Kresse, I. C. Gerber and J. G. Angyan, *J. Chem. Phys.* **124** (2006) 154709.
- [27] J. Paier, M. Marsman, K. Hummer, G. Kresse, I. C. Gerber and J. G. Angyan, *J. Chem. Phys.* **125** (2006) 249901.
- [28] W. G. Aulbur, M. Städele and A. Görling, *Phys. Rev. B* **62** (2000) 7121.
- [29] S. V. Faleev, M. V. Schilfgaarde and T. Kotani, *phys. Rev. Lett.* **93** (2004) 126406.
- [30] M. Shishkin and G. Kresse, *Phys. Rev. B* **75** (2007) 235102.
- [31] A. D. Becke and M. R. Roussel, *Phys. Rev. A* **39** (1989) 3761.
- [32] A.V. Krukau, G. E. Scuseria, J. P. Perdew and A. Savin, *J. Chem. Phys.* **129** (2008)124103.
- [33] J. C. Slater, *Adv. Quantum Chem.* **1** (1964) 35.
- [34] J. C. Slater, *Phys. Rev.* **81** (1951) 385.
- [35] O. K. Andersen, *Phys. Rev. B* **12** (1975) 3060.
- [36] D. D. Koelling and G. O. Arbman, *J. Phys. F* **5** (1975) 2041.
- [37] D. R. Hamann, *Phys. Rev. Lett.* **42** (1979) 662.
- [38] M. Weinert, *J. Math. Phys.* **22** (1981) 2433.
- [39] T. Takeda and J. Kubler, *J. Phys. F* **5** (1979) 661.
- [40] J. Petru and L. Smrcka. *Czech, J. Phys.* **B 35** (1985) 62.
- [41] L. Smrcka. *Czech, J. Phys.* **B 34** (1984) 694.
- [42] D. J. Shaughnessy, G. R. Evans and M. I. Drby, *J. Phys. F* **14** (1987) 1671.
- [43] D. J. Singh, *Phys. Rev. B* **43** (1991) 6388.
- [44] E. Sjösted, L. Nordström and D. J. Singh, *Solid State Commun.* **114** (2000) 15.
- [45] 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 Vienna, Austria), (2001).

Chapitre III

Résultats et discussions

III.1. Introduction:

Ce chapitre traite les différents résultats obtenus, concernant les propriétés structurales électroniques, optiques et thermodynamiques des semi-conducteurs (DLS) $\text{Li}_2\text{CdGeS}_4$ et $\text{Li}_2\text{CdSnS}_4$. A cet effet, nous avons utilisé une méthode ab-initio dite des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de densité et le modèle quasi-harmonique de Debye pour le calcul des propriétés thermodynamiques.

III.2. Détails de calcul par le code Wien2K:

Le calcul a été fait dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT [1, 2] par la méthode FP-LAPW implantée dans le code Wien2K [3]. En effet, l'énergie d'échange et de corrélation a été traitée par les approximations GGA [4] et LDA [5]. Cependant pour les propriétés électroniques, en plus des approximations citées, celle développée par Engel et Vosko (EV-GGA) [6] et l'approximation mBJ [7] ont été également utilisées pour surmonter le problème de la sous-estimation de l'énergie de gap obtenue par les méthodes standards de la DFT (LDA et GGA). Nous l'utiliserons pour déterminer l'énergie de gap et le calcul des propriétés optiques.

Un degré de convergence satisfaisant est atteint en considérant un nombre de fonctions de base FP-LAPW a une énergie de coupure de $R_{\text{MT}} \cdot K_{\text{max}} = 8.5$ (R_{MT} est le rayon moyen des sphères muffin-tin et K_{max} est la valeur maximum du module du vecteur d'onde de la maille du réseau réciproque). Nous considérons que les calculs auto-cohérents (self-consistent) ont convergé lorsque l'énergie totale est stable à 0.1 mRy. Pour l'intégration nous avons utilisé une maille de 6x7x8 points-k dans la première zone de Brillouin.

Dans cette étude, les états Li [$2s^1$], Cd [$4d^{10} 5s^2$], Ge [$4s^2 4p^2$], Sn [$5s^2 5p^2$] et S [$3s^2 3p^4$] sont traités comme des états de valence, et le reste sont considérés comme des états de cœur. Le Tableau III.1 contient les paramètres de calcul : le nombre de points k dans la zone réduite de Brillouin utilisées et le rayon de la sphère muffin-tin (MT).

III.3. Les Propriétés structurales des composés $\text{Li}_2\text{CdGeS}_4$ et $\text{Li}_2\text{CdSnS}_4$:

Toutes les optimisations du cristal ont été effectuées en deux étapes: la première à volume fixe (relaxation) afin d'optimiser les positions atomiques dans la maille ; la seconde, à volume non contraint afin d'optimiser les paramètres de maille et d'affiner la position des atomes. Les coordonnées atomiques optimales obtenues après minimisation de l'énergie sont présentées dans le Tableau. III. 2, ainsi que les structures cristallines correspondantes illustrées sur la Figure. III. 1.

Les positions atomiques sont repérées par la multiplicité de position (multiplicité) et l'indice de Wyckoff (\mathbf{N}^a). Une position de Wyckoff se distingue par son groupe ponctuel de symétrie. Les points appartenant à une même position de Wyckoff sont dits équivalents par symétrie. La multiplicité d'une position de Wyckoff est le nombre de points équivalents générés dans la maille par l'application de tous les éléments de symétrie du groupe d'espace. Les coordonnées du groupe d'espace $\text{Pmn}2_1$ sont :

4b: (x,y,z) ; $(-x+1/2,-y,z+1/2)$; $(x+1/2,-y,z+1/2)$ et $(-x,y,z)$ et 2a: $(0,y,z)$; $(1/2,-y,z+1/2)$.

Tableau. III. 1: les paramètres utilisés dans les calculs.

Composés	<u>R_{MT}</u>				Nombre de points K
	Li	Cd	x (Ge, Sn)	S	
Li₂CdGeS₄	2	2.1	2.3	1.6	48
Li₂CdSnS₄	2	2.1	2.3	1.6	48

Tableau. III. 2: Positions atomiques des composés Li₂CdGeS₄ et Li₂CdSnS₄.

Composés	Atom	N ^a	<u>GGA</u>			<u>LDA</u>		
			x	y	z	x	y	z
Li₂CdGeS₄	Li	4(b)	0.7545	0.6701	0.8754	0.7542	0.6695	0.8759
	Cd	2(a)	0	0.8515	0.3719	0	0.8523	0.3718
	Ge	2(a)	0.5	0.8254	0.3749	0.5	0.8278	0.3749
	S1	4(b)	0.7311	0.6637	0.2515	0.7318	0.6680	0.2544
	S2	2(a)	0	0.8614	0.7735	0	0.8619	0.7683
	S3	2(a)	0.5	0.8041	0.7265	0.5	0.8091	0.7251
Li₂CdSnS₄	Li	4(b)	0.7518	0.6695	0.8743	0.7514	0.6697	0.8743
	Cd	2(a)	0	0.8443	0.3734	0	0.8461	0.3741
	Sn	2(a)	0.5	0.8313	0.3751	0.5	0.8348	0.3754
	S1	4(b)	0.7413	0.6633	0.2488	0.7421	0.6688	0.2532
	S2	2(a)	0	0.8431	0.7607	0	0.8439	0.7558
	S3	2(a)	0.5	0.8165	0.7397	0.5	0.8215	0.7378

N^a : N est le nombre de position et a l'indice de Wyckoff.

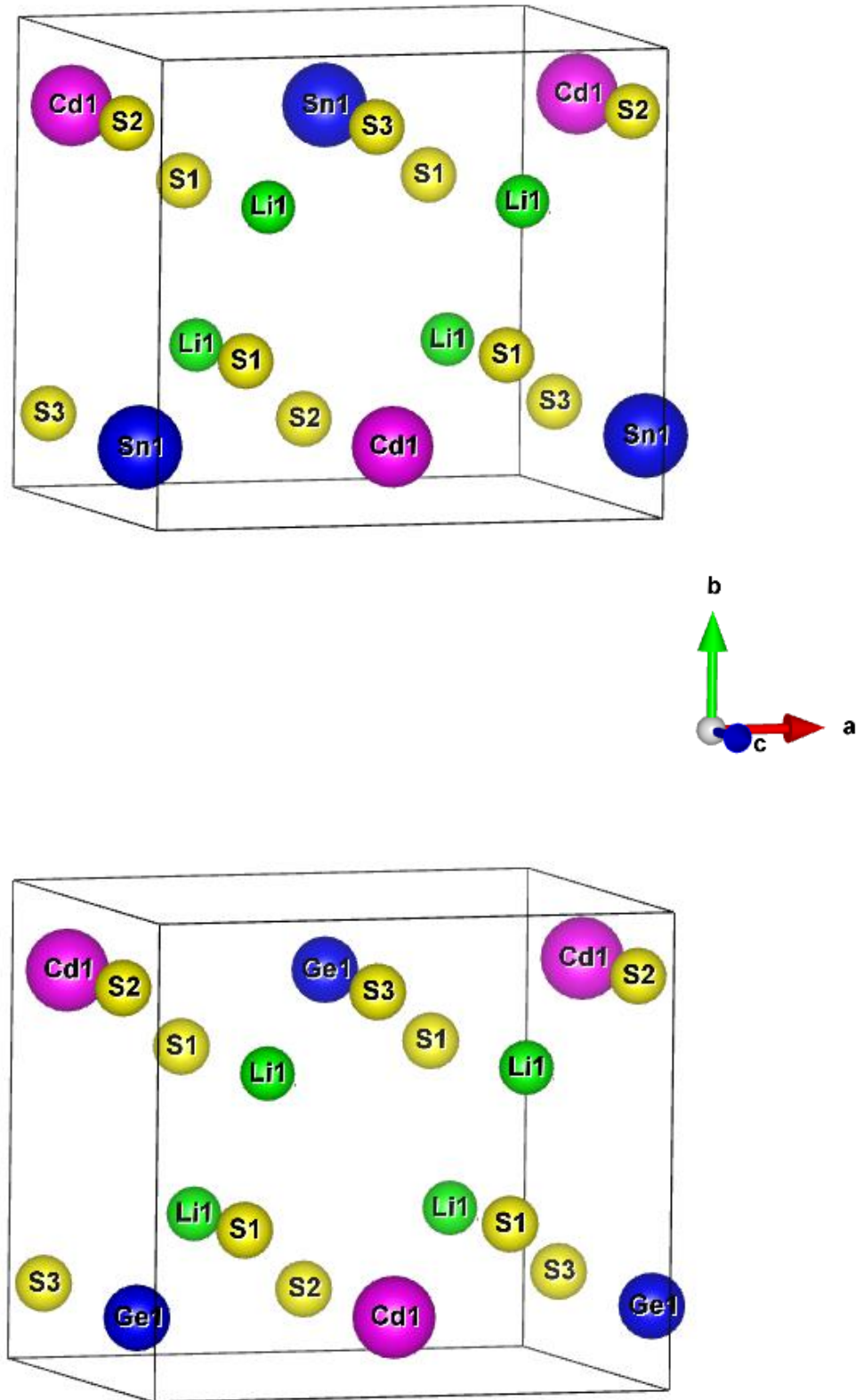


Figure. III. 1: Structure cristalline de $\text{Li}_2\text{CdGeS}_4$ et $\text{Li}_2\text{CdSnS}_4$ après relaxation.

III.3.1. Détermination des paramètres structuraux des composés $\text{Li}_2\text{CdGeS}_4$ et $\text{Li}_2\text{CdSnS}_4$:

La détermination des propriétés structurales est le premier pas important précédant l'obtention des propriétés physiques d'un matériau donné par calcul à partir de sa structure à l'échelle microscopique.

L'optimisation structurale s'effectue en calculant la variation de l'énergie en fonction du rapport des paramètres de mailles b/a , c/a et du volume V et en minimisant cette énergie pour trouver l'ensemble optimal de paramètres. Les valeurs de l'énergie en fonction du volume sont interpolées par l'équation d'état de Murnaghan [8] donnée par:

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

Où E_0 , V_0 , B et B' sont respectivement : l'énergie totale, le volume à l'équilibre, le module de compressibilité et sa dérivée.

Le module de rigidité volumique, mesure la réponse en pression, ou la résistance à une compression ou à une dilatation uniforme, due à un changement du volume de la maille par rapport à celui de l'équilibre et il est donné par:

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

Le calcul de cette grandeur physique constitue un élément supplémentaire permettant de valider la méthodologie et les approximations faites.

Dans les Figures (III.2 –III.3), ci-dessous nous représentons la variation de l'énergie totale en fonction du volume et la déviation des rapports des paramètres de mailles b/a , c/a pour le composé $\text{Li}_2\text{CdGeS}_4$ dans sa structure. Nous reportons au Tableau (III. 3) un récapitulatif des différentes valeurs des paramètres de réseau, facteur c/a , b/a et dans le Tableau (III. 4), le module de compressibilité ainsi que de sa dérivée par rapport à la pression des deux composés $\text{Li}_2\text{CdGeS}_4$ et $\text{Li}_2\text{CdSnS}_4$, quantités extraites de l'équation d'état des systèmes étudiés. Dans ces mêmes Tableaux une comparaison est faite entre les résultats expérimentaux et théoriques provenant de travaux disponibles en bibliographie.

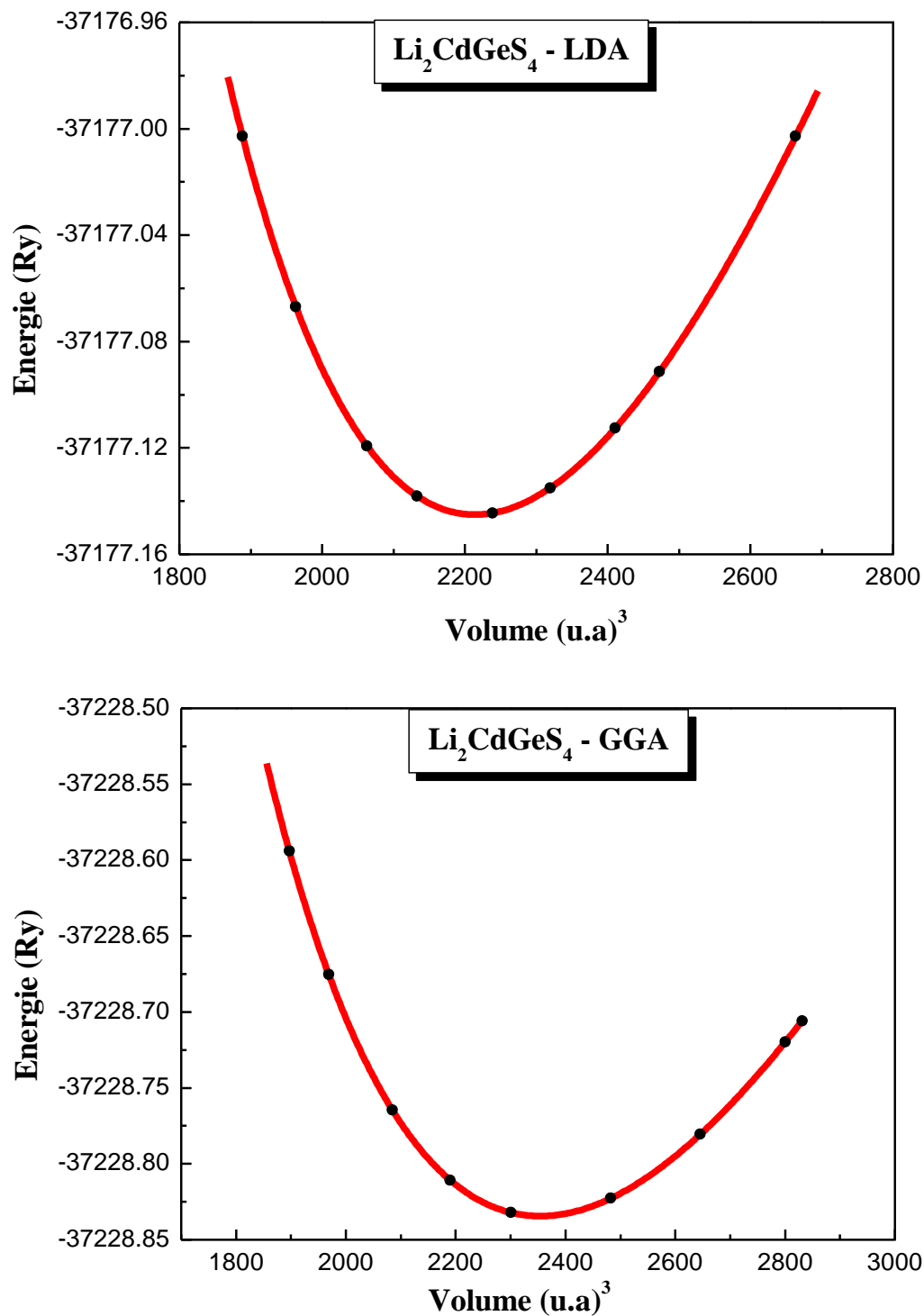


Figure. III. 2 : Variation de l'énergie totale en fonction du volume pour le composé Li₂CdGeS₄.

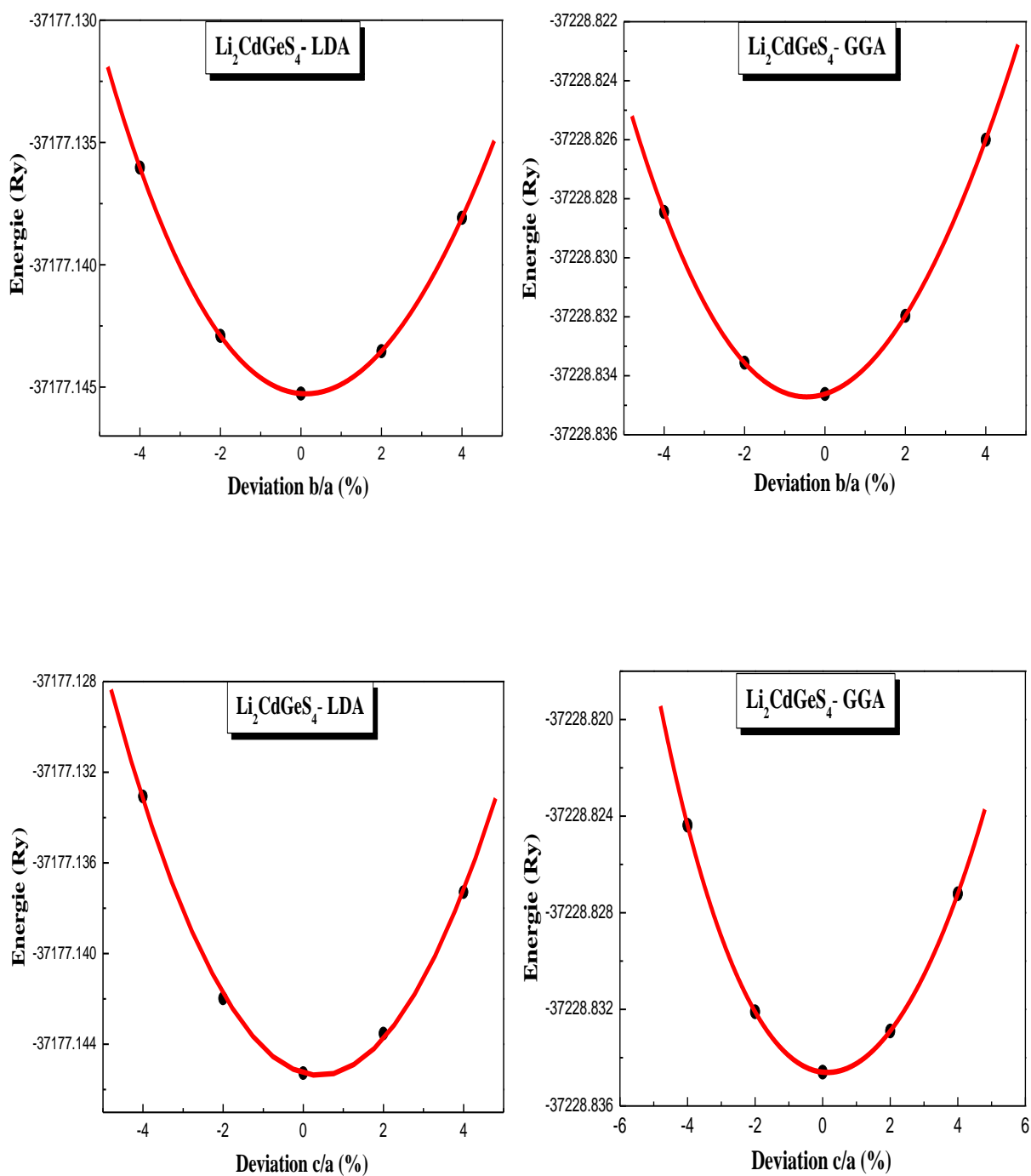


Figure. III. 3: la variation de l'énergie en fonction de la déviation du rapport b/a et c/a du composé $\text{Li}_2\text{CdGeS}_4$

Les résultats présentés dans la Tableau (III. 3) mettent en évidence des valeurs théoriques des paramètres cristallins calculées par LDA très légèrement sous-estimées par rapport aux valeurs expérimentales. L'accord théorie-expérience est cependant très bon puisque des erreurs relatives systématiquement inférieures à 1% pour $\text{Li}_2\text{CdGeS}_4$ et $\text{Li}_2\text{CdSnS}_4$. Ceci montre la validité du schéma d'optimisation et du choix de la méthode de calcul. Les écarts des valeurs obtenues par GGA par rapport aux résultats expérimentaux sont inférieures à 1.32 % et 2.69 % pour $\text{Li}_2\text{CdGeS}_4$ et $\text{Li}_2\text{CdSnS}_4$ respectivement. Il peut être remarqué sur le Tableau (III. 3) que la GGA surestime les paramètres cristallins expérimentaux.

On remarque une différence entre LDA et GGA, la LDA semble sous-estimer légèrement les valeurs expérimentales tandis que la GGA les surestime. On obtient ainsi un encadrement des valeurs expérimentales par la LDA et la GGA. Pour le composé $\text{Li}_2\text{CdSnS}_4$ on constate une augmentation des paramètres de maille (a, b et c) par rapport à $\text{Li}_2\text{CdGeS}_4$.

Il est à noter que le module de compressibilité obtenu par l'approche GGA diminue de 53.87GPa à 49.78GPa et de 64.05 GPa à 59.40 GPa pour LDA en allant du composé $\text{Li}_2\text{CdGeS}_4$ à $\text{Li}_2\text{CdSnS}_4$, ce qui signifie que le matériau devient plus compressible. A notre connaissance, il n'existe aucun résultat expérimental ou théorique concernant le module de compressibilité du composé $\text{Li}_2\text{CdSnS}_4$, ce qui nous permet de dire que nos résultats peuvent servir comme référence.

Tableau. III. 3: Valeurs des paramètres de réseau, facteur c/a, b/a.

Comparaison avec d'autres travaux théoriques et expérimentaux.

Composés	Paramètres de réseau (Å°)				Erreur Relative	
	<u>Nos calculs</u>		DFT [9]	Exp [10]	GGA	LDA
	GGA	LDA				
Li₂CdGeS₄	a = 7.8207	a = 7.6642	a = 7.601	a = 7.7374	$\frac{\Delta a}{a} _{\text{Exp}} = 1.07$	$\frac{\Delta a}{a} _{\text{Exp}} = -0.94$
	b = 6.8905	b = 6.7956	b = 6.654	b = 6.8498	$\frac{\Delta b}{b} _{\text{Exp}} = 0.59$	$\frac{\Delta b}{b} _{\text{Exp}} = -0.79$
	c = 6.4535	c = 6.3282	c = 6.253	c = 6.3688	$\frac{\Delta c}{c} _{\text{Exp}} = 1.32$	$\frac{\Delta c}{c} _{\text{Exp}} = -0.63$
	b/a = 0.881	b/a = 0.886	b/a = 0.875	b/a = 0.885		
	c/a = 0.825	c/a = 0.825	c/a = 0.822	c/a = 0.823		
Li₂CdSnS₄	a = 8.0902	a = 7.9419	a = 7.856	a = 7.9555	$\frac{\Delta a}{a} _{\text{Exp}} = 1.69$	$\frac{\Delta a}{a} _{\text{Exp}} = -0.17$
	b = 7.0855	b = 7.0117	b = 6.799	b = 6.9684	$\frac{\Delta b}{b} _{\text{Exp}} = 1.68$	$\frac{\Delta b}{b} _{\text{Exp}} = 0.62$
	c = 6.6640	c = 6.5426	c = 6.394	c = 6.4886	$\frac{\Delta c}{c} _{\text{Exp}} = 2.69$	$\frac{\Delta c}{c} _{\text{Exp}} = 0.83$
	b/a = 0.875	b/a = 0.882	b/a = 0.865	b/a = 0.875		
	c/a = 0.823	c/a = 0.823	c/a = 0.813	c/a = 0.815		

Tableau. III. 4: Module de compressibilité ainsi que de sa dérivée par rapport à la pression. Comparaison avec d'autres travaux théoriques.

Composés	B (GPa)			B'		
	GGA	LDA	DFT [11,12]	GGA	LDA	DFT[11,12]
$\text{Li}_2\text{CdGeS}_4$	53.87	64.05	57.7 ^(GGA) 57.4 ^(LDA)	4.33	4.64	4.31 ^(GGA) 4.53 ^(LDA)
$\text{Li}_2\text{CdSnS}_4$	49.78	59.40		4.65	4.80	

III.3.2. Etude de la structure cristalline des composés $\text{Li}_2\text{CdGeS}_4$ et $\text{Li}_2\text{CdSnS}_4$:

Les composés $\text{Li}_2\text{CdGeS}_4$ et $\text{Li}_2\text{CdSnS}_4$ ont une structure orthorhombique définie par le groupe d'espace $\text{Pmn}2_1$ (N°31) dans la notation d'Hermann-Mauguin. Elle contient deux unités formulaires par maille primitive ou maille conventionnelle (ici, les deux sortes de mailles sont identiques parce que le cristal dans ce cas possède un mode de réseau primitif P ($Z = 1$)), c'est-à-dire 16 atomes par maille. Les paramètres structuraux de cette phase sont détaillés dans le Tableau (III. 3). Selon la notation de Wyckoff, la symétrie $\text{Pmn}2_1$ impose les sites suivants pour les différents atomes : 4b (Li), 2a (Ge/Sn), 2a (Cd) et 4b (S_1) et 2a (S_2 et S_3).

Les composés $\text{Li}_2\text{CdGeS}_4$ et $\text{Li}_2\text{CdSnS}_4$ type $\text{I}_2\text{-II-IV-VI}_4$ appartiennent à la famille des semi-conducteurs quaternaires dits DLS (Diamond-like semi-conductor) puisqu'ils respectent les quatre règles des (DLS).

- ✓ La première règle est que la concentration moyenne d'électrons de valence doit être égale à quatre. Pour chacun des deux composés $\text{Li}_2\text{CdGeS}_4$ et $\text{Li}_2\text{CdSnS}_4$, il a 2 atomes de lithium, chacun avec 1 électron de valence, un atome de cadmium avec 2 électrons de valence, un atome de germanium/étain avec 4 électrons de valence et 4 atomes de soufre, chacun avec 6 électrons de valence. Lors de la sommation, il y a un total de 32 électrons de valence dans une unité formulaire. Le nombre d'électrons est alors divisé par le nombre total d'atomes par unité formulaire (8) pour obtenir une moyenne de quatre 4 électrons par atome.
- ✓ La deuxième règle est que la concentration moyenne d'électrons de valence par anion doit être égale à huit. Nous avons 32 électrons de valence et 4 anions de soufre pour chaque composé. La division donne 8 électrons par anion de soufre.
- ✓ La troisième règle concernant la somme des valences associées aux liaisons, ou forces de liaisons qui lient les cations à un anion, est égale à la charge de cet anion. C'est le principe de valence électrostatique.

Pour chacun des deux composés $\text{Li}_2\text{CdGeS}_4$ et $\text{Li}_2\text{CdSnS}_4$, la force des liaisons des différents cations est calculée selon la relation :

$$S_i = Z_i/V_i \quad (\text{III.3})$$

Avec S_i est la valence du cation i , Z_i est la charge et V_i est son nombre de coordination

Li^+ : coordination 4, force de liaison = $1/4$.

Cd^{2+} : coordination 4, force de liaison = 1/2

Ge^{4+} : coordination 4, force de liaison = 1.

Sn^{4+} : coordination 4, force de liaison = 1.

Si (- ξ) est la charge de l'anion, la stabilité électrostatique est exprimée par la relation suivante :

$$\xi = \sum_i S_i = Z_i / V_i \quad (\text{III.4})$$

La charge de l'anion S est égale à la somme des valences des cations : Li^+ , Cd^{2+} , $\text{Ge}^{4+}/\text{Sn}^{4+}$ et qui est calculée comme suit :

S^{2-} : coordination 4, somme des forces de liaisons = $2 \times 1/4 + 1/2 + 1 = 2$.

- ✓ Conformément à la deuxième règle de Pauling de la neutralité locale [13] et la quatrième règle des (DLS), chaque anion du soufre est entouré de 4 cations en coordination tétraédrique, un cation du cadmium, un cation du germanium/étain et deux cations du lithium comme s'est montré sur la Figure (III. 4). Au sein de cette structure, chacun des cations Li^+ , Cd^{2+} et $\text{Ge}^{4+}/\text{Sn}^{4+}$ est entouré de quatre atomes voisins de soufre, en adoptant un environnement cationique tétraédrique (Figure.III. 5), chaque tétraèdre partage ses 4 soufres entourant le cation avec trois autres tétraèdres voisins et qui sont connectés par les sommets comme le montre clairement la Figure (III. 6), formant ainsi une structure tétraédrique tridimensionnelle (Figure III.7) et alvéolaire vue selon l'axe c (Figure. III. 8).

Le mode d'agencement des différents tétraèdres cationiques selon l'axe b est montré sur la Figure (III. 9). Les deux structures sont formées par deux rangs de cations, la première ligne consiste en une alternance de cation Cd^{2+} avec $\text{Ge}^{4+}/\text{Sn}^{4+}$ alors que la deuxième ligne contient que les cations de Li^+ . Ce qui confirme l'appartenance de ces deux composés au groupe d'espace $\text{Pmn}2_1$. On remarque que, tous les tétraèdres sont orientés selon l'axe c du réseau cristallin, ce qui montre clairement l'absence du centre de symétrie.

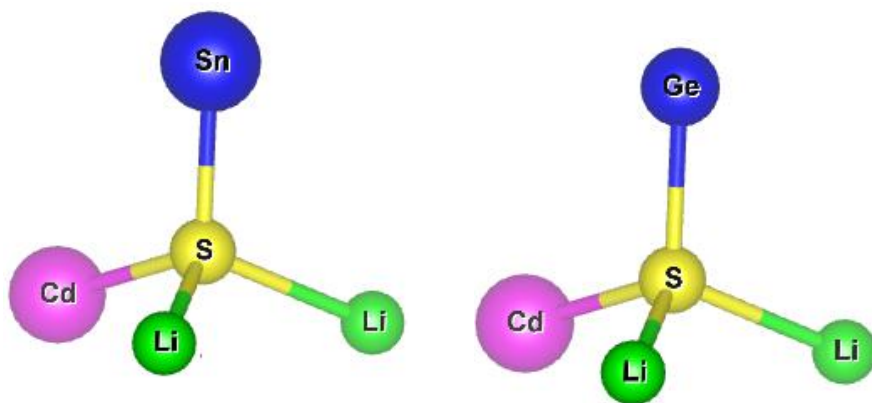


Figure. III. 4: Environnement anionique tétraédrique.

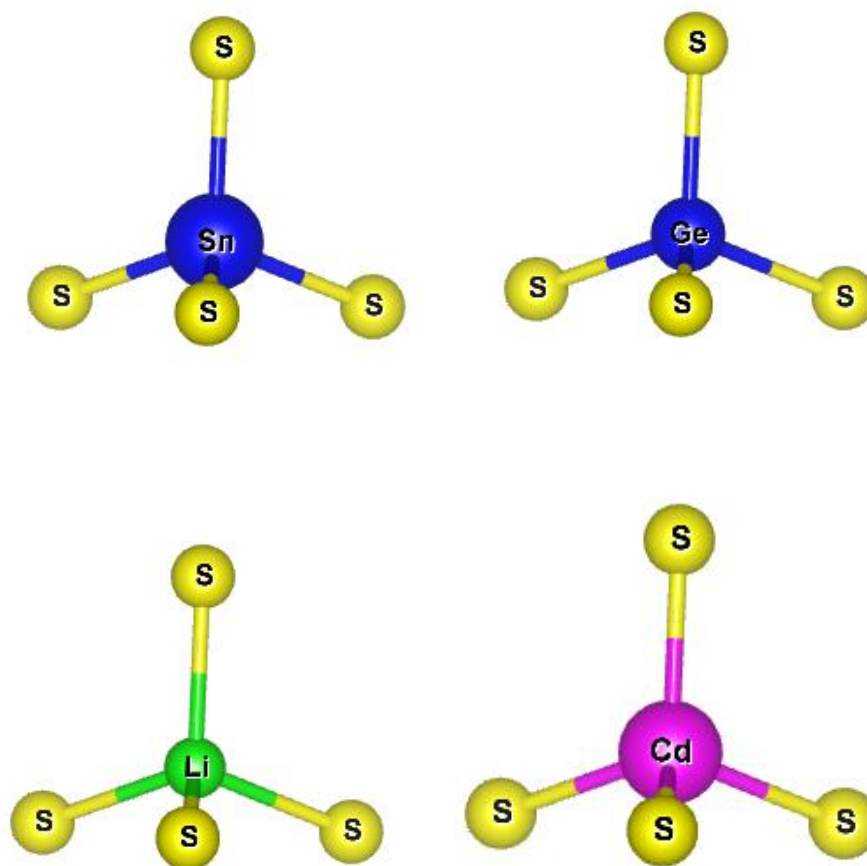


Figure. III. 5: Environnement cationique tétraédrique.

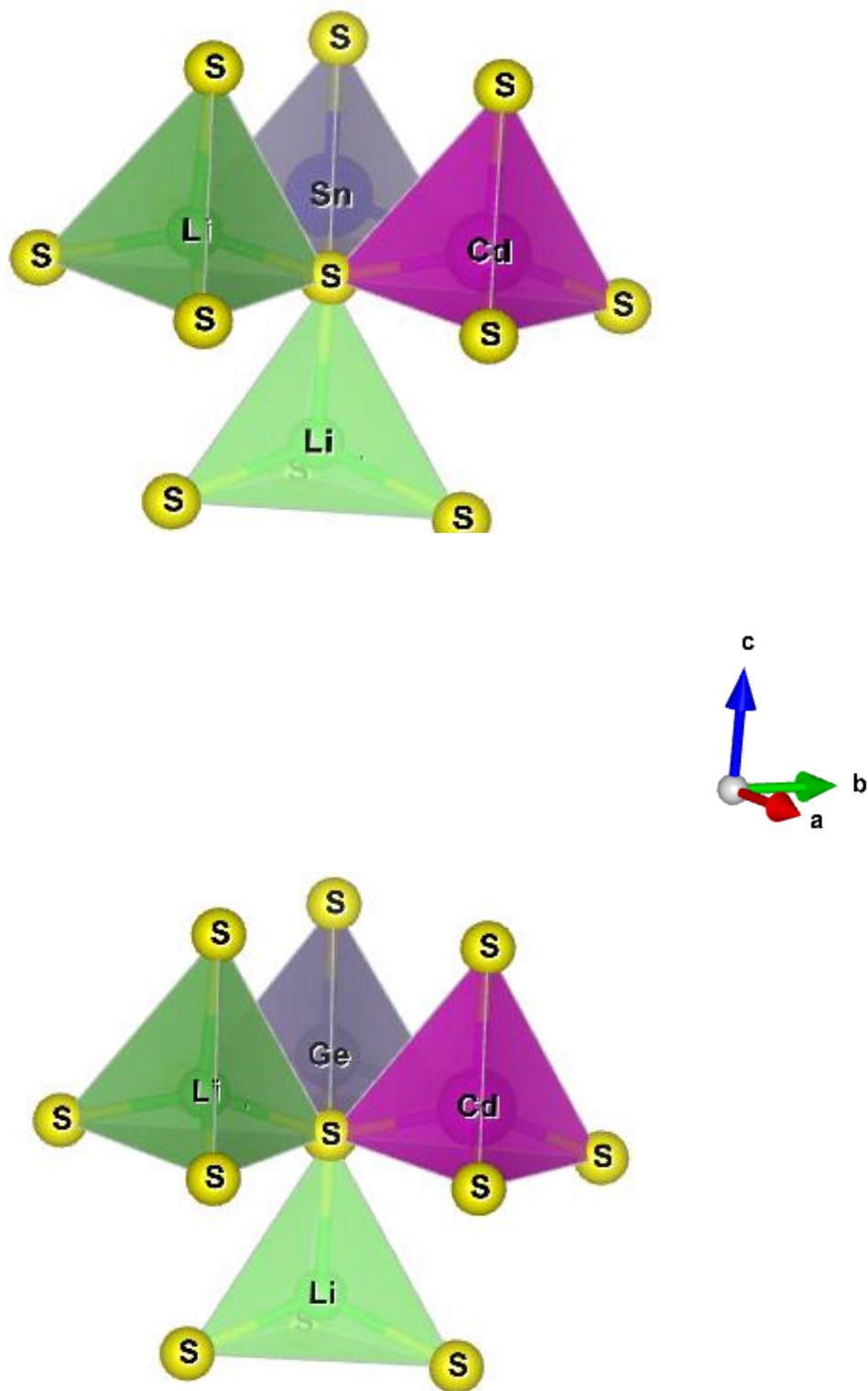


Figure. III. 6: Schémas illustrant la connexion des tétraèdres cationiques autour de l'anion dans les composés $\text{Li}_2\text{CdGeS}_4$ et $\text{Li}_2\text{CdSnS}_4$.

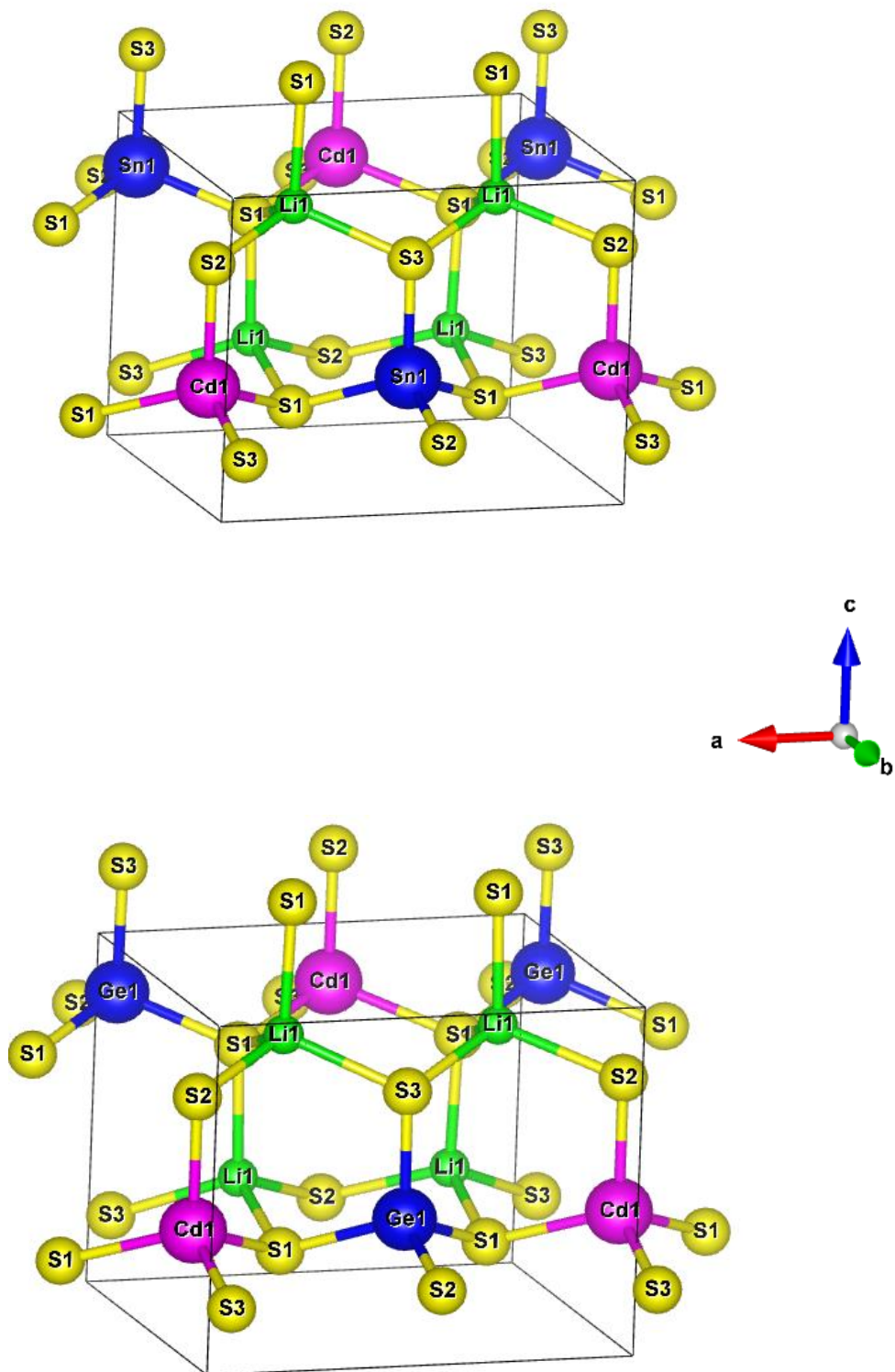


Figure. III. 7: Structure cristalline tridimensionnelle des composés $\text{Li}_2\text{CdGeS}_4$ et $\text{Li}_2\text{CdSnS}_4$.

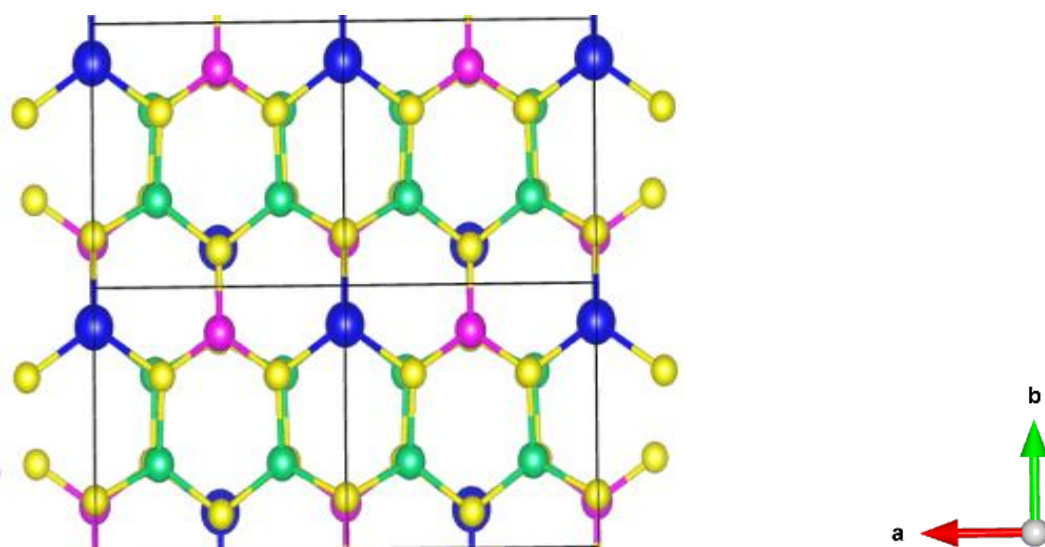


Figure. III. 8: Structure cristalline des composés $\text{Li}_2\text{CdGeS}_4$ et $\text{Li}_2\text{CdSnS}_4$, vue le long de l'axe c.

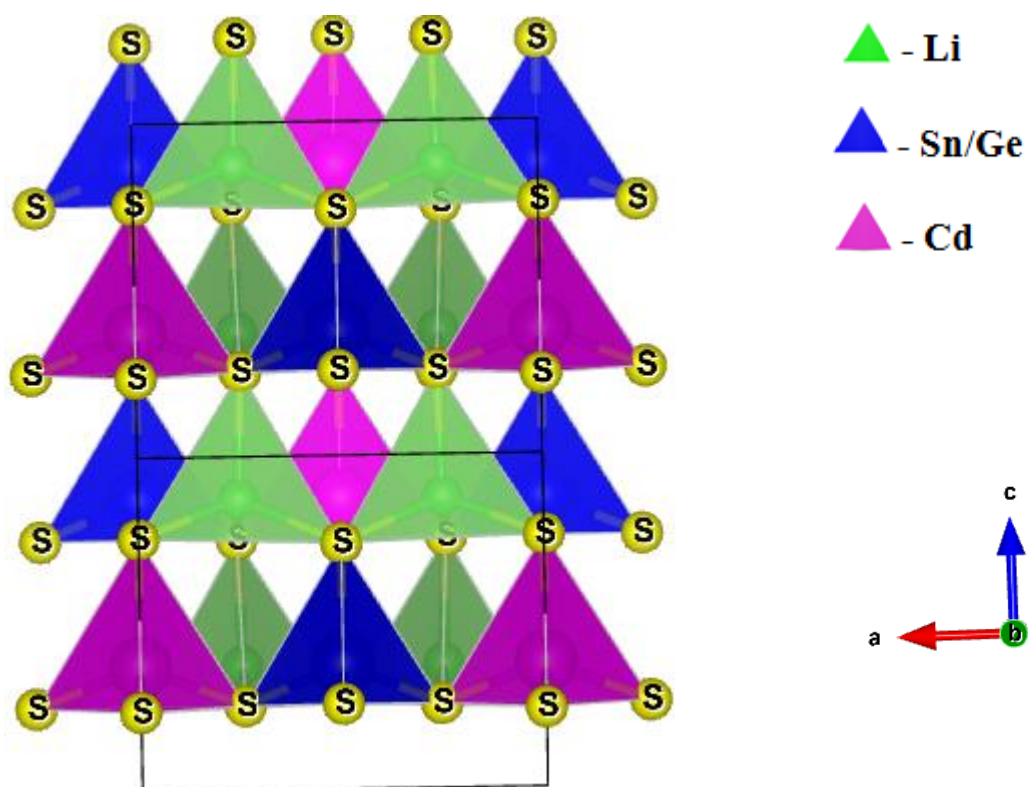


Figure. III. 9: Mode d'agencement des différents tétraèdres cationiques selon l'axe b.

De manière générale ; les tétraèdres des différents cations sont légèrement déformés associés à des angles S-Li-S, S-Cd-S, S-Ge-S et S-Sn-S peu déviés par rapport à l'angle d'un tétraèdre régulier et qui est égale à 109.28° (déviations de moins de 3.85° pour tous les angles), comme on peut le voir dans les Tableaux (III. 5.a) et (III. 5.b). Les environnements des cations lithium sont les plus distordus avec un angle variant de 105.69° à 112.84° calculés par l'approximation GGA (de 106.70° à 113.13° pour LDA) pour $\text{Li}_2\text{CdGeS}_4$ et de 107.42° à 110.66° par GGA (de 108.32° à 110.89° par LDA) pour $\text{Li}_2\text{CdSnS}_4$ comme c'est schématisé sur la Figure. III. 10.

Selon Pfitzner et coll [14,15], la comparaison des volumes tétraédriques des cations dans les semi-conducteurs quaternaires type diamant (DLS) peuvent être utilisée pour prévoir si la structure dérivée est cubique ou hexagonale. D'après cette théorie, si tous les tétraèdres sont de même taille (volume), la structure sera liée à la structure du diamant cubique et s'il y a une plus grande disparité dans les tailles (volumes) la structure sera dérivée de l'hexagonale.

Les volumes des différents tétraèdres Li-S₄, Cd-S₄, Sn-S₄ et Ge-S₄ sont calculés à partir des longueurs des liaisons pour les deux composés $\text{Li}_2\text{CdGeS}_4$ et $\text{Li}_2\text{CdSnS}_4$ en utilisant les deux approximations GGA et LDA. Les résultats sont présentés dans le Tableau (III.6). D'après le Tableau (III.6), on remarque que les volumes des tétraèdres calculés à partir des distances augmentent en passant de $\text{Li}_2\text{CdGeS}_4$ à $\text{Li}_2\text{CdSnS}_4$. L'analyse des résultats montre que, pour le composé $\text{Li}_2\text{CdGeS}_4$ le volume le plus petit est 6.01 (5.58) \AA^3 du tétraèdre Ge-S₄ calculé par GGA (LDA) et le plus grand est 8.80 (8.08) \AA^3 celui du tétraèdre Cd-S₄ avec une variation de 2.79 (2.5) \AA^3 . Le même calcul pour le composé $\text{Li}_2\text{CdSnS}_4$ donne une variation de 1.67 (1.09) \AA^3 entre le volume des tétraèdres Cd-S₄ et Sn-S₄ par GGA (LDA). Cela permet de prédire que la structure des composés $\text{Li}_2\text{CdGeS}_4$ et $\text{Li}_2\text{CdSnS}_4$ est dérivée de la structure hexagonale type diamant qui est en accord avec la théorie de Pfitzner's.

Les résultats des angles des différents tétraèdres sont purement prédictifs, il n'existe pas d'autres données théoriques ou expérimentales pour la comparaison.

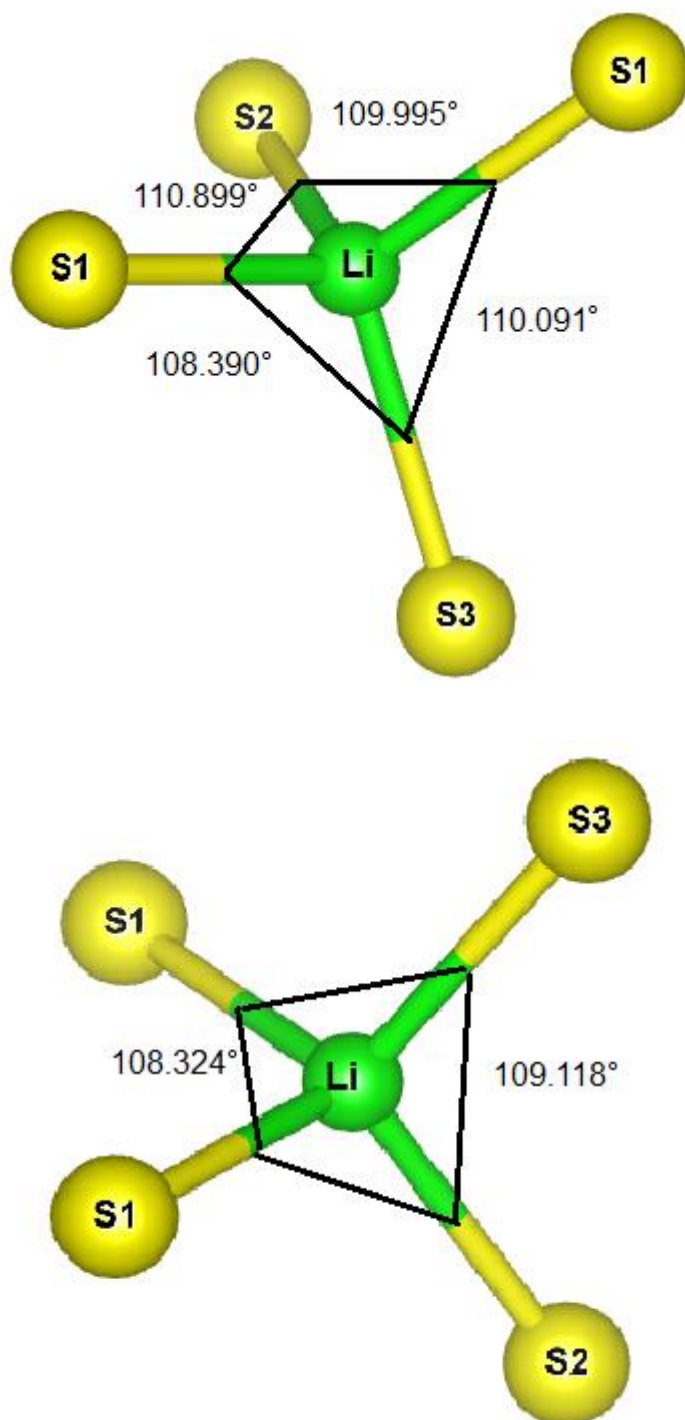


Figure. III. 10: Représentation des angles du tétraèdre Li-S₄ dans le composé Li₂CdSnS₄ calculées par LDA.

Tableau. III. 5. a: Angles des différents tétraèdres cationiques en ($^{\circ}$) dans le composé $\text{Li}_2\text{CdGeS}_4$.

Composé	Angles ($^{\circ}$)	Nos calculs	
		GGA	LDA
$\text{Li}_2\text{CdGeS}_4$	$\text{S}_2\text{-Li-S}_1$	112.8443	113.134
	$\text{S}_1\text{-Li-S}_3$	105.6903	106.7018
	$\text{S}_1\text{-Li-S}_1$	108.2697	108.4172
	$\text{S}_3\text{-Li-S}_2$	109.8894	108.3074
	$\text{S}_1\text{-Li-S}_3$	110.1504	110.1732
	$\text{S}_1\text{-Li-S}_2$	109.9030	110.0457
	$\text{S}_1\text{-Ge-S}_2(\times 2)$	111.5971	111.1805
	$\text{S}_3\text{-Ge-S}_1(\times 2)$	108.5986	108.3838
	$\text{S}_1\text{-Ge-S}_1$	105.6923	106.5071
	$\text{S}_2\text{-Ge-S}_3$	110.5748	111.0357
	$\text{S}_3\text{-Cd-S}_1(\times 2)$	110.7668	110.5274
	$\text{S}_1\text{-Cd-S}_2(\times 2)$	108.2550	107.930
	$\text{S}_1\text{-Cd-S}_1$	110.0528	110.5021
	$\text{S}_2\text{-Cd-S}_3$	108.6652	109.3451

Tableau. III. 5. b : Angles des différents tétraèdres cationiques en ($^{\circ}$) dans le composé $\text{Li}_2\text{CdSnS}_4$

Composé	Angle ($^{\circ}$)	Nos calculs	
		GGA	LDA
$\text{Li}_2\text{CdSnS}_4$	$\text{S}_2\text{-Li-S}_1$	110.6647	110.8996
	$\text{S}_1\text{-Li-S}_3$	107.4256	108.3902
	$\text{S}_1\text{-Li-S}_1$	108.3931	108.3241
	$\text{S}_3\text{-Li-S}_2$	110.2326	109.1186
	$\text{S}_1\text{-Li-S}_3$	110.1105	110.0918
	$\text{S}_1\text{-Li-S}_2$	109.9635	109.9955
	$\text{S}_1\text{-Sn-S}_2(\times 2)$	111.0682	110.5315
	$\text{S}_3\text{-Sn-S}_1(\times 2)$	108.8479	108.4135
	$\text{S}_1\text{-Sn-S}_1$	106.2302	107.4785
	$\text{S}_2\text{-Sn-S}_3$	110.6431	111.4072
	$\text{S}_3\text{-Cd-S}_1(\times 2)$	110.900	110.3762
	$\text{S}_1\text{-Cd-S}_2(\times 2)$	108.5708	108.0931
	$\text{S}_1\text{-Cd-S}_1$	107.4135	108.5120
	$\text{S}_2\text{-Cd-S}_3$	110.3882	111.2974

Tableau. III. 6: Volumes (\AA^3) des tétraèdres cationiques.

Tétraèdres	Composés			
	$\text{Li}_2\text{CdGeS}_4$		$\text{Li}_2\text{CdSnS}_4$	
	GGA	LDA	GGA	LDA
Cd-S₄	8.80	8.08	8.90	8.10
Li-S₄	7.26	7.04	7.90	7.68
Ge-S₄	6.01	5.58		
Sn-S₄			7.23	7.01

La cohésion de la matière est expliquée par la liaison chimique qui joue un rôle primordial dans les propriétés des matériaux. C'est le caractère des liaisons entre premiers voisins, donc l'ordre à courte distance et, plus précisément, le premier nombre de coordination, qui déterminent les propriétés fondamentales d'un solide.

Les résultats des calculs des distances interatomiques sont reportés dans le Tableau (III.7.a-b). Comme on peut le voir dans le Tableau (III. 7), les longueurs de liaisons Li-S varient de 2.37-2.42 Å (2.39-2.44Å) dans $\text{Li}_2\text{CdGeS}_4$ et de 2.43-2.50 Å (2.46-2.52 Å) dans $\text{Li}_2\text{CdSnS}_4$ calculées par LDA (GGA), les distances anion-cation sont beaucoup moins régulières. Nous pouvons noter que la moyenne des distances Li-S dans les composés $\text{Li}_2\text{FeSnS}_4$ et $\text{Li}_2\text{FeGeS}_4$ (2.43 Å) [17] est similaire à ce qui est trouvé dans notre calcul pour les deux composés $\text{Li}_2\text{CdGeS}_4$ et $\text{Li}_2\text{CdSnS}_4$.

La longueur de la liaison Ge-S 2.26 Å (2.22 Å) en moyenne est inférieure à celle de la liaison Sn-S qui est de 2.44 Å (2.382 Å) par GGA (LDA) respectivement. L'estimation de la Longueur de la liaison Ge-S est en bon accord avec la valeur provenant des composés $\text{Cu}_2\text{CdGeS}_4$ (de même groupe spatial) alentour de 2.28 Å [18] et $\text{Li}_2\text{FeGeS}_4$ (2.23 Å) [17], pour la liaison Sn-S sa longueur est presque du même ordre que dans $\text{Li}_2\text{FeSnS}_4$ (2.39 Å). La longueur moyenne des liaisons Cd-S dans $\text{Li}_2\text{CdGeS}_4$ est de 2.58 Å (2.51 Å) calculée par GGA (LDA) et elle est sensiblement équivalente à celle des liaisons Cd-S dans $\text{Li}_2\text{CdSnS}_4$ qui est égale à 2.58 Å (2.50 Å).

L'examen de ce Tableau (III.7) montre que le remplacement de Sn par Ge de rayon ionique plus faible ($r(\text{Ge}^{4+}) = 0.53 \text{ \AA}$, $r(\text{Sn}^{4+}) = 0.71 \text{ \AA}$), est à l'origine de la diminution des liaisons Li-S. Ceci peut être aussi lié à la diminution des paramètres de réseau a, b et c. D'autre part on s'aperçoit que la liaison Cd-S n'est pas affectée par ces deux facteurs. Ceci laisse à penser que la contraction ou la dilatation de la liaison n'est pas dictée uniquement par le rayon ionique et les paramètres de réseau, mais aussi par d'autres facteurs tels que la différence d'électronégativité et la polarisabilité.

On peut noter que, nos calculs concernant les distances interatomiques pour les composés $\text{Li}_2\text{CdGeS}_4$ et $\text{Li}_2\text{CdSnS}_4$ sont comparables à ceux trouvés pour d'autres semi-conducteurs du type diamant du même groupe d'espace. On remarque également que, les résultats obtenus par LDA concernant les longueurs de liaisons sont plus proches aux valeurs théoriques et expérimentales disponibles pour les deux matériaux.

Tableau. III.7: Distances interatomiques en (Å) dans la structure cristalline des composés a) $\text{Li}_2\text{CdGeS}_4$ b) $\text{Li}_2\text{CdSnS}_4$.

(a)

Composé	Distances	Nos calculs		DFT [12]
		GGA	LDA	
$\text{Li}_2\text{CdGeS}_4$	Li-S ₁	2.4380	2.4223	2.401
	Li-S ₂	2.4201	2.3917	2.416
	Li-S ₃	2.3953	2.3684	2.422
	Li-S ₁	2.4340	2.4010	2.406
	Ge-S ₁ (x2)	2.2678	2.2178	2.228
	Ge-S ₂	2.2548	2.2134	2.228
	Ge-S ₃	2.2736	2.2194	2.238
	Cd-S ₁ (x2)	2.5883	2.5181	2.527
	Cd-S ₂	2.5928	2.5096	2.544
	Cd-S ₃	2.5514	2.5096	2.556

(b)

Composé	Distances	Nos calculs		DFT [9]	Experimental [16]
		GGA	LDA		
$\text{Li}_2\text{CdSnS}_4$	Li-S ₁	2.5218	2.5032	2.352-2.382	2.351(20)
	Li-S ₂	2.4783	2.4473		2.445(22)x4
	Li-S ₃	2.4611	2.4326		2.4247(7)
	Li-S ₁	2.4977	2.4802	2.342-2.346	2.397(9)
	Sn-S ₁ (x2)	2.4416	2.3858		2.399(6)
	Sn-S ₂	2.4474	2.3843		2.406(5)x4
	Sn-S ₃	2.4322	2.3728	2.521-2.537	2.527(8)
	Cd-S ₁ (x2)	2.5957	2.5231		2.503
	Cd-S ₂	2.5808	2.4972		2.539(5)x4
	Cd-S ₃	2.5817	2.4946		

III.4. Propriétés électroniques:

En physique du solide, les bandes d'énergies donnent les énergies possibles d'un électron en fonction du vecteur d'onde k . A partir de l'équation de dispersion $E(k)$ qui représente une propriété très importante dans le cas des semi-conducteurs, ces propriétés électroniques comprennent les structures de bandes, les gaps d'énergies (E_g), les densités d'états et la densité de charge électronique.

III.4.1. Structure de bandes:

Dans notre étude, nous avons calculé les bandes d'énergies des composés $\text{Li}_2\text{CdGeS}_4$ et $\text{Li}_2\text{CdSnS}_4$ le long des lignes de haute symétrie de la première zone de Brillouin correspondante à la maille orthorhombique primitive en fixant les paramètres de la maille (a , b , c) et les positions atomiques à leurs valeurs optimisées. Les points particuliers de haute symétrie Γ , Z , T , Y , S , X , U , R sont présentées dans la Figure III.11.

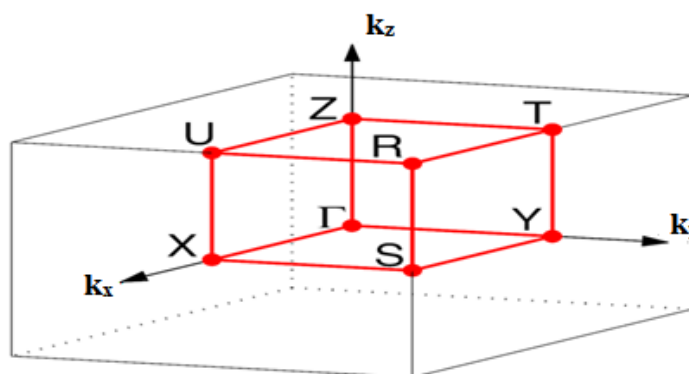


Figure. III. 11: Première zone de Brillouin pour le réseau orthorhombique simple et les points-k de haute symétrie.

Nous avons utilisé en premier lieu les deux approximations LDA et GGA pour déterminer les courbes de dispersion des deux composés $\text{Li}_2\text{CdGeS}_4$ et $\text{Li}_2\text{CdSnS}_4$ qui sont représentées dans la Figure. III.12.

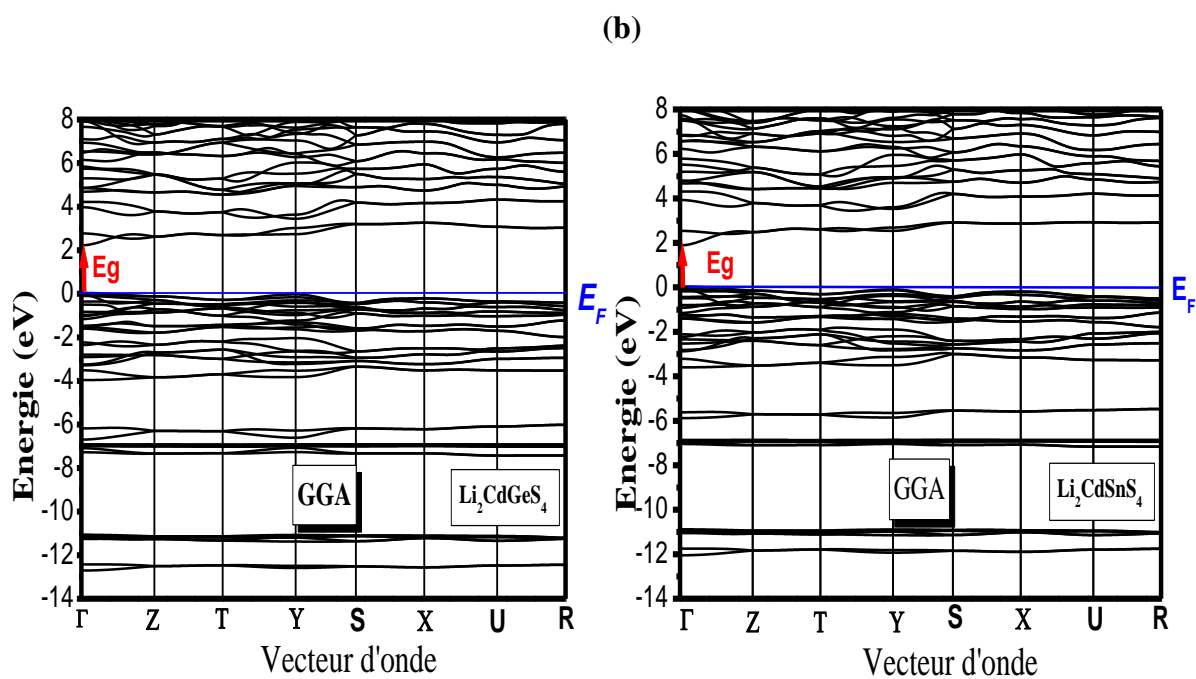
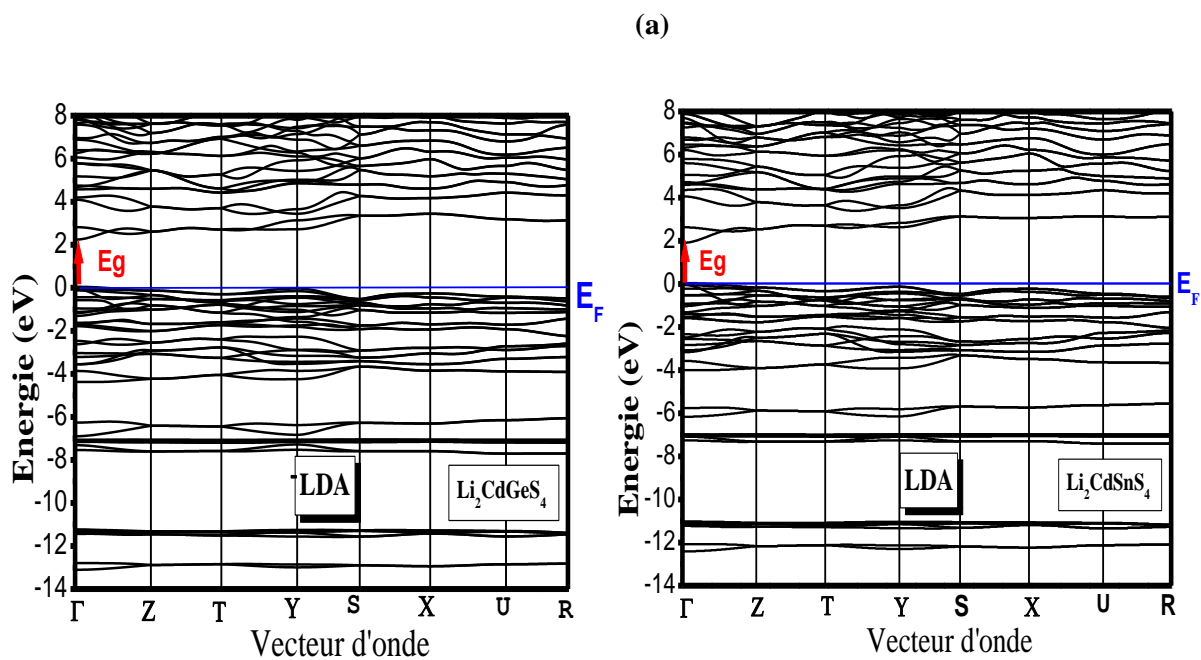
Une première comparaison entre les structures de bandes révèle une similarité de comportement pour les deux semi-conducteurs étudiés. Comme pour tous les semi-conducteurs, ils se caractérisent par leur bande interdite (gap), qui sépare les derniers états occupés de la bande de valence et les états libres de la bande de conduction. Nous pouvons remarquer que pour les deux composés, le maximum de la bande de conduction et le minimum de la bande de valence se trouvent au point de symétrie Γ . Par conséquent, les deux composés possèdent un gap direct sous la direction $\Gamma \rightarrow \Gamma$, qui est en accord avec des travaux antérieurs [9, 11]. Li et coll. [9] ont trouvé pour $\text{Li}_2\text{CdGeS}_4$ une bande indirecte interdite de 2,78 eV calculée par la méthode de pseudopotentiel.

Les structures de bandes obtenues pour chaque composé par les deux approximations ont presque la même allure, les valeurs des gaps des différentes approximations sont rapportées dans le Tableau (III.9) avec des valeurs expérimentales et théoriques des autres travaux.

On constate d'après le Tableau III.9, que la sous-estimation des valeurs de gap par rapport à l'expérience obtenue est de 29.35% par LDA et 29.67% par GGA pour $\text{Li}_2\text{CdGeS}_4$, alors que pour $\text{Li}_2\text{CdSnS}_4$ la sous-estimation est de 42.94% par LDA et 43.25% par GGA par rapport à l'expérience. Cette sous-estimation du gap s'explique par une déficience connue de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) pour les semi-conducteurs et les isolants.

Pour surmonter le problème de la sous-estimation de l'énergie de gap obtenue par les méthodes standard de la DFT (LDA et GGA), nous avons utilisé la correction d'Engel-vosko (EV-GGA) et celle du potentiel modifié de Becke-Jonhson (MBJ) en combinaison avec l'approximation GGA pour corriger les gaps obtenus. Les résultats sont illustrés dans la Figure III.12.

Notons aussi que la correction d'Engel Vosko (EV-GGA) ouvre significativement le gap avec une sous-estimation de 10% et 25.76% pour $\text{Li}_2\text{CdGeS}_4$ et $\text{Li}_2\text{CdSnS}_4$ respectivement et réduit donc les problèmes de défaillance des approximations du potentiel d'échange et de corrélation. En outre, la méthode du potentiel modifié de Beck-Jonhson (mBJ) corrige considérablement les gaps des deux semi-conducteurs, $\text{Li}_2\text{CdGeS}_4$ et $\text{Li}_2\text{CdSnS}_4$. La valeur



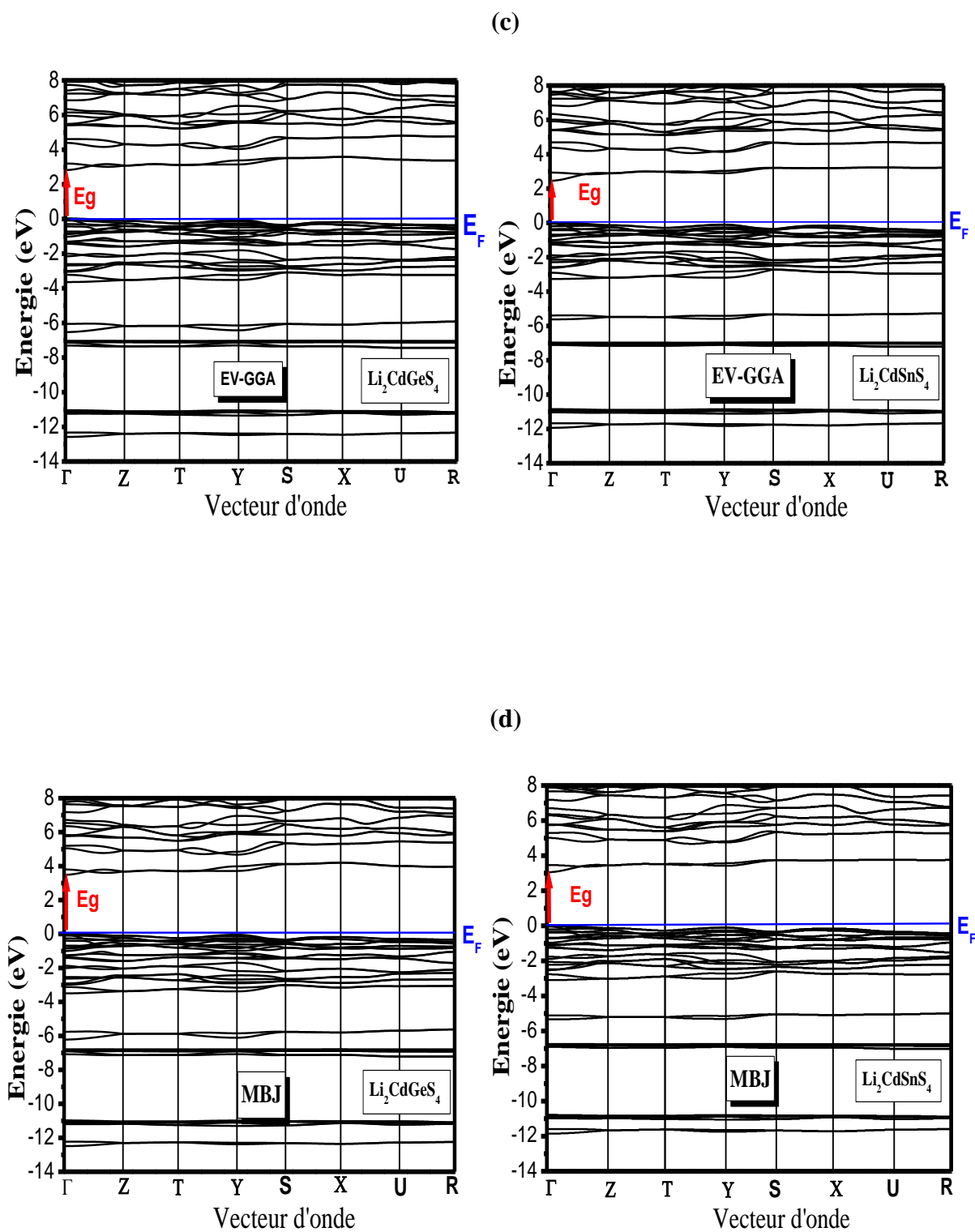


Figure. III. 12: La structure de bandes des composés $\text{Li}_2\text{CdGeS}_4$ et $\text{Li}_2\text{CdSnS}_4$ par les approximations a)- LDA, b)-GGA, c)- EV-GGA et d)- mBJ.

obtenue, 3.02 eV, pour le composé $\text{Li}_2\text{CdSnS}_4$ avec une sous-estimation de 7.26%, mais pour le composé $\text{Li}_2\text{CdGeS}_4$, la valeur du gap, 3.45eV, devient cette fois sensiblement supérieure à la valeur expérimentale (3.10 eV) avec une sur-estimation de 11.29%. On peut remarquer que le désaccord mBJ/expérience, pour presque tous les composés à larges gaps étudiés récemment par Tran et Blaha [19, 20], est encore par défaut, comparable à celui que nous obtenons dans le composé $\text{Li}_2\text{CdGeS}_4$: environs 10 à 15%.

Il convient également de noter que le remplaçant de Ge par Sn conduit à une diminution de la bande interdite, ce comportement est signalé dans des travaux antérieurs [10] et il est également observé dans les composés $\text{Cu}_2\text{CdGeS}_4$ (2.05 eV) [21] et $\text{Cu}_2\text{CdSnS}_4$ (1.38 eV) [22]. Il est à noter que le remplacement du cuivre par le lithium élargit la bande interdite dans ces composés. La structure de bande est étroitement liée à la structure atomique et à la structure cristallographique du solide. Le comportement 'semi-conducteur' des deux composés $\text{Li}_2\text{CdGeS}_4$ et $\text{Li}_2\text{CdSnS}_4$ peut être expliqué comme suit : chaque unité formulaire des deux composés comprend 8 électrons (s, p) 2 électrons provenant de deux atomes de Li, 2 électrons de Cd-s et 4 électrons de Ge-s-p/Sn-s-p qui vont remplir les orbitales vacantes des quatre atomes S voisins en formant ainsi les liaisons chimiques. Ce remplissage électronique crée une bande de valence (BV) complètement remplie (liante) et respectivement une bande de conduction (antiliante) complètement vide séparée par un gap énergétique.

Tableau. III. 8 : Largeur de la bande interdite calculée et comparée à d'autres résultats expérimentaux et théoriques pour les composés $\text{Li}_2\text{CdGeS}_4$ et $\text{Li}_2\text{CdSnS}_4$.

Composés	Eg (eV)					
	LDA	GGA	EV-GGA	mBJ	Exp	Autres travaux
$\text{Li}_2\text{CdGeS}_4$	2.19	2.18	2.79	3.45	3.10 [10]	2.81 [12]
$\text{Li}_2\text{CdSnS}_4$	1.86	1.85	2.42	3.02	3.26 [10]	2.50 [9]

III. 4.2. Densité d'états électronique:

Pour avoir une idée plus générale sur l'origine de la structure électronique de bandes, nous avons calculé les densités d'états (DOS) totales et partielles (PDOS) des composés $\text{Li}_2\text{CdGeS}_4$ et $\text{Li}_2\text{CdSnS}_4$.

La densité d'état comptabilise le nombre d'états électroniques ayant une énergie donnée. Elle permet, par exemple, d'avoir accès aux propriétés de conduction électronique d'un matériau. De plus, pour chaque atome, on définit une sphère de rayon donné à l'intérieur de laquelle on projette la densité électronique sur des harmoniques sphériques de type s, p, d ou f. On obtient ainsi les densités d'état partielles qui permettent de déterminer la structure des liaisons chimiques entre les atomes d'un cristal ou d'une molécule. Le niveau de Fermi est pris comme origine des énergies.

La Figure (III.13) illustre les densités d'états totales des composés $\text{Li}_2\text{CdGeS}_4$ et $\text{Li}_2\text{CdSnS}_4$ obtenues par les approximations LDA, GGA, EV-GGA et mBJ. Nous pouvons remarquer que, le profil de la densité d'états des deux composés est similaire et montre un caractère semi-conducteur, indiquant ainsi la ressemblance de leurs propriétés électroniques et les propriétés des liaisons chimiques. On voit notamment très clairement l'effet de l'échange et la corrélation sur les spectres de la densité d'état qui se manifeste par une ouverture du gap énergétique par l'approximation mBJ et EV-GGA par rapport au GGA et LDA. En analysant ces spectres, de légères différences qualitatives peuvent être tirées.

Les densités d'états totales, montrent bien que la région de la bande de valence de nos composés est divisée en trois ensembles que nous appellerons bandes basses, moyennes, et hautes énergie. Nous avons analysé la contribution des anions et cations à chaque série de bandes en décomposant la densité totale des états en contributions d'orbitales s, p, et d comme s'est présenté sur la Figure III.14.a-d. De toute évidence, pour les deux composés $\text{Li}_2\text{CdGeS}_4$ et $\text{Li}_2\text{CdSnS}_4$, la bande de valence entre -12.5 à -10 eV, a son origine majoritairement les orbitales S/ s, Sn/Ge -p et faible contribution de Cd/d. L'énergie intermédiaire dans la gamme de -7.5 à -5 eV est issue des orbitales d de l'atome Cd et s de l'atome Sn/Ge. Proche du gap on peut encore remarquer qu'elle est divisée en deux sous-bandes. La sous-bande d'énergie de -3 à -2 eV est une constitution du caractère p des atomes S qui se recouvre avec les orbitales s des atomes Sn/Ge et faible contribution de s de l'atome Cd, et de -2 à 0.0 eV est formée majoritairement

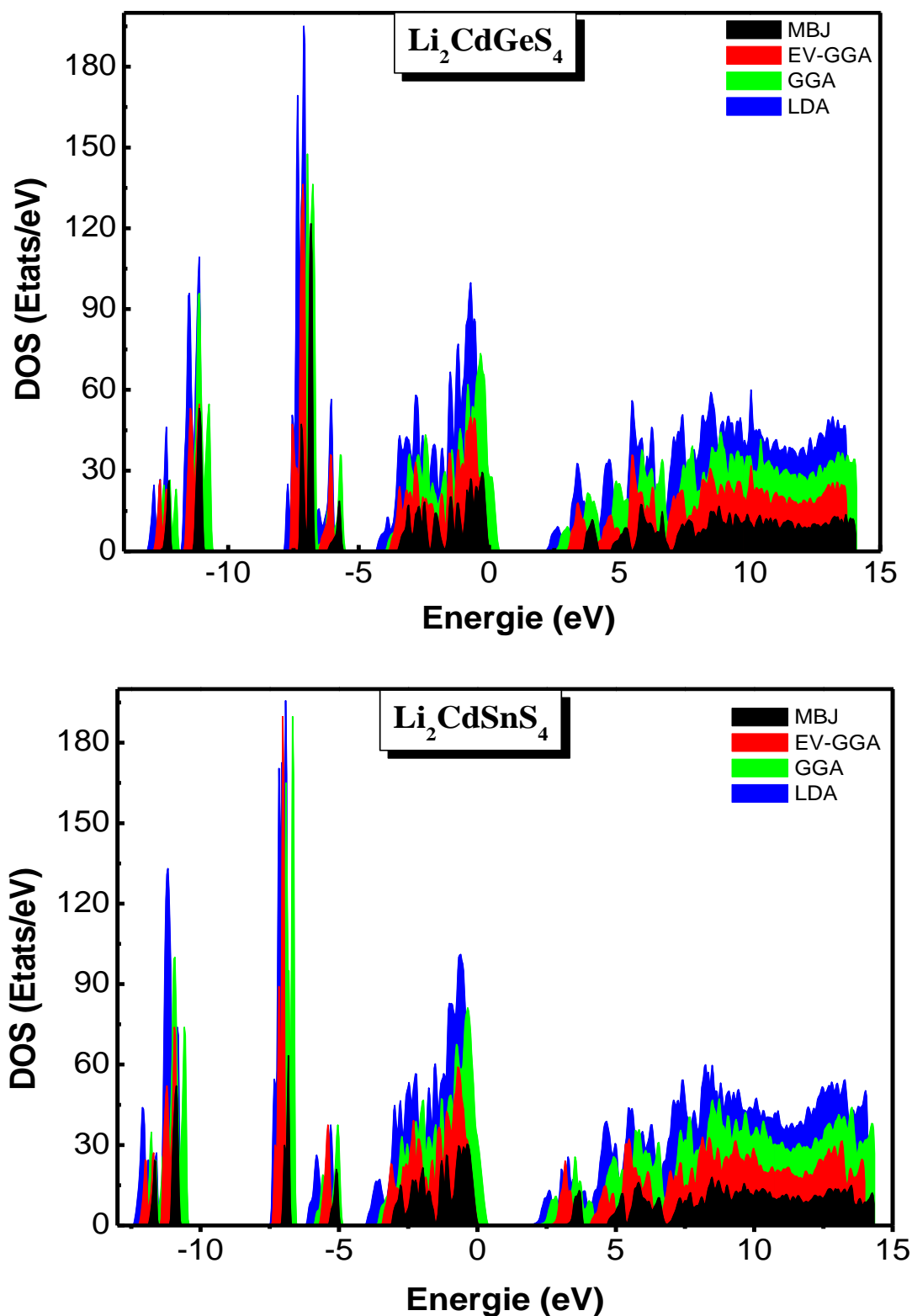
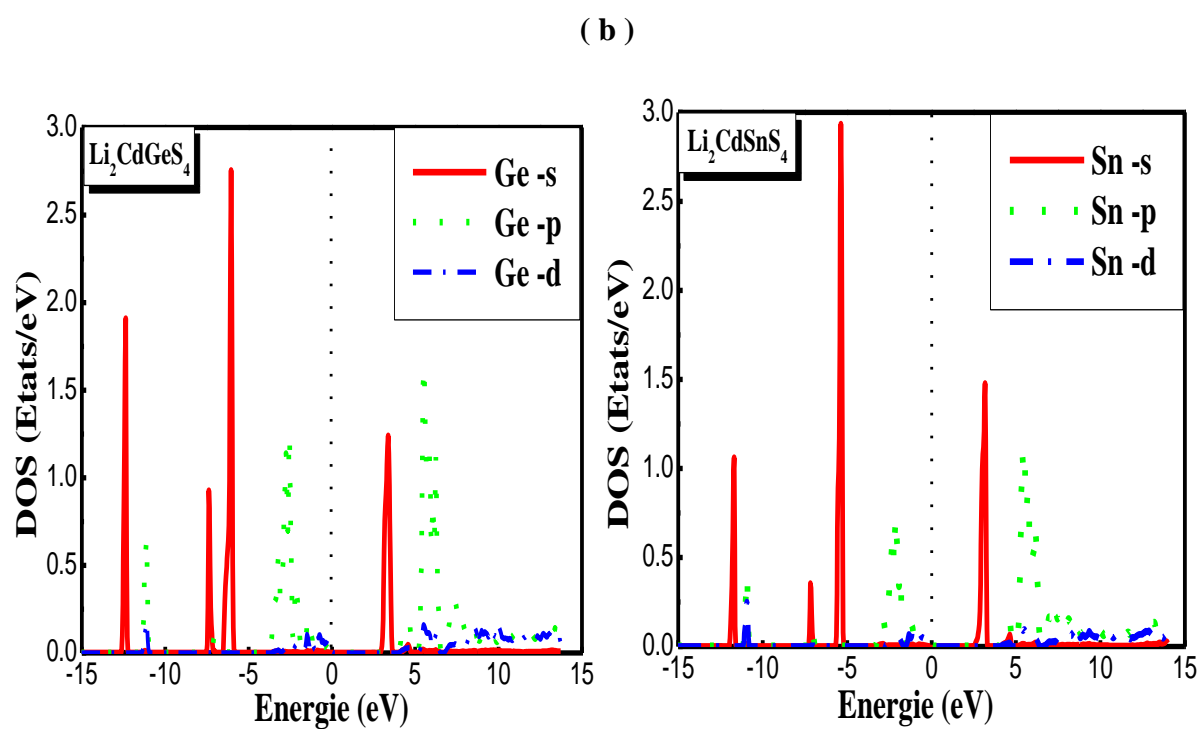
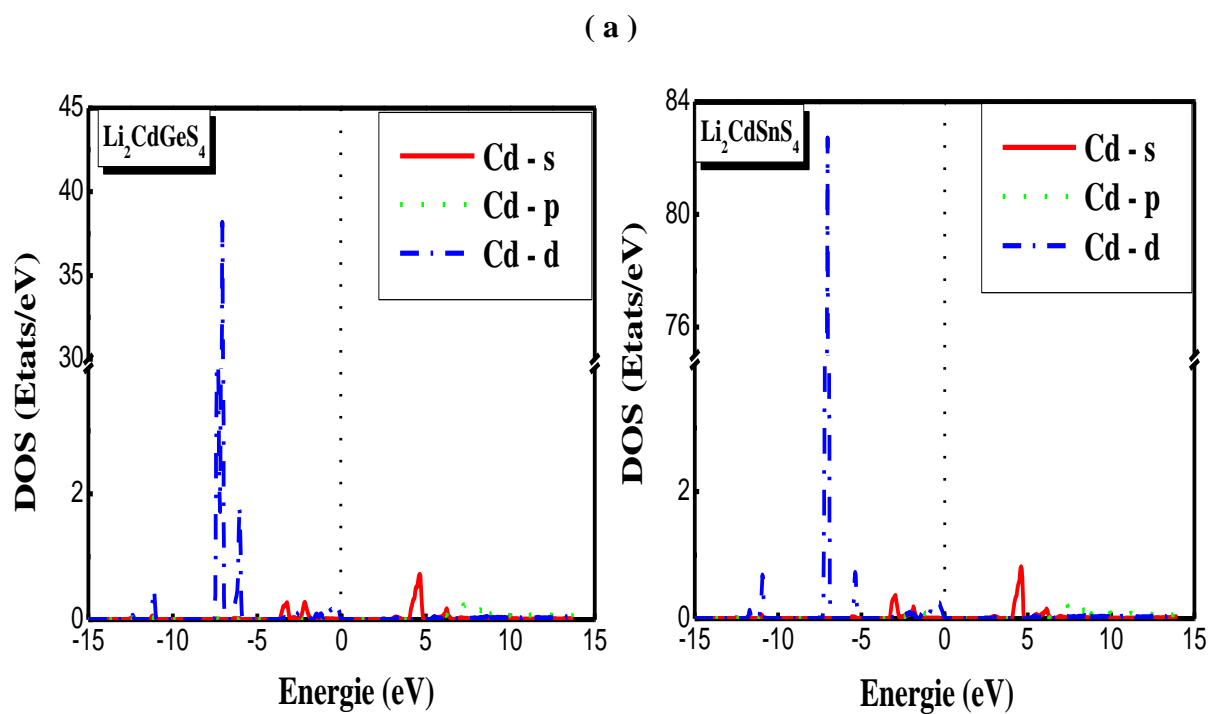


Figure. III. 13: La densité d'états totale de $\text{Li}_2\text{CdGeS}_4$ et $\text{Li}_2\text{CdSnS}_4$ calculée par les approximations LDA, GGA, EV-GGA et mBJ.



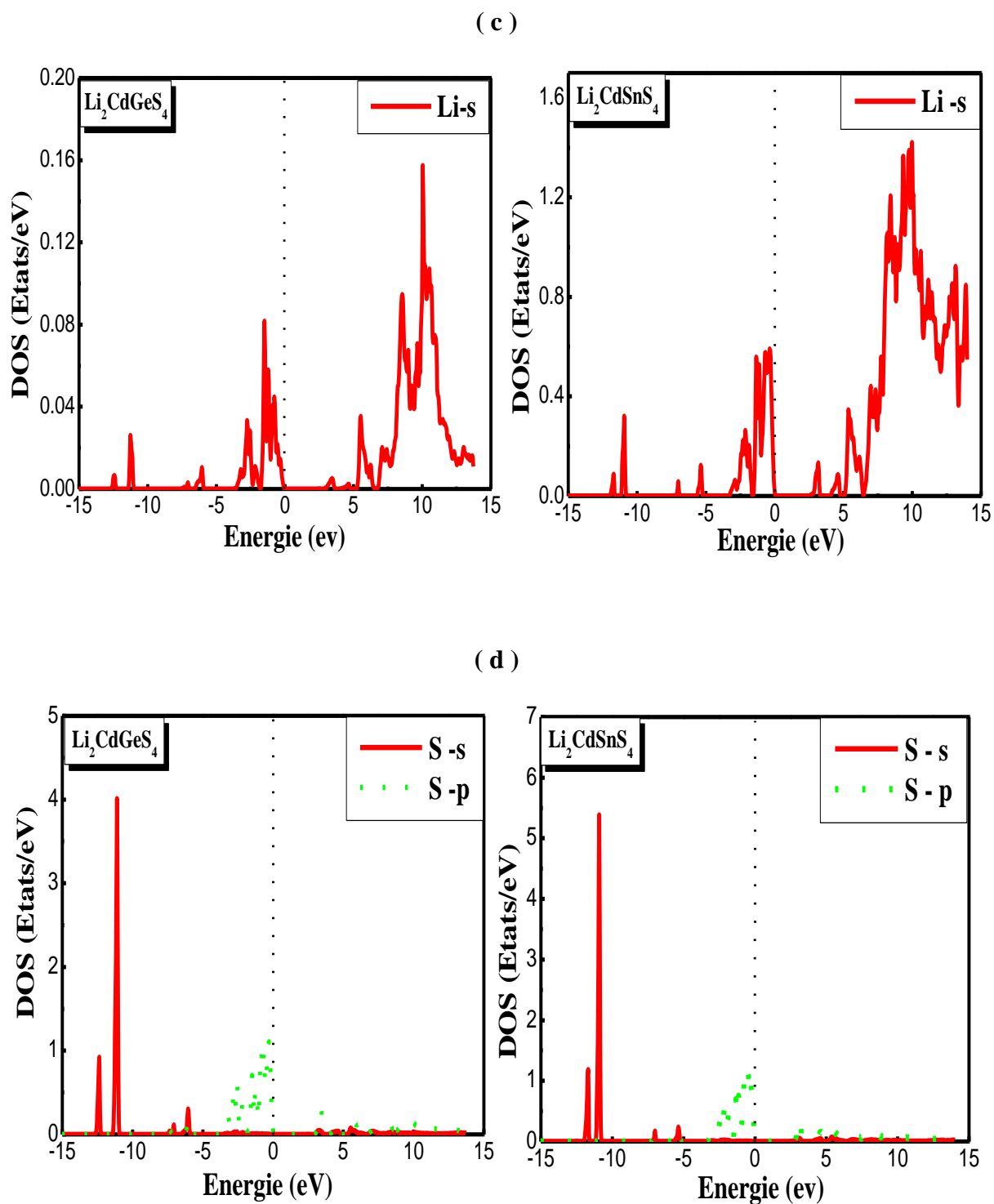


Figure. III. 14: La densité d'états partielle de

a) Cd, b) Ge/Sn, c) Li, d) S.

d'états de caractère p de l'atome S, tandis que la partie inférieure de la bande de conduction (CB) se compose de Ge/Sn-s et les orbitales S-p et Cd-s. On voit clairement que pour les deux composés, les états de Li-s se situent principalement dans la bande de conduction. L'hybridation entre les états S -3p ainsi que Cd-5s, S - 3P et Ge - 4P/Sn - 5p sont responsables de la liaison σ dans la bande de valence supérieure et de l'antiliason σ^* dans les bandes de conduction.

Pour les deux composés, les états électroniques Li/s contribue majoritairement dans la bande de conduction autour de 2.5 eV avec une faible contribution dans la bande située au-dessus du niveau de Fermi. Ceci montre que le lithium vient équilibrer la charge du groupe anionique $[\text{CdGeS}_4]^{2-} / \text{CdSnS}_4]^{2-}$ et par conséquent, les interactions électrostatiques entre l'ion du lithium et l'anion $[\text{CdGeS}_4]^{2-} / \text{CdSnS}_4]^{2-}$ contribuent à la stabilité des structures et l'équilibre chimique est ainsi réalisé.

III.4.3. Densité de charges électronique:

La densité de charges est un autre moyen qui peut nous servir à analyser la nature des liaisons dans les composés. Nous avons donc calculé et cartographié la densité de charges électronique des deux composés $\text{Li}_2\text{CdGeS}_4$ et $\text{Li}_2\text{CdSnS}_4$ pour parvenir à une bonne compréhension de la structure électronique du système étudié. Les Figures (III.15 - III.16) présentent les distributions de charges le long des deux plans principaux (110) et (100). Ces deux plans nous permettent d'envisager la liaison entre S et Li plan (110), et la liaison S-Cd et S-Ge/Sn plan (100). Là aussi il apparaît nettement que la densité autour des ions Li est quasi nulle, signe qu'ils ont perdu leur électron en faveur de soufre. Autrement dit, la liaison Li-S est ionique (Figure. III. 15). Sur la Figure (III. 16) il y a une interaction entre les charges de S et Ge (Sn) d'une part et Cd d'autre part en raison de l'hybridation entre les orbitales; nous pouvons remarquer des densités électroniques entre les atomes S et Ge/Sn, ce qui indique qu'il y a une liaison covalente entre le soufre et le germanium/étain d'une part et le cadmium d'autre part. Alors, à partir de tous ce qui précède, on peut déduire que les liaisons des deux composés $\text{Li}_2\text{CdGeS}_4$ et $\text{Li}_2\text{CdSnS}_4$ se caractérisent par une mixture ionique-covalente.

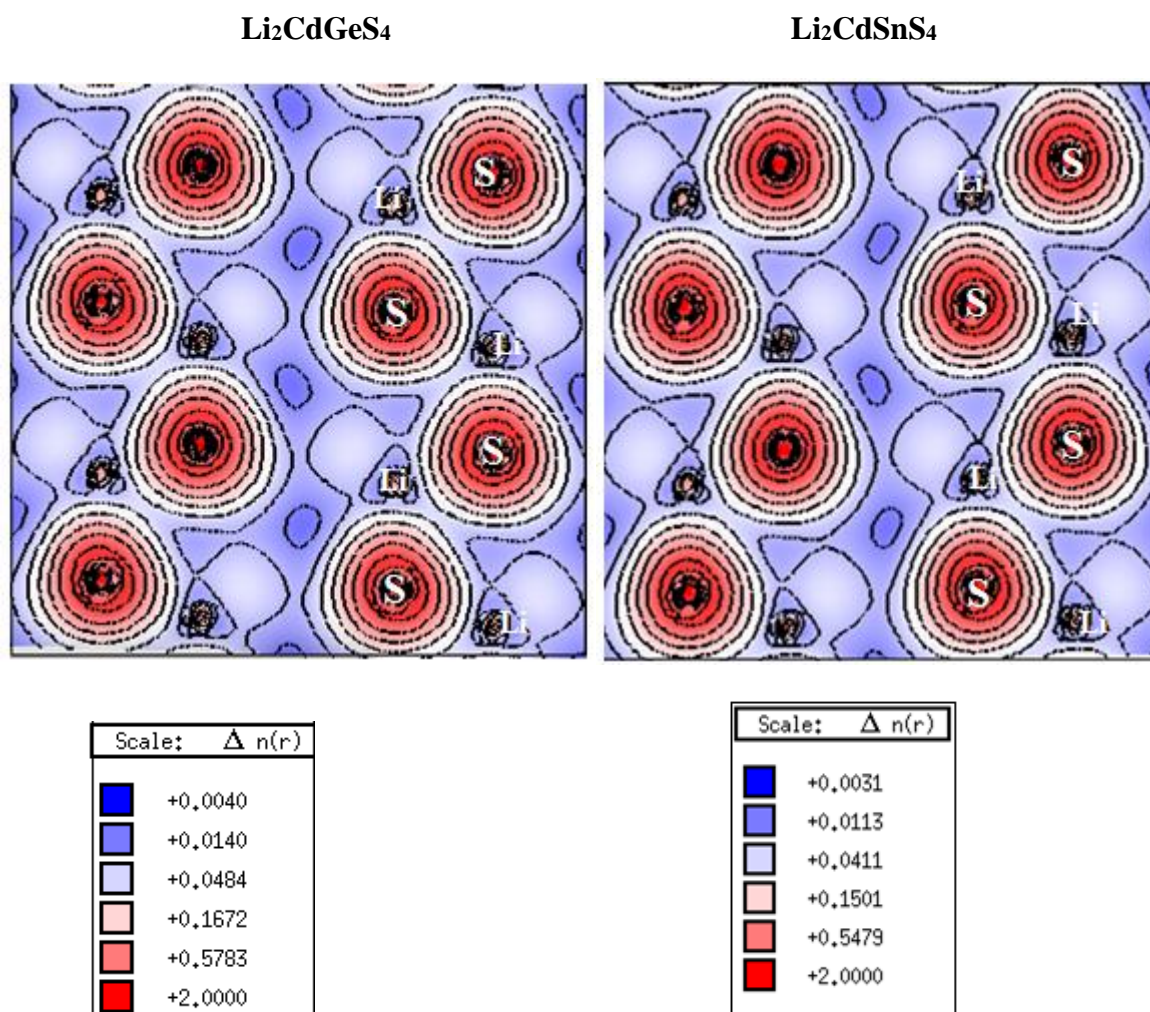


Figure. III. 15: Distribution de charges électronique de valence dans le plan (110) pour $\text{Li}_2\text{CdGeS}_4$ et $\text{Li}_2\text{CdSnS}_4$, calculée par la GGA.

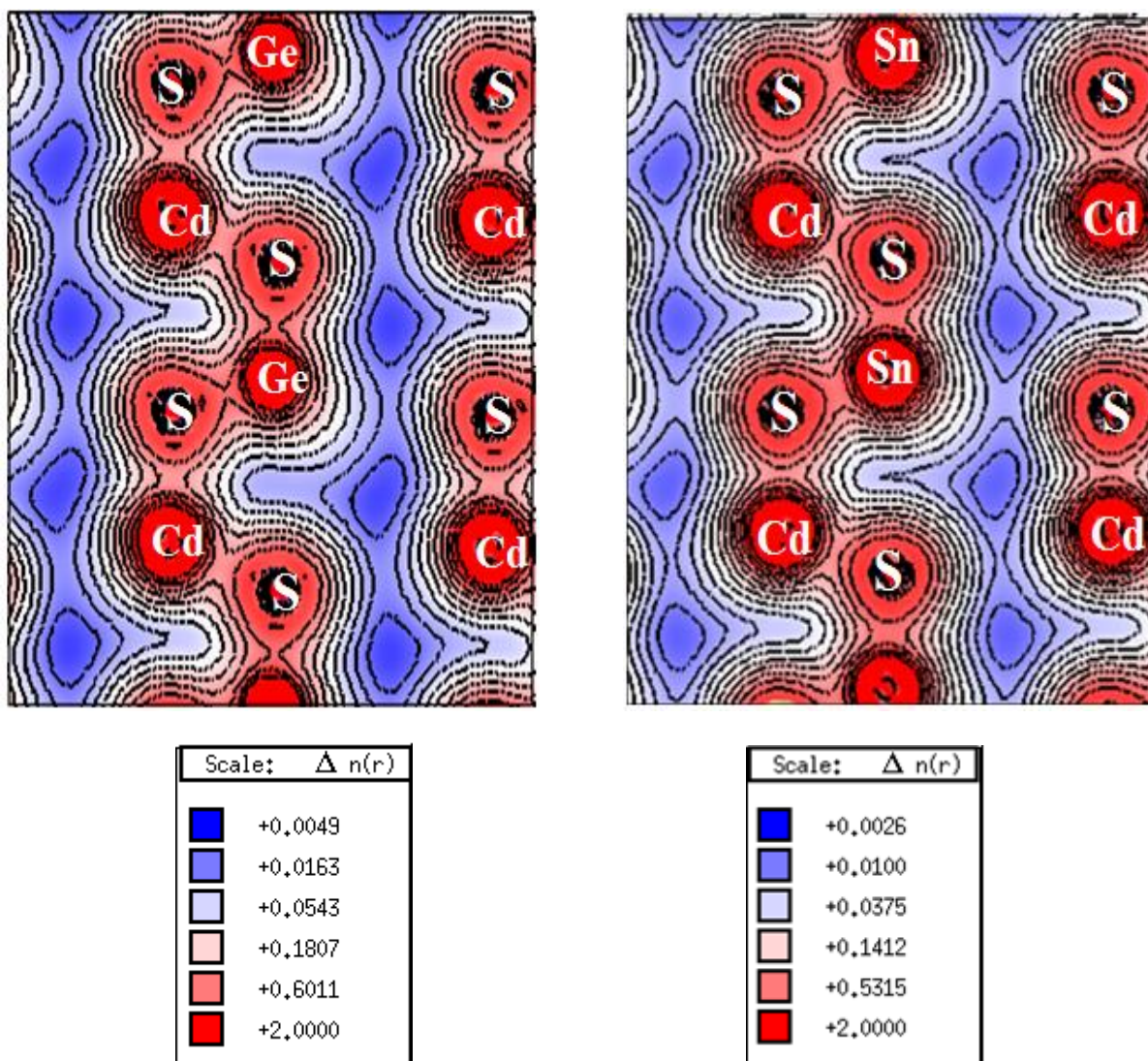


Figure. III. 16: Distribution de charges électronique de valence dans le plan (100) pour $\text{Li}_2\text{CdGeS}_4$ et $\text{Li}_2\text{CdSnS}_4$ calculée par la GGA.

II .5. Propriétés optiques:

Dans cette partie, nous verrons que notre connaissance du comportement des électrons va jusqu'à nous expliquer la réflexion de la lumière par certains solides, alors que quelques-uns l'absorbent et que d'autres sont transparents. Elle nous apporte aussi l'explication pour certains solides de pouvoir sous certaines conditions, émettre de la lumière.

Plusieurs domaines dans lesquels la lumière réagit avec la matière sont évidemment d'intérêt pratique. L'étude des propriétés optiques des solides (absorption, réflexion, transmission...) a été prouvée pour être un outil puissant pour la compréhension de la structure électronique et atomique de ces matériaux. L'absorption optique est souvent utilisée pour déterminer expérimentalement l'énergie du gap des semi-conducteurs et isolants. Ceci est effectué par une interpolation des données du spectre d'absorption en fonction de l'énergie des photons. Par ailleurs, la DFT permet de calculer toutes les propriétés optiques, à savoir l'indice de réfraction, le coefficient d'extinction, le coefficient d'absorption, qui se déduisent de la fonction diélectrique complexe $\varepsilon(\omega)$. Cette dernière est-elle même déterminée à partir de la densité conjointe d'états « Joint Density of States ».

Les propriétés optiques linéaires sont déterminées par la fonction diélectrique complexe :

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega) \quad (\text{III. 5})$$

$\varepsilon(\omega)$ décrit la réponse de la polarisation du système à un champ électromagnétique externe avec un petit vecteur d'onde. Le champ électromagnétique mène à la transition entre états occupés et inoccupés. Les spectres d'excitation peuvent être décrits comme une densité conjointe des états entre les bandes de valence et de conduction.

La partie imaginaire ε_2 de la fonction diélectrique est donnée par l'équation [23, 24]:

$$\varepsilon_2(\omega) = \frac{2e^2\pi}{\Omega \varepsilon_0} \sum_{k,V,C} \left| \langle \psi_K^C | \hat{u} \times r | \psi_K^V \rangle \right|^2 \delta(E_K^C - E_K^V - E) \quad (\text{III. 6})$$

Où Ω est le volume de la cellule unitaire, ψ_K^C et ψ_K^V sont les fonctions d'ondes de l'électron dans la bande de conduction et de valence au point k , respectivement.

La partie réelle $\varepsilon_1(\omega)$ de la fonction diélectrique complexe $\varepsilon(\omega)$ est calculée à partir de la partie imaginaire $\varepsilon_2(\omega)$ par la transformation de Kramers-Kronig [25]:

$$\varepsilon_1(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} P \int_0^{\infty} \frac{\omega' \varepsilon_2(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \quad (\text{III.7})$$

La connaissance des deux parties réelles et imaginaires de la fonction diélectrique permet de calculer les fonctions optiques importantes comme la réflectivité, le coefficient d'absorption, l'indice de réfraction et le coefficient d'extinction [26].

$$R(\omega) = \frac{n+iK-1}{n+iK+1} \quad (\text{III. 8})$$

$$I(\omega) = \sqrt{2}\omega \left[\sqrt{\varepsilon_1(\omega)^2 + \varepsilon_2(\omega)^2} - \varepsilon_1(\omega) \right]^{1/2} \quad (\text{III. 9})$$

$$n(\omega) = (1/\sqrt{2}) \left[\sqrt{\varepsilon_1(\omega)^2 + \varepsilon_2(\omega)^2} + \varepsilon_1(\omega) \right]^{1/2} \quad (\text{III. 10})$$

$$K(\omega) = I(\omega)/2\omega \quad (\text{III. 11})$$

La transition intra-bande n'est pas prise en considération car elle est spécifique que pour les métaux. Aussi, nous négligeons les transitions inter-bandes indirectes portant sur la diffusion des phonons en supposant qu'ils donnent une petite contribution aux fonctions diélectriques.

Afin d'obtenir un meilleur spectre optique de la fonction diélectrique $\varepsilon(\omega)$, un maillage dense de nombre de points $k = 6000$ est uniformément réparti dans toute la zone de Brillouin. Par conséquent, l'intégration de la zone de Brillouin a été réalisée avec 720k-points spéciaux dans la partie irréductible de la zone de Brillouin. Les calculs ont été faits par les quatre approximations LDA, GGA, EV-GGA et MBJ, mais vu la similarité des courbes, on a présenté que celles de la EV-GGA.

III.5.1. Calcul de la fonction diélectrique :

$\text{Li}_2\text{CdGeS}_4$ et $\text{Li}_2\text{CdSnS}_4$ se cristallisent dans la structure orthorhombique, Il a donc trois composantes principales du tenseur diélectrique $\varepsilon_2^{xx}(\omega)$, $\varepsilon_2^{yy}(\omega)$ et $\varepsilon_2^{zz}(\omega)$ correspondant aux champs électrique selon les directions cristallographiques a, b et c.

Les Figures (III.17-18) reportent l'évolution de la partie imaginaire et réelle de de la fonction diélectrique complexe $\varepsilon(\omega)$, dans la gamme d'énergie [0-14] eV.

Les spectres optiques $\varepsilon_2(\omega)$ des deux composés $\text{Li}_2\text{CdGeS}_4$ et $\text{Li}_2\text{CdSnS}_4$, présentent trois principaux pics avec des petites bosses situées sur les épaules gauches et droites. En outre, le maximum des pics se trouvent dans la gamme d'énergie 4.0 et 8.0 eV. On peut toutefois noter que la forme générale des courbes pour $\text{Li}_2\text{CdGeS}_4$ et $\text{Li}_2\text{CdSnS}_4$ sont assez similaires. Ceci, est dû à la similitude dans leurs structures de bande. La tendance trouvée dans la fonction

diélectrique imaginaire en fonction des énergies, peut être reliée à celle observée dans les densités d'état DOS et les structures de bande en comparant la plus haute bande de valence et la plus basse bande de conduction pour les deux composés.

Notre analyse des $\varepsilon_2(\omega)$ montre que le seuil d'absorption (premier point critique) de la fonction diélectrique se produit aux énergies 2.72 eV et 2.65 eV pour le $\text{Li}_2\text{CdGeS}_4$ et $\text{Li}_2\text{CdSnS}_4$, respectivement. Ces points représentent le fractionnement $\Gamma_V-\Gamma_C$ qui donne le seuil des transitions optiques directe entre le plus haut de la bande de valence vers l'état le plus bas de la bande de conduction. Ceci est connu sous le nom de seuil d'absorption fondamental.

Le spectre $\varepsilon_1(\omega)$ de la partie dispersive des composés $\text{Li}_2\text{CdGeS}_4$ et $\text{Li}_2\text{CdSnS}_4$ est illustré sur la figure (III.18). Les courbes obtenues présentent une polarisation diélectrique remarquable précisément entre 3 eV et 9 eV qui reflète l'anisotropie de la structure cristalline des deux composés dans la phase orthorhombique.

A partir de ces courbes, nous observons que la partie réelle de la fonction diélectrique s'annule aux points d'énergie 8.35 eV, 8.46 eV et 8.77 eV selon les trois direction a, b et c pour le matériau $\text{Li}_2\text{CdGeS}_4$ et 7.82 eV, 8.18 eV et 8.49 eV pour $\text{Li}_2\text{CdSnS}_4$. Il faut noter que la grandeur ε_1 reflète la dispersion et que son passage à la valeur zéro signifie l'inexistence de la diffusion et par conséquent l'absorption est maximale.

La constante diélectrique statique $\varepsilon_1(0)$ est obtenue comme la limite de la partie réelle de la fonction diélectrique près des énergie nulles. Les valeurs de $\varepsilon_1(0)$ calculées en utilisant toutes les approximations à savoir LDA, GGA, EV-GGA et MBJ sont données dans le Tableau (III.9).

On note que le petit gap d'énergie donne une grande valeur de $\varepsilon_1(0)$, ceci peut être expliqué par le modèle de Penn [27] donné par l'expression:

$$\varepsilon_1(0) \approx 1 + \left(\frac{\hbar\omega_p}{E_g} \right)^2 \quad (\text{III.12})$$

Il est claire que $\varepsilon_1(0)$ est inversement proportionnelle à E_g . On peut déterminer le gap à partir de cette expression en utilisant les valeurs de $\varepsilon_1(0)$ et l'énergie de plasma $\hbar\omega_p$.

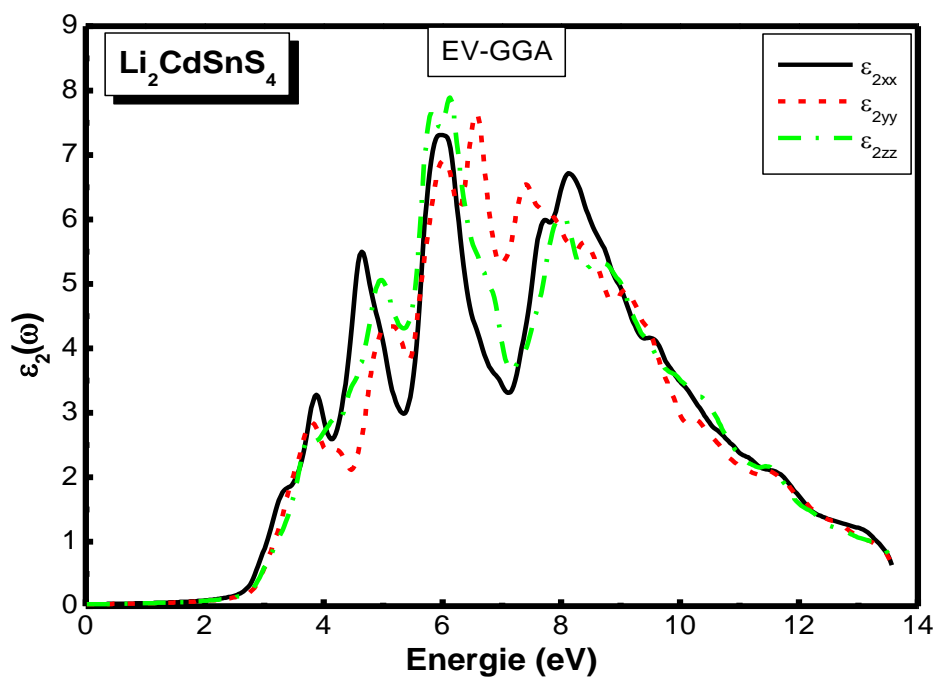
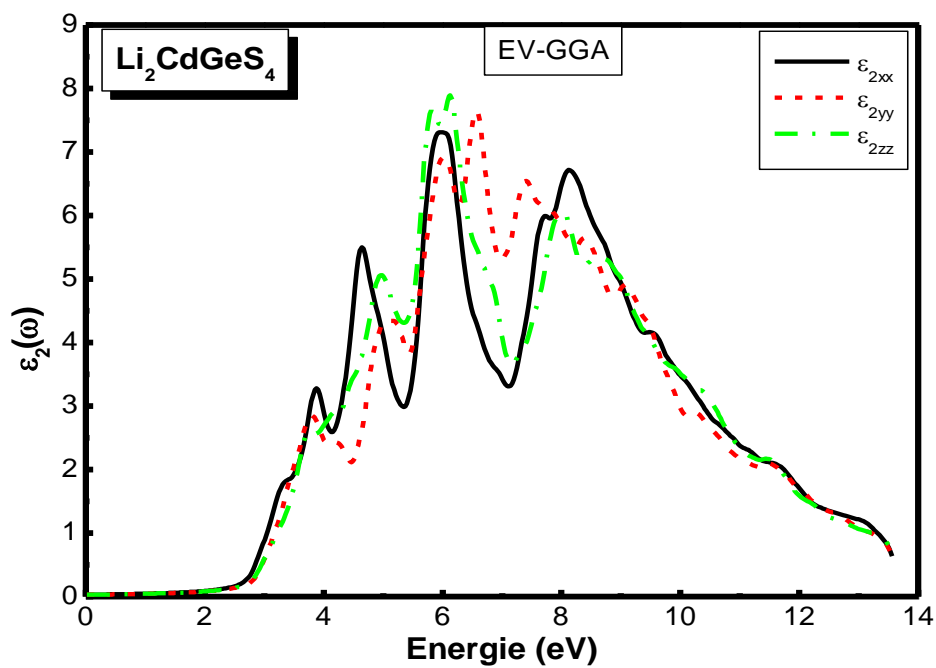


Figure. III. 17: la partie imaginaire $\epsilon_2(\omega)$ de la fonction diélectrique des composés $\text{Li}_2\text{CdGeS}_4$ et $\text{Li}_2\text{CdSnS}_4$

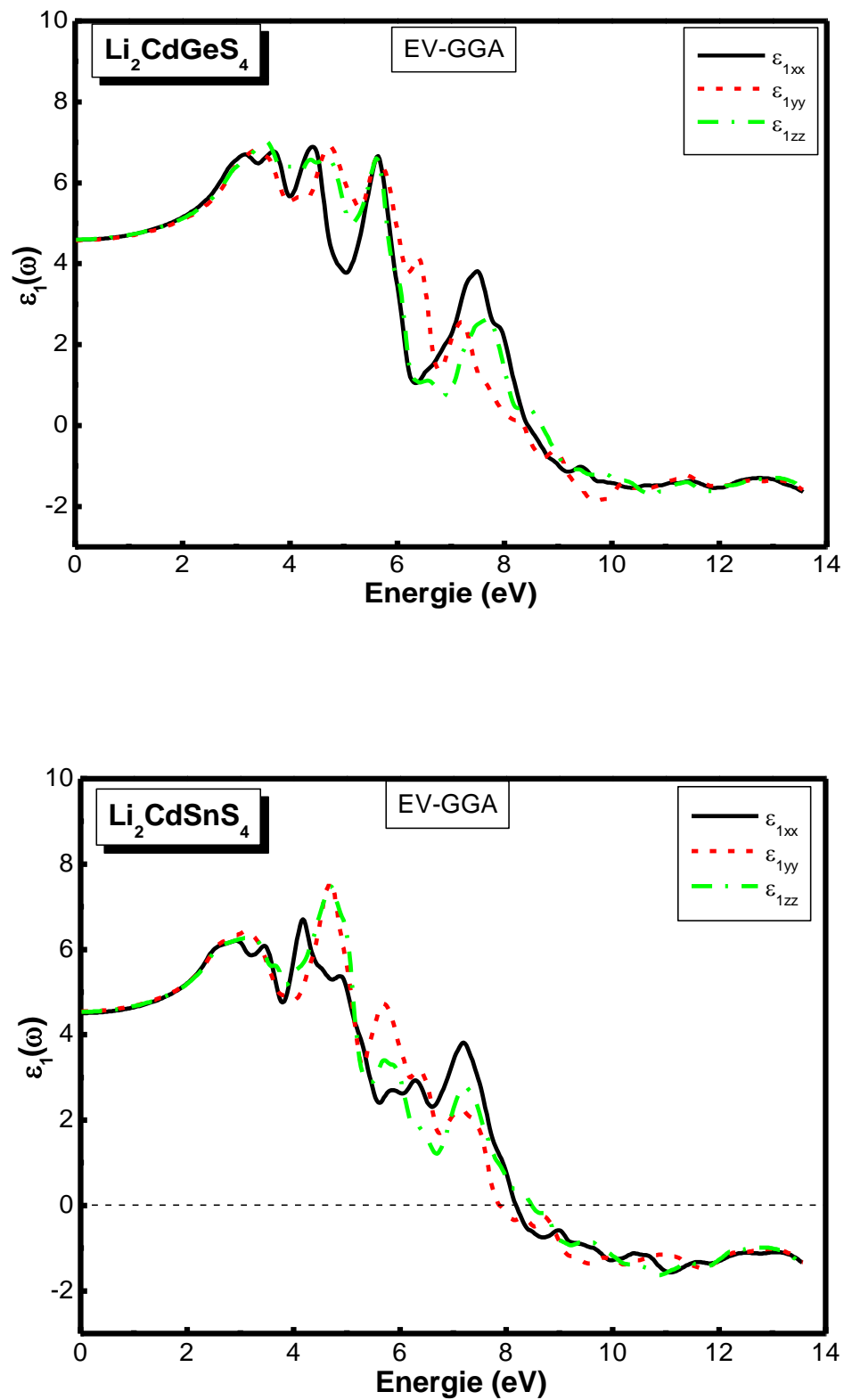


Figure. III. 18: la partie réelle $\epsilon_1(\omega)$ de la fonction diélectrique des composés $\text{Li}_2\text{CdGeS}_4$ et $\text{Li}_2\text{CdSnS}_4$

Tableau. III. 9: les valeurs de la constante diélectrique statique $\epsilon_1(0)$ des composés

$\text{Li}_2\text{CdGeS}_4$ et $\text{Li}_2\text{CdSnS}_4$ avec les quatre approximations.

Composés	$\epsilon_1(0)$	GGA	LDA	EVGGA	mBJ
$\text{Li}_2\text{CdGeS}_4$	ϵ_{1xx}	5.513	5.734	4.592	4.111
	ϵ_{1yy}	5.424	5.618	4.592	4.092
	ϵ_{1zz}	5.480	5.688	4.592	4.111
$\text{Li}_2\text{CdSnS}_4$	ϵ_{1xx}	5.3535	5.616	4.509	4.045
	ϵ_{1yy}	5.373	5.525	4.565	4.046
	ϵ_{1zz}	5.424	5.616	4.565	4.050

III. 5. 2. Calcul du coefficient d'absorption:

Comme l'absorption est obtenue directement à partir de la fonction diélectrique, les similitudes dans la réponse de polarisation pour les deux composés $\text{Li}_2\text{CdGeS}_4$ et $\text{Li}_2\text{CdSnS}_4$ se reflètent également dans le coefficient d'absorption. Ainsi, les deux composés ont une absorption comparable. La Figure (III. 19) représente les spectres d'absorption dépendant de l'énergie calculés pour les deux DLS.

On s'aperçoit qu'au delà du seuil d'absorption, le coefficient d'absorption augmente avec l'augmentation de l'énergie, atteignant des valeurs maximales dans la gamme d'énergie de 8.0 eV à 13.60 eV. IL est claire que les DLS étudiés ont la meilleure absorption dans l'ultraviolet, ce qui signifie que ces matériaux ne sont pas transparents. En outre, il y a une faible anisotropie entre les trois composantes, mais une anisotropie considérable se trouve dans la gamme d'énergie entre 6.0 eV et 8.0 eV pour $\text{Li}_2\text{CdGeS}_4$ et de 6.5 eV à 13 eV pour $\text{Li}_2\text{CdSnS}_4$.

III.5.3. Calcul de la réflectivité et de l'indice de refraction:

Les spectres de réflectivité sont présentés sur la Figure (III. 20). On note que la réflectivité des deux composés (DLS) dans l'ultraviolet proche est d'environ 40 %, puis elle augmente avec l'énergie et atteint sa valeur maximale d'environ 70 % à 13 eV. En outre, il y a une anisotropie considérable des trois composantes, $R_{xx}(\omega)$, $R_{yy}(\omega)$ et $R_{zz}(\omega)$, dans la plage de 4.0 eV à 10.0 eV, pour les $\text{Li}_2\text{CdGeS}_4$ et de 4.0 eV à 12.0 eV pour $\text{Li}_2\text{CdSnS}_4$.

Enfin, nous avons extrait également les indices de réfraction, $n(\omega)$, comme il est illustré à la Figure (III. 21). Les valeurs statiques de $n(0)$ sont dans le Tableau (III.10). Comme l'énergie augmente la valeur de $n(\omega)$ augmente, entraînant une grande transparence. IL se trouve que dans la région de l'infrarouge, l'indice de réfraction augmente avec l'augmentation de l'énergie des photons; l'augmentation de l'indice de réfraction avec l'énergie des photons affiche un comportement normal de dispersion des matériaux. Bien que les spectres de l'indice de réfraction présentent toujours une anisotropie.

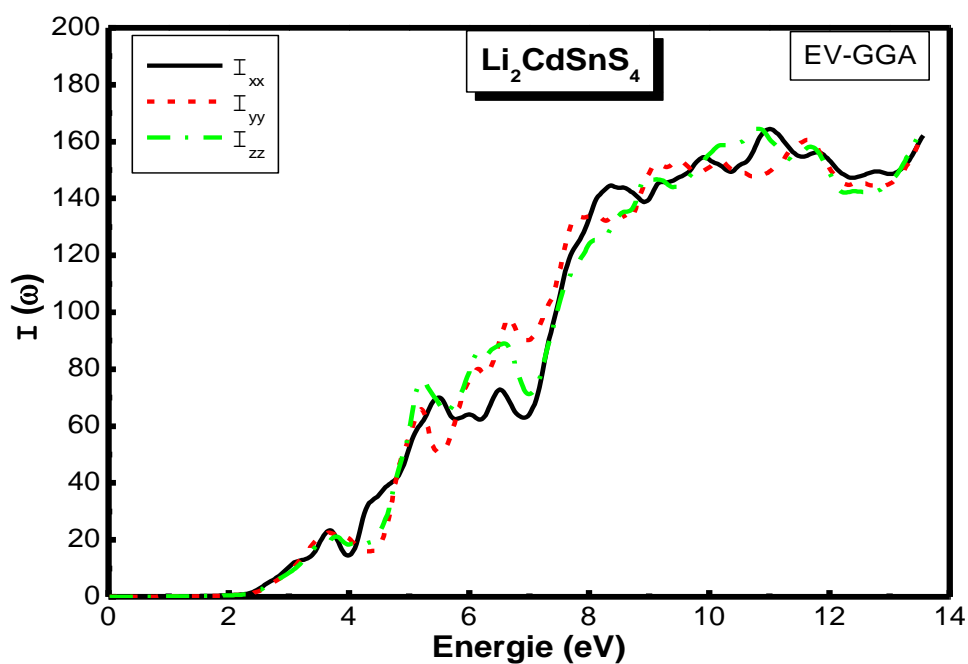
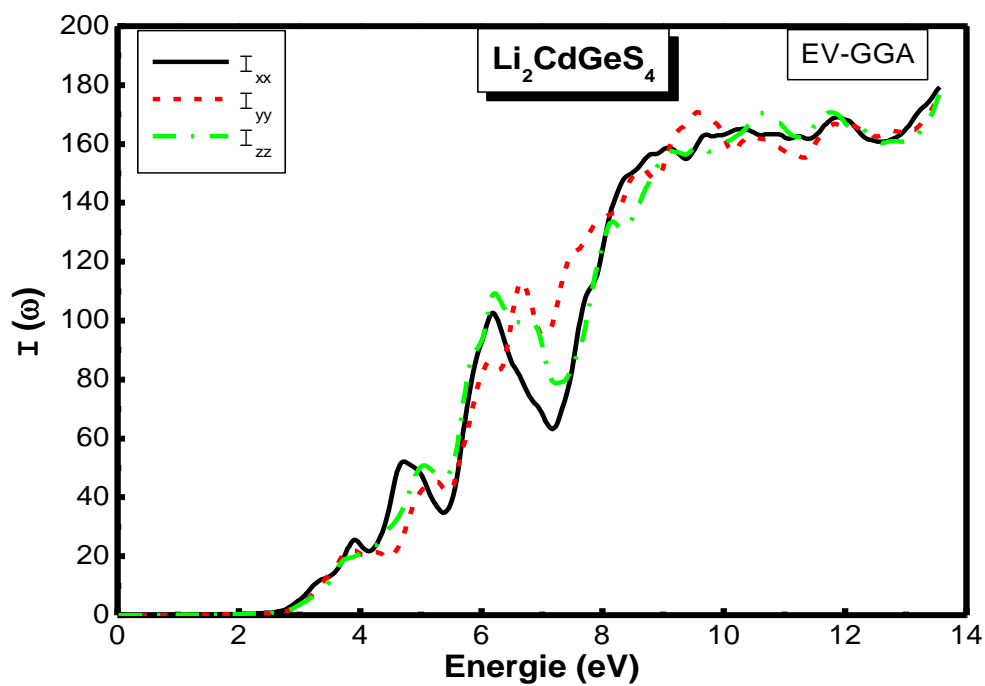


Figure. III. 19: Le coefficient d'absorption des composés $\text{Li}_2\text{CdGeS}_4$ et $\text{Li}_2\text{CdSnS}_4$

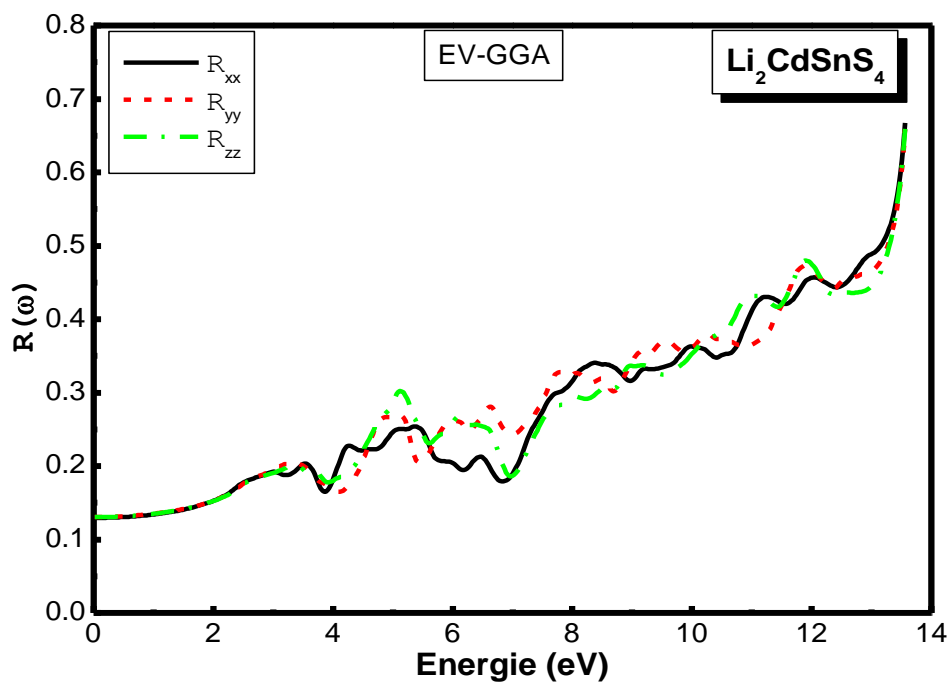
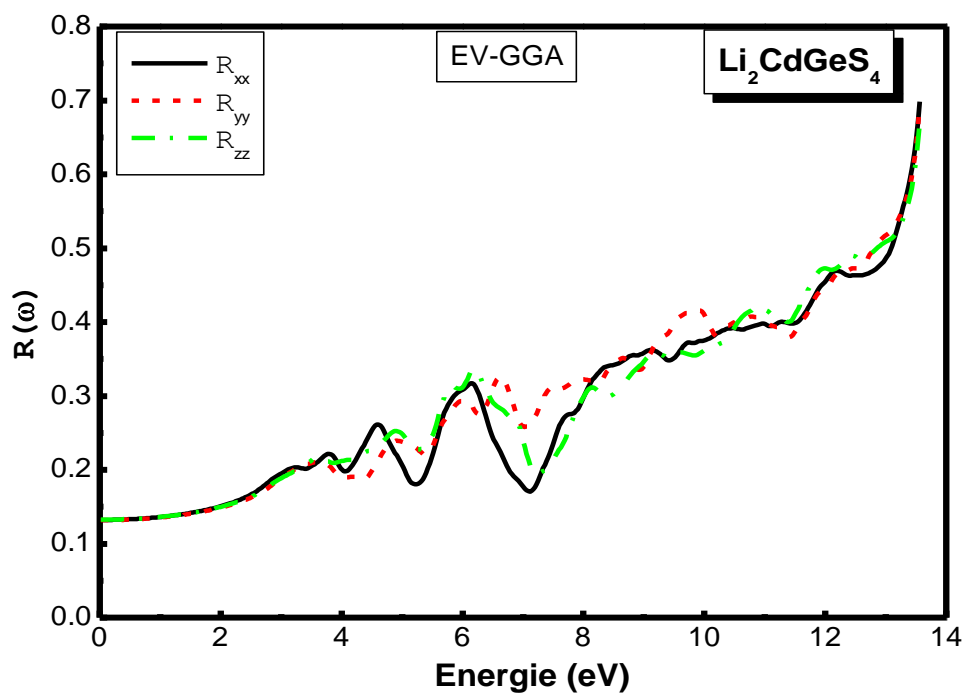


Figure. III. 20: La réflectivité des composés $\text{Li}_2\text{CdGeS}_4$ et $\text{Li}_2\text{CdSnS}_4$

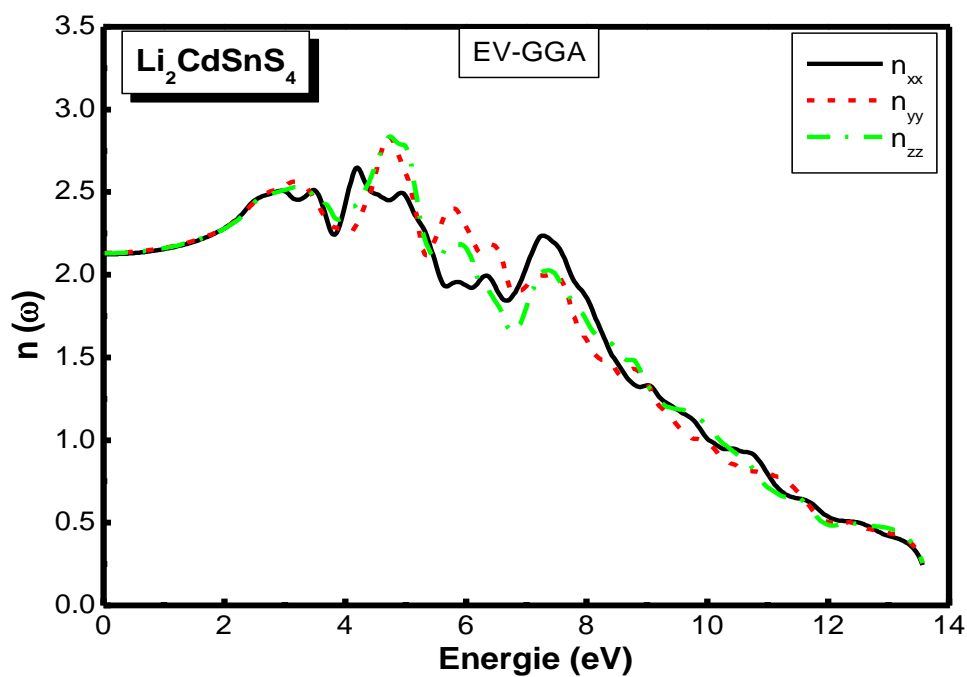
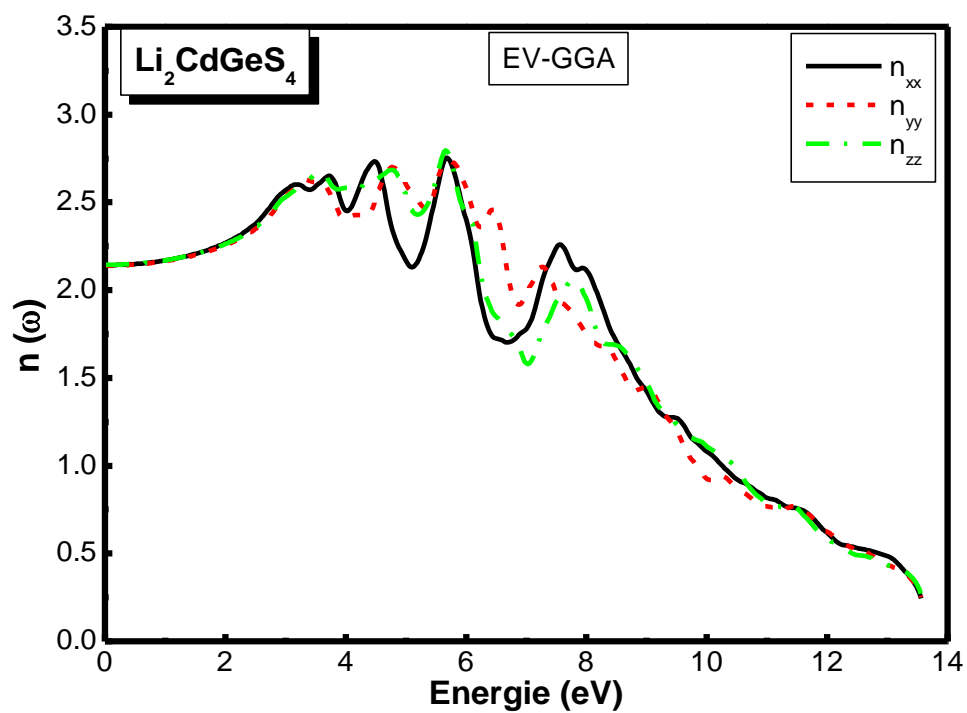


Figure. III. 21: L'indices de réfraction des composés $\text{Li}_2\text{CdGeS}_4$ et $\text{Li}_2\text{CdSnS}_4$.

Tableau. III. 10: Les valeurs statiques de $n(0)$ des composés $\text{Li}_2\text{CdGeS}_4$ et $\text{Li}_2\text{CdSnS}_4$ avec les quatre approximations.

Composés	$n(0)$	GGA	LDA	EV-GGA	mBJ
$\text{Li}_2\text{CdGeS}_4$	n_{xx}	2.339	2.398	2.141	2.030
	n_{yy}	2.335	2.366	2.136	2.022
	n_{zz}	2.352	2.389	2.141	2.038
$\text{Li}_2\text{CdSnS}_4$	n_{xx}	2.319	2.011	2.123	2.009
	n_{yy}	2.328	2.017	2.133	2.009
	n_{zz}	2.333	2.018	2.133	2.009

III.6. Propriétés thermodynamiques:

La détermination des propriétés thermodynamiques permet d'une part de progresser sur la compréhension et la prédiction des comportements de matériaux existants ou nouveaux (stabilité chimique et thermique, stabilité et comportement mécanique, phases et microstructures,...) et d'autre part de fournir des données essentielles pour l'optimisation des procédés d'élaboration de ces mêmes matériaux et l'analyse de leur futur comportement dans leur environnement.

Le calcul effectué dans cette thèse a été réalisé par une méthode basée sur le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité où la température et la pression sont prises égales à zéro, donc cette méthode nous permet d'avoir les propriétés de l'état fondamental.

L'effet de la pression est traité simplement, en ajoutant un terme (PV) dans la relation d'énergie et l'effet de la température nécessite l'utilisation d'un modèle thermique par l'insertion de la contribution thermique des degrés de liberté du cristal à l'énergie libre.

Pour calculer les propriétés thermodynamiques des matériaux et restaurer les effets de la température négligés par l'approximation de Born Oppenheimer, nous avons employé le modèle quasi-harmonique de Debye [28] qui est implémenté dans le programme GIBBS2. Ce programme a été élaboré par Blanco et ses collaborateurs [29, 30]. La méthode de calcul utilisée dans GIBBS2 est bien décrite dans la référence [29]. Les seules données nécessaires pour faire le calcul avec ce code sont les résultats obtenus par les calculs ab-initio (l'énergie en fonction de volume $E(V)$).

III.6.1. Formalisme du Modèle Quasi Harmonique de Debye:

Étant donné l'énergie d'un solide (E) en fonction du volume cristallin (V), le programme GIBBS2 utilise le modèle quasi-harmonique de Debye pour générer la température de Debye $\Theta(V)$ et obtenir la fonction de Gibbs hors-équilibre $G^*(V; P, T)$, la minimisation de G^* mène à l'équation d'état thermique (EOS) $V(P, T)$ et la fonction de Gibbs à l'équilibre $G(P, T)$ de la phase correspondante. D'autres propriétés macroscopiques sont également dérivées en fonction de P et T à partir des relations thermodynamiques classiques.

La fonction de Gibbs hors équilibre G^* est donnée sous la forme [29, 30]:

$$G^*(x, V; p, T) = E_{\text{sta}}(x, V) + pV + F_{\text{vib}}^*(x, V; T) + F_{\text{el}}^*(x, V; T) \quad (\text{III. 13})$$

Où E_{sta} est l'énergie statique (obtenue par le calcul ab initio), PV correspond à la condition hydrostatique et F_{vib}^* et F_{el}^* sont les énergies libres vibrationnelle et électronique hors-équilibre.

Selon la thermodynamique standard, si le système est tenu à une température fixe T et subit une pression hydrostatique constante P, l'état d'équilibre est celui qui réduit au minimum l'énergie de Gibbs hors équilibre de cette phase [31].

$$G(p, T) = \min_{x, V} G^*(x, V; p, T) \quad (\text{III. 14})$$

Par conséquent, la fonction de Gibbs $G^*(V; P, T)$ peut être minimisée par rapport au volume V:

$$\frac{\partial G^*}{\partial V} = 0 = -p_{sta} + p - p_{th} \quad (\text{III. 15})$$

Où $p_{sta} = dE_{sta}/dV$ est la pression statique; $p_{th} = \partial F_{vib}^*/\partial V$ est la pression thermique et p la pression appliquée.

La résolution de l'équation (III.15) donne l'équation d'état thermique (EOS).

L'énergie vibrationnelle F_{vib}^* est donnée dans l'approximation quasi-harmonique en terme de la densité d'états de phonons (ou la densité d'états vibrationnelle) $g(\omega)$:

$$F_{vib}^* = \int_0^\infty \left[\frac{\omega}{2} + k_B T \ln \left(1 - e^{-\omega/k_B T} \right) \right] g(\omega) d\omega \quad (\text{III. 16})$$

$$F^*(x, V; T) = E_{sta}(x, V) + F_{vib}^*(x, V; T) \quad (\text{III. 17})$$

Le modèle de Debye [32] représente une approche approximative du spectre des phonons fréquemment utilisée. IL ignore la nature corpusculaire discontinue du solide et le considère comme un milieu élastique isotrope et continu. Dans un tel milieu, c'est des ondes acoustiques qui se propagent et ne souffrent pas de dispersion. Les fréquences sont linéairement proportionnelles au vecteur d'onde. Les 3n branches de phonons sont alors remplacés par trois branches acoustiques avec la même relation $\omega = C_D k$, C_D est la vitesse du son dans le solide considéré. Le nombre total des modes de vibrations doit être égal à 3n ce qui impose un vecteur d'onde limite k_D qui est le rayon d'une sphère qui contient exactement n vecteur d'ondes. La densité d'états des phonons prend alors une forme quadratique:

$$g_{Debye}(\omega) = \begin{cases} \frac{9n\omega^2}{\omega_D^3} & \text{si } \omega < \omega_D \\ 0 & \text{si } \omega \geq \omega_D \end{cases} \quad (\text{III. 18})$$

ω_D est la fréquence de Debye, reliée directement à la température de Debye :

$$\theta_D = \frac{\omega_D}{k_B} = \frac{1}{k_B} \left(\frac{6\pi^2 n}{V} \right)^{1/3} v_0 \quad (\text{III. 19})$$

Dans le modèle quasiharmonique de Debye, θ_D est fonction du volume, et le coefficient de Grüneisen:

$$\gamma = - \frac{\partial \ln \theta_D}{\partial \ln V} \quad (\text{III. 20})$$

L'insertion de g_{Debye} dans les expressions quasi-harmoniques donne les propriétés thermodynamiques suivantes (l'énergie libre de Gibbs de Helmholtz (F), entropie (S), la capacité calorifique à volume constant (C_v) et le coefficient de dilatation thermique sont exprimés:

$$F = E_{sta} + \frac{9}{8} n k_B \theta_D + 3 n k_B T \ln(1 - e^{-\theta_D/T}) - n k_B T D(\theta_D/T) \quad (\text{III. 21})$$

$$S = - 3 n k_B \ln(1 - e^{-\theta_D/T}) + 4 n k_B D(\theta_D/T) \quad (\text{III. 22})$$

$$C_v = 12 n k_B D(\theta_D/T) - \frac{9 n k_B \theta_D/T}{e^{\theta_D/T} - 1} \quad (\text{III. 23})$$

$$\alpha = - \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = \frac{\gamma C_v}{V B T} \quad (\text{III. 24})$$

Où n est le nombre d' atomes par maille primitive, et D représente l'intégrale de Debye:

$$D(x) = \frac{3}{x^3} \int_0^x \frac{y^3 e^{-y}}{1 - e^{-y}} dy \quad (\text{III. 25})$$

III.6.2. Effet de la température et la pression:

En utilisant le modèle quasi-harmonique de Debye dans lequel la température de Debye ne dépend que du volume du cristal ; $\Theta_D(V)$, nous avons pu calculer les propriétés thermiques pour différentes températures et pressions pour nos composés à partir des données à l'équilibre E-V calculées pour $T = 0$ et $P = 0$, dans le cadre de l'approximation (PBE-GGA) en utilisant le code Wien2k. Les propriétés thermiques sont déterminées dans l'intervalle de température allant de 0 à 1000 K, Quant à l'effet de pression, il est étudié dans l'intervalle de 0 à 8 GPa.

III.6.2.1. Le Volume:

La variation du volume en fonction de la température à différentes pressions pour les composés $\text{Li}_2\text{CdGeS}_4$ et $\text{Li}_2\text{CdSnS}_4$ est montrée sur la Figure (III. 22). Nous pouvons remarquer que le volume augmente avec l'augmentation de la température, mais le taux d'augmentation est modéré en faisant augmenter la pression. Nous pouvons noter à partir de cette courbe, que le volume est presque constant dans l'intervalle de température 0-200 K. La dilatation du réseau n'apparaît qu'au-delà de cette température. D'autre part, le volume décroît avec la croissance de la pression pour une température donnée comme c'est montré sur la Figure (III. 23). Il est bien connu que les effets de la température et la pression sur la cellule sont opposés, la température peut provoquer l'expansion et la pression peut supprimer cet effet.

III.6.2.2. Module de compressibilité:

Le module de compressibilité est une propriété qui définit la résistance au changement de volume lorsqu'il est comprimé. C'est une mesure de l'énergie requise pour produire une déformation donnée.

Sur la Figure (III. 24) nous représentons la variation en fonction de la température pour 0, 2, 4 et 8 GPa du module de compressibilité ainsi que la variation en fonction de la pression à des températures fixes (Figure III. 25) de $\text{Li}_2\text{CdGeS}_4$ et $\text{Li}_2\text{CdSnS}_4$ respectivement. La première remarque qu'on peut tirer de ces graphes est que le module de compressibilité affiche le même comportement sous température et pression pour les deux composés. A pression constante, le module de compressibilité est presque constant de 0 à 100 K puis il décroît linéairement avec la température. Le module de compressibilité augmente avec la pression à une température donnée et diminue avec la température à une pression donnée. Ce

résultat est dû au fait que l'effet d'augmentation de la pression sur le matériau est identique à celui de diminution de la température.

Le taux de décroissance du module de compressibilité de $\text{Li}_2\text{CdGeS}_4$ et $\text{Li}_2\text{CdSnS}_4$ dans l'intervalle de température de 0 à 1000 K° est de 20.41% et 22.77 % respectivement en faisant varier la température est plus important pour les faibles pressions, ceci est dû au fait qu'à ces pressions la compressibilité est plus importante. Nous notons que Les valeurs statiques du module de compressibilité ($T = 0$ et $P = 0$) calculées à partir du modèle quasi-harmonique de Debye (52.90 GPa, 48.43 GPa) pour Les composés $\text{Li}_2\text{CdGeS}_4$ et $\text{Li}_2\text{CdSnS}_4$ sont proches aux valeurs calculées par la méthode LAPW-GGA (53.87 GPa et 49.78 GPa) mentionnés dans le Tableau (III. 11).

D'après ces résultats, on peut déduire que le remplacement de Sn par Ge mène à un composé plus rigide puisque la rigidité d'un cristal augmente avec son module de compressibilité et une liaison Ge-S plus rigide que la liaison Sn-S.

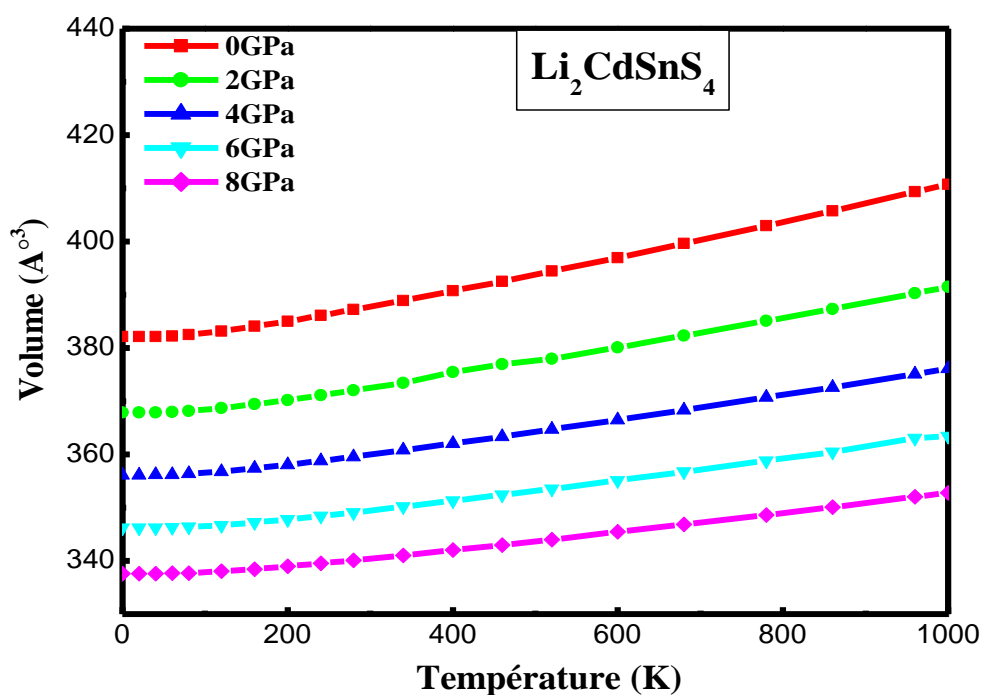
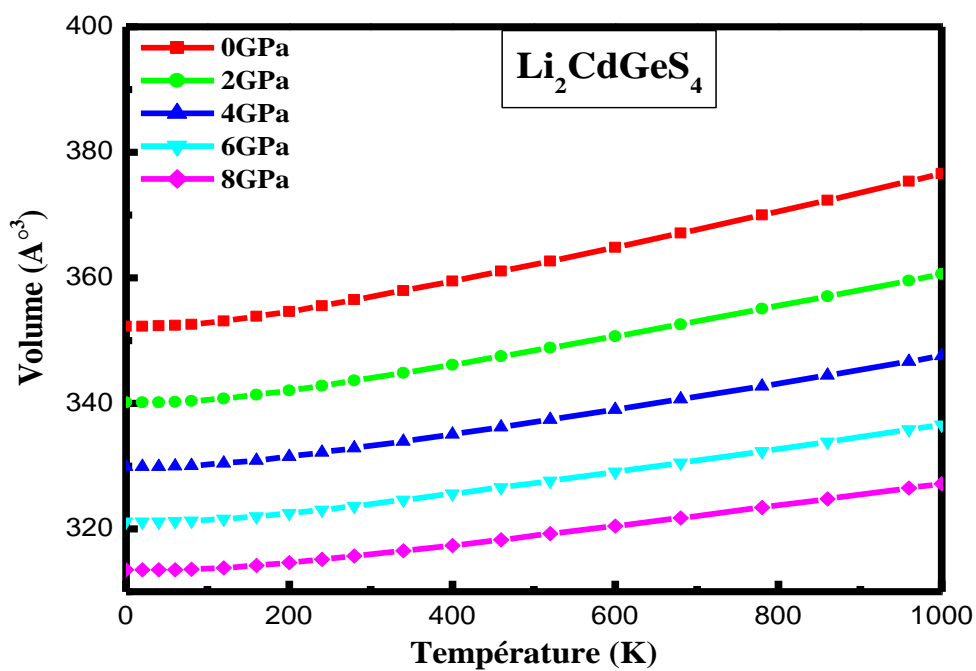


Figure. III. 22: Variation du volume de la cellule en fonction de la température à différentes pressions

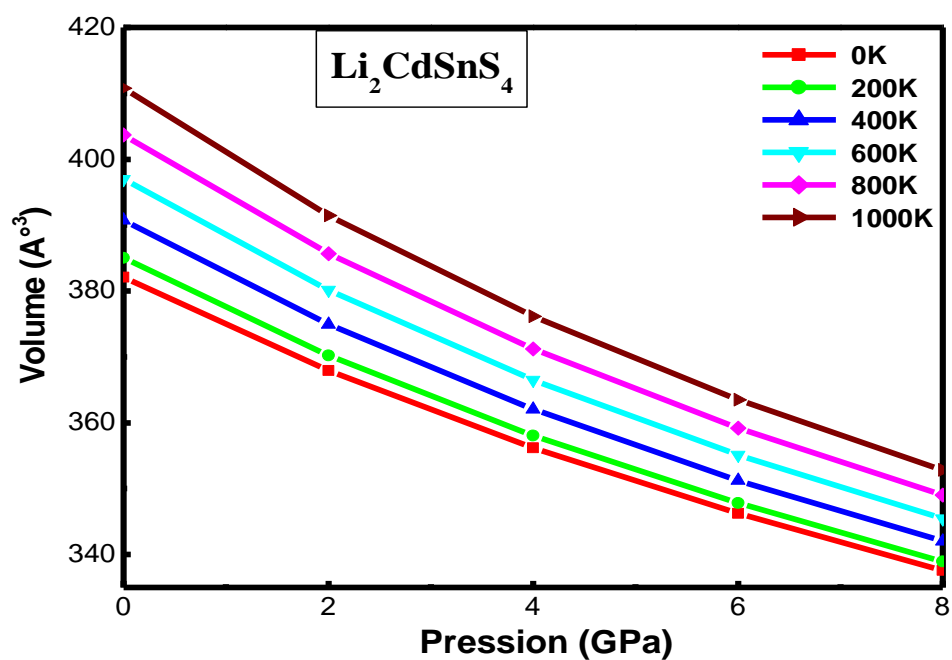
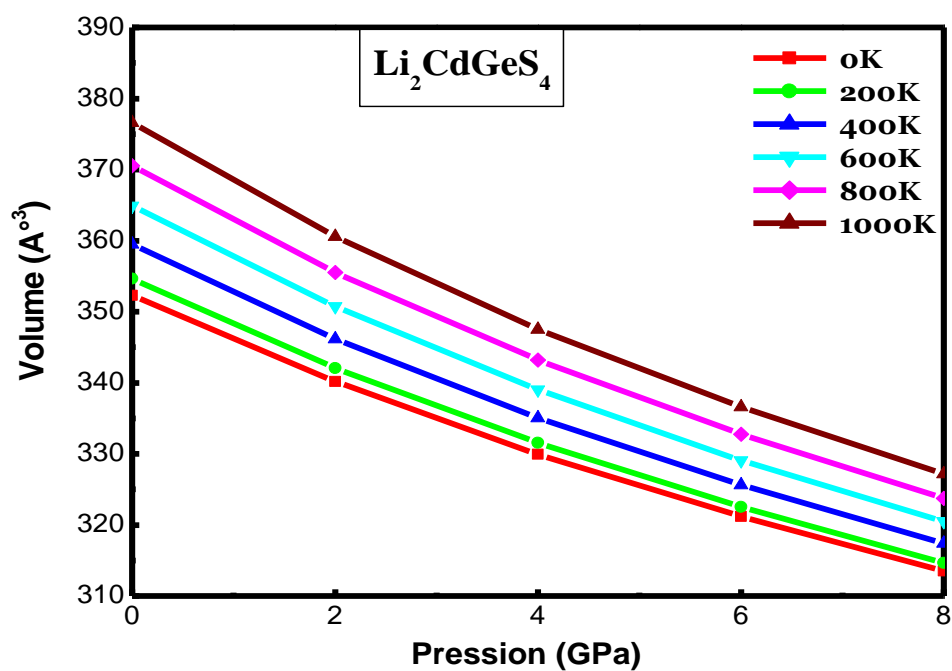


Figure. III. 23: Variation du volume de la cellule en fonction de la pression à différentes températures

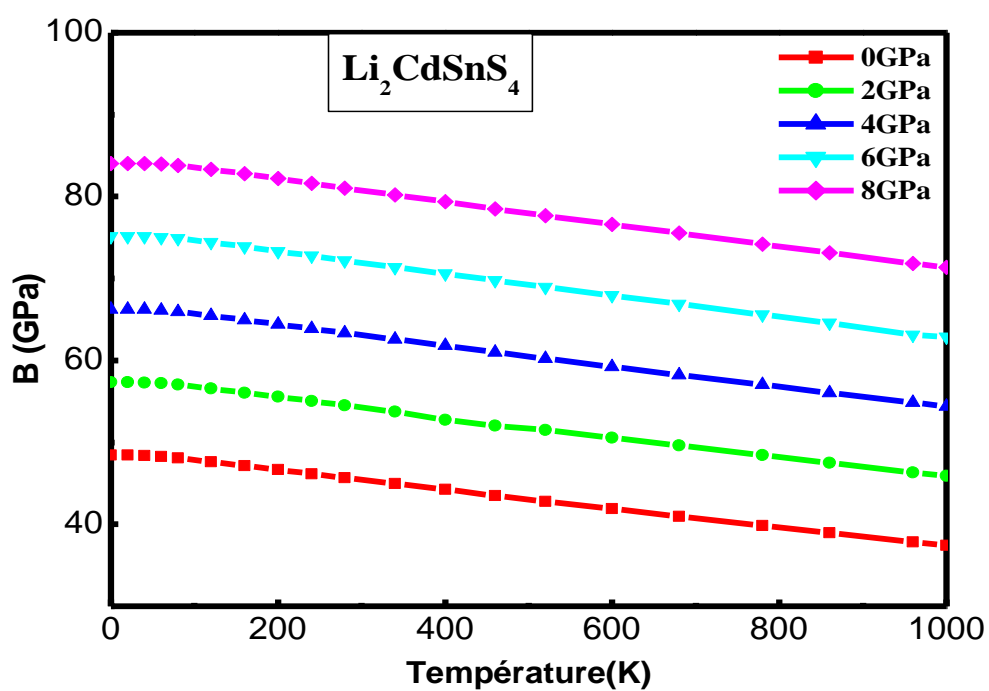
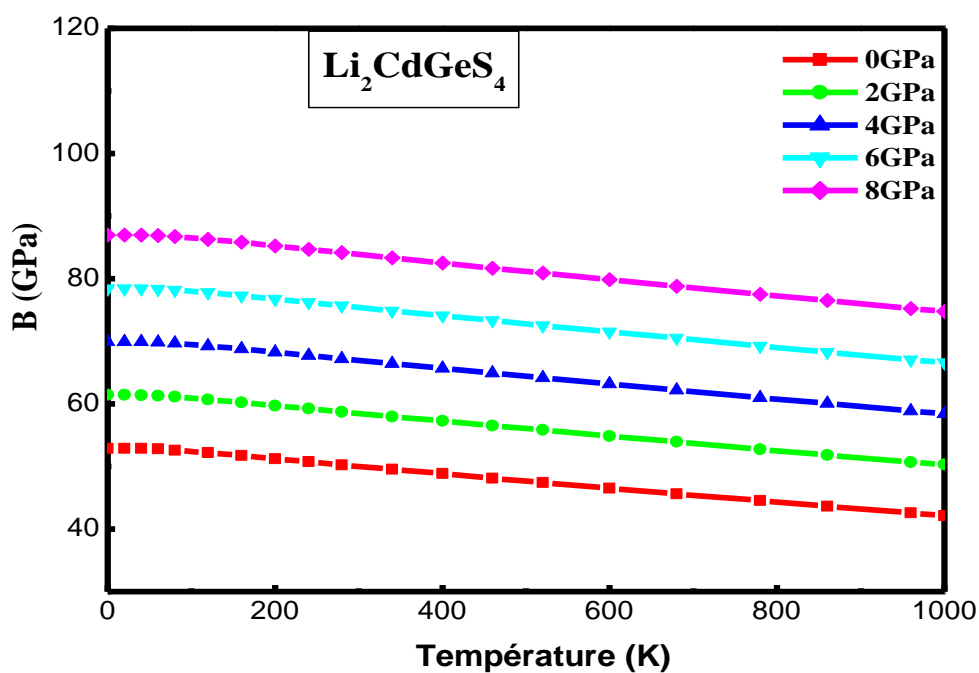


Figure. III. 24: Variation du module de compressibilité de la cellule en fonction de la température à différentes pressions.

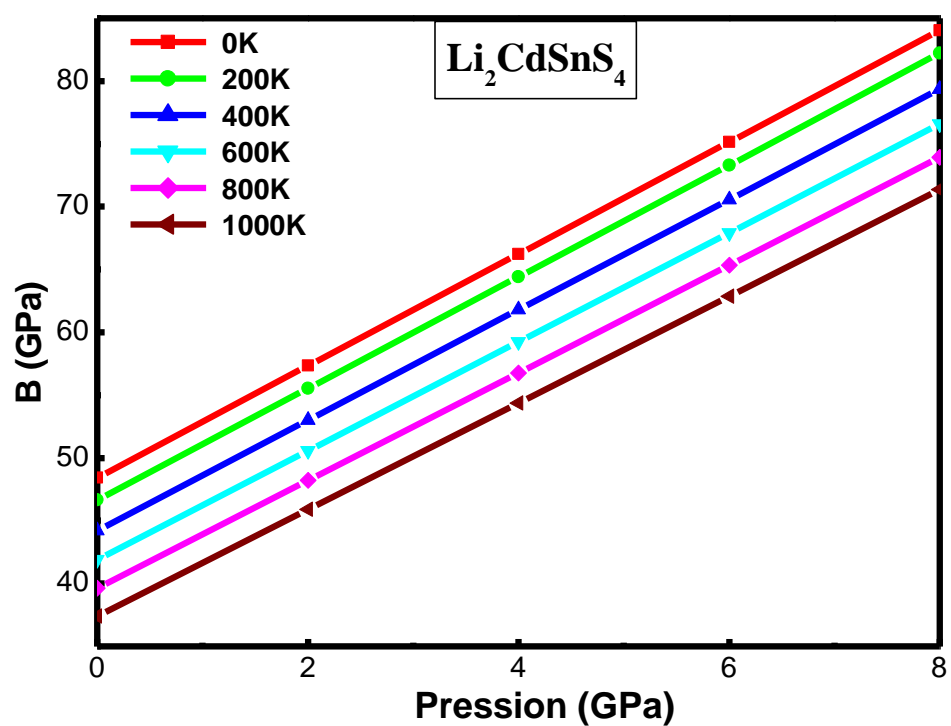
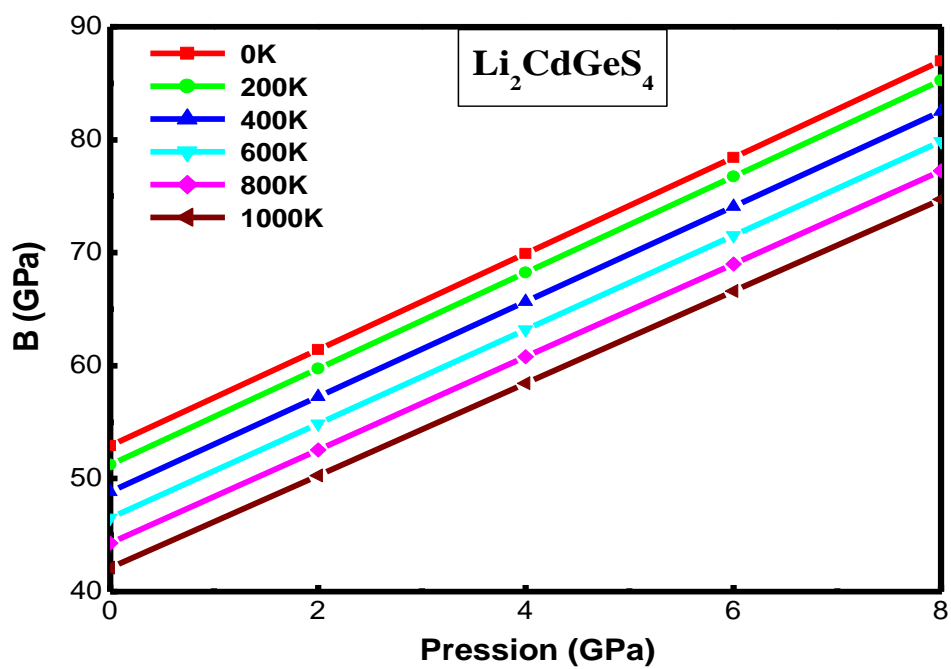


Figure. III. 25: Variation du module de compressibilité de la cellule en fonction de la pression à différentes températures.

III.6.2.3. La température de Debye θ_D :

La température de Debye est un paramètre fondamental important et étroitement lié aux nombreuses propriétés physiques des solides, tels que la chaleur spécifique et la température de fusion. La température de Debye θ_D étant un paramètre typique de chaque matériau qui correspond qualitativement à la température caractéristique à laquelle les phonons de plus haute énergie commenceront à être excités [33].

Le sens physique de la température de Debye est de séparer les hautes fréquences des basses fréquences. A partir d'une certaine fréquence limite (vers les basses fréquences), commencent à agir les propriétés quantiques. Pour des fréquences supérieures à la fréquence limite, les propriétés physiques s'expliquent par la théorie classique. La température de Debye est généralement liée à la force des liaisons chimiques et elle est proportionnelle à la vitesse du son qui augmente avec la dureté du matériau [34]. La valeur de θ_D peut évoluer fortement d'un matériau à l'autre, principalement en fonction du type de liaison. Plus la liaison chimique est rigide plus θ_D sera élevée.

La Figure (III. 26) montre la variation de la température de Debye θ_D en fonction de la température à différentes pressions pour les deux composés $\text{Li}_2\text{CdGeS}_4$ et $\text{Li}_2\text{CdSnS}_4$. Nous pouvons distinguer que lorsque la pression est constante, la température de Debye diminue presque linéairement avec l'augmentation de la température. A une température donnée, la température de Debye augmente avec la pression appliquée. Ce comportement a été observé dans l'évolution du module de compressibilité en fonction de la température et la pression.

Généralement, les composés avec un module de compressibilité et dureté élevés ont une température de Debye élevée. $\text{Li}_2\text{CdGeS}_4$ et $\text{Li}_2\text{CdSnS}_4$ sont des matériaux doux avec une température de Debye moyenne et ceci confirme nos résultats de la 1^{ère} partie par Wien2K.

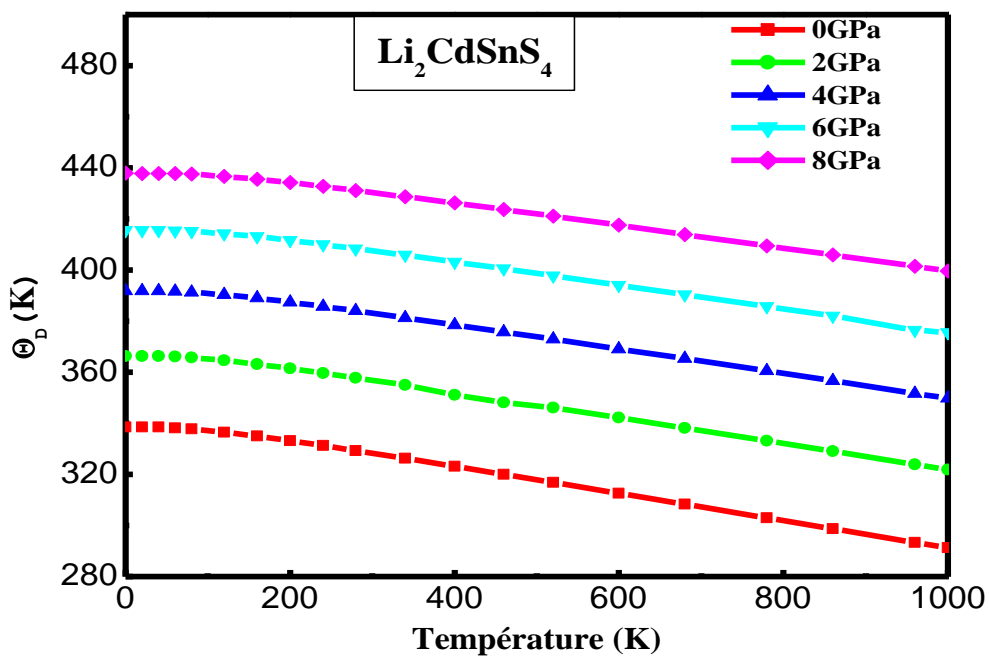
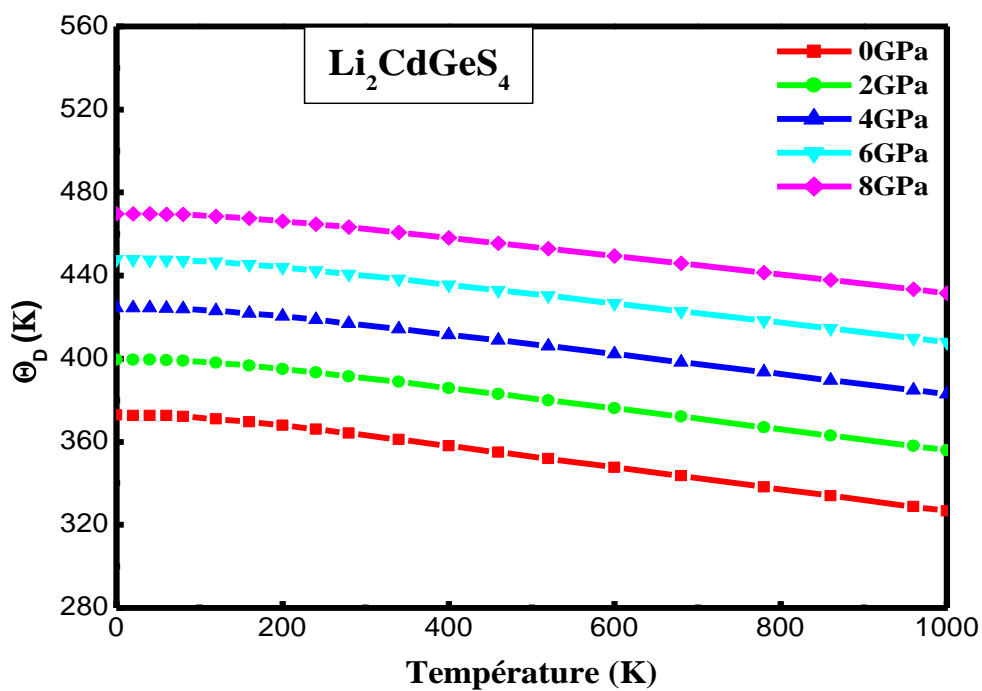


Figure. III. 26: Variation de la température de Debye en fonction de la température des composés $\text{Li}_2\text{CdGeS}_4$ et $\text{Li}_2\text{CdSnS}_4$ à différentes pressions

III.6.2.4. Le coefficient de dilatation thermique α :

L'effet le plus direct de l'agitation thermique sur un matériau réside dans la dilatation thermique. Cet effet provient de l'augmentation de la distance moyenne interatomique due à l'agitation thermique.

La dilatation thermique est due à l'augmentation du volume occupé par les atomes ou les molécules lorsque l'amplitude de leurs vibrations aléatoires augmente avec la température. Pour la plupart des matériaux, elle s'avère proportionnelle à la variation de température. L'expansion thermique est reflétée par une augmentation de distance moyenne entre les atomes due à la forme asymétrique du puits de l'énergie potentielle, plutôt qu'à la cinétique des vibrations atomiques. Pour la majorité des matériaux, plus grande est l'énergie de liaison, plus profonde et plus étroite sera la courbe d'énergie et plus faible sera la dilatation.

La variation du coefficient de dilatation thermique α en fonction de la température à différentes pressions pour $\text{Li}_2\text{CdGeS}_4$ et $\text{Li}_2\text{CdSnS}_4$ est représentée sur la Figure (III. 27). Nous notons que pour ces matériaux et à une pression donnée, le coefficient de dilatation thermique α augmente brusquement pour les faibles températures ($T < 300$ K). Quand la température est supérieure à 300 K, le coefficient de dilatation thermique α se rapproche d'une augmentation linéaire et le taux de croissance devient modéré, ce qui signifie que la dépendance de α en température est très faible pour les hautes températures et tend à converger vers une valeur presque constante par conséquent l'effet anharmonique est négligeable. L'augmentation de la pression produit une décroissance dans la vitesse de variation de l'expansion thermique en fonction de la température. A température donnée, α décroît considérablement avec l'augmentation de la pression.

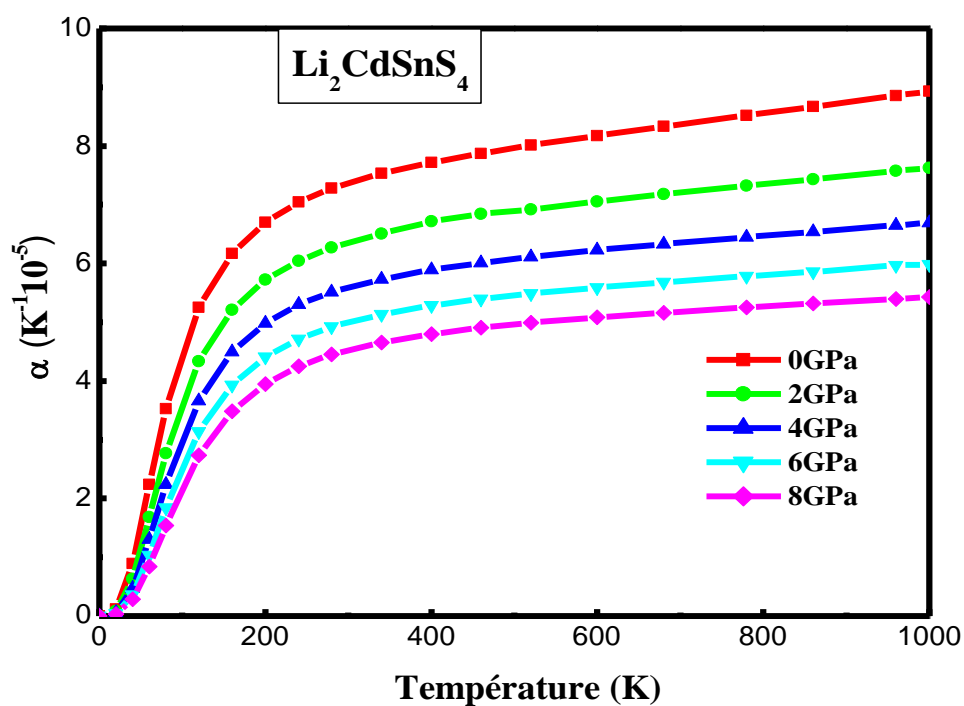
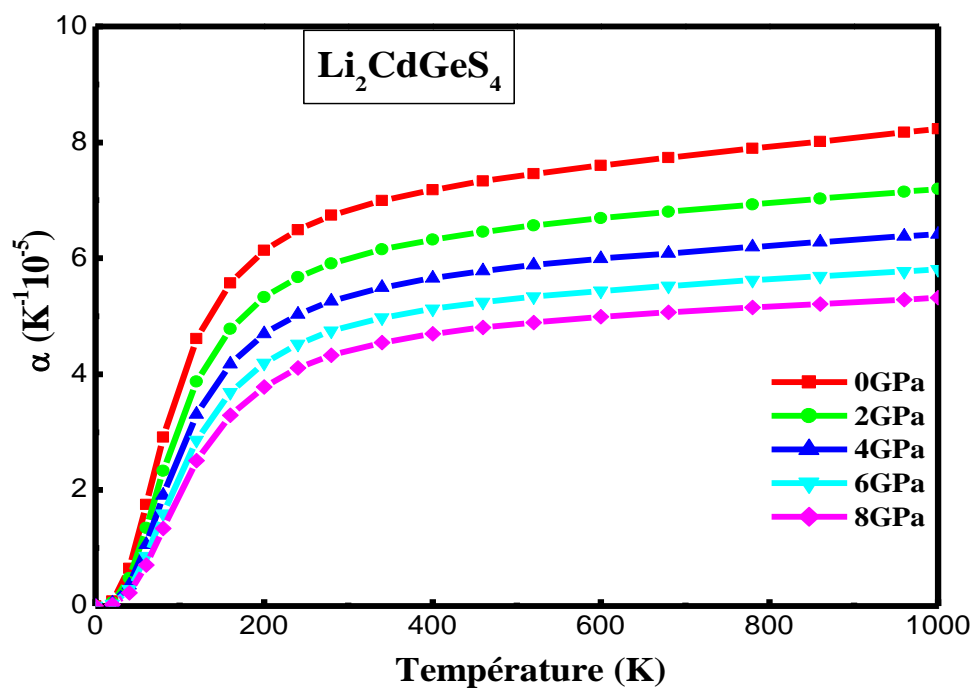


Figure. III. 27: Variation de la dilatation thermique volumique α en fonction de la température des composés $\text{Li}_2\text{CdGeS}_4$ et $\text{Li}_2\text{CdSnS}_4$ à différentes pressions.

III.6.2.5. La capacité calorifique:

La capacité calorifique d'un solide est donnée par une relation déduite des mouvements vibratoires du réseau cristallin. La connaissance de la capacité calorifique d'une substance ne fournit pas seulement une donnée essentielle de ses propriétés vibrationnelles mais elle est également nécessaire dans beaucoup d'applications.

La variation de la capacité calorifique à volume constant C_v en fonction de la température à différentes pressions appliqués est schématisée sur la Figure (III. 28) pour les composés $\text{Li}_2\text{CdGeS}_4$ et $\text{Li}_2\text{CdSnS}_4$. La capacité calorifique C_v des systèmes étudiés, révèle deux comportements différents en fonction de la température dans la gamme considérée. D'après la Figure (III. 28), lorsque la température augmente C_v augmente considérablement aux basses températures, elle est proportionnelle à T^3 selon la relation simplifiée de Debye [35].

$$C_v = \frac{12\pi^4}{5} N k_B \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^3 = aT^3 \quad (\text{III.26})$$

Avec $N = n \cdot \text{NA}$, où n est nombre d'atomes dans la formule chimique, NA est le nombre d'Avogadro, k_B est la constante de Boltzmann. Ceci est dû aux approximations anharmoniques, puis l'augmentation devient lente aux températures élevées jusqu'à atteindre la limite de Dulong-Petit [34] comme prévu par la théorie.

A des températures élevées, les atomes d'un solide se comportent comme ceux d'un gaz monoatomique porté à la température T . sous l'effet de l'agitation thermique, ces atomes acquièrent une énergie de vibration de $3RT$ par mole (où R est la constante molaire des gaz parfaits). La moitié de cette énergie ($3/2RT$) est l'énergie cinétique des atomes et l'autre moitié est leur énergie potentielle (L'application du théorème d'équipartition de l'énergie). Par conséquent, selon cette approximation, C_v doit être égale à $3R$ par mole [$3R = 25\text{J}/(\text{mol.K})$], c'est la limite de Dulong-Petit [36] ($C_v \approx 3R$ pour les solides monoatomiques); ce comportement est commun à tous les solides à haute température.

La variation de la capacité calorifique à pression constant C_p en fonction de la température à différentes pressions pour $\text{Li}_2\text{CdGeS}_4$ et $\text{Li}_2\text{CdSnS}_4$ est illustrée sur la Figure (III. 29). Aux basses températures C_p et C_v ont le même comportement c'est-à-dire une évolution en T^3 . Cependant pour les hautes températures, C_p affiche un comportement différent à celui de C_v , elle ne tend pas vers une valeur constante, elle continue à croître. Nous notons que la pression n'a pas d'effet considérable sur la capacité calorifique.

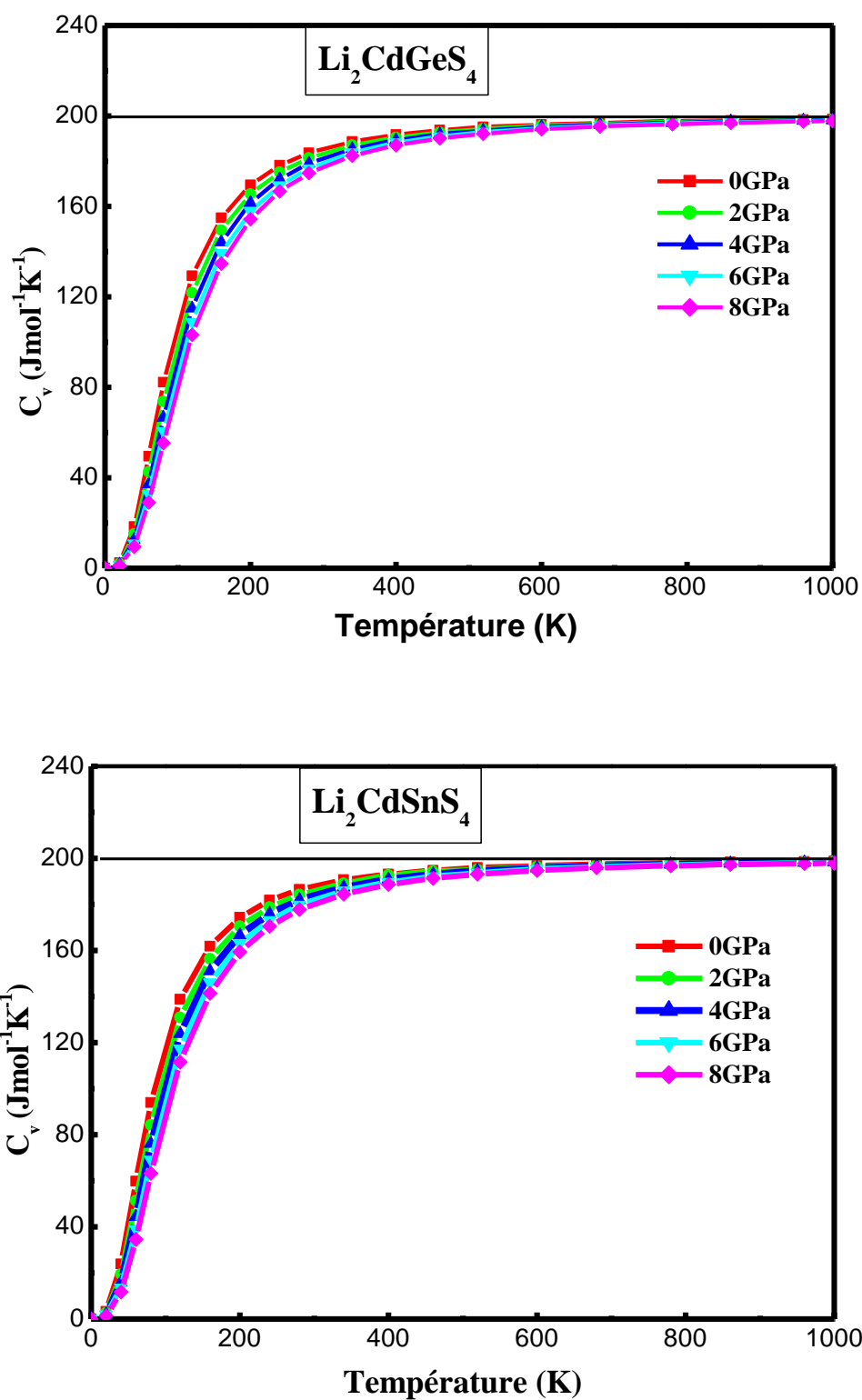


Figure. III. 28: Variation de la capacité calorifique à volume constant C_v des composés $\text{Li}_2\text{CdGeS}_4$ et $\text{Li}_2\text{CdSnS}_4$ en fonction de la température à différentes pressions

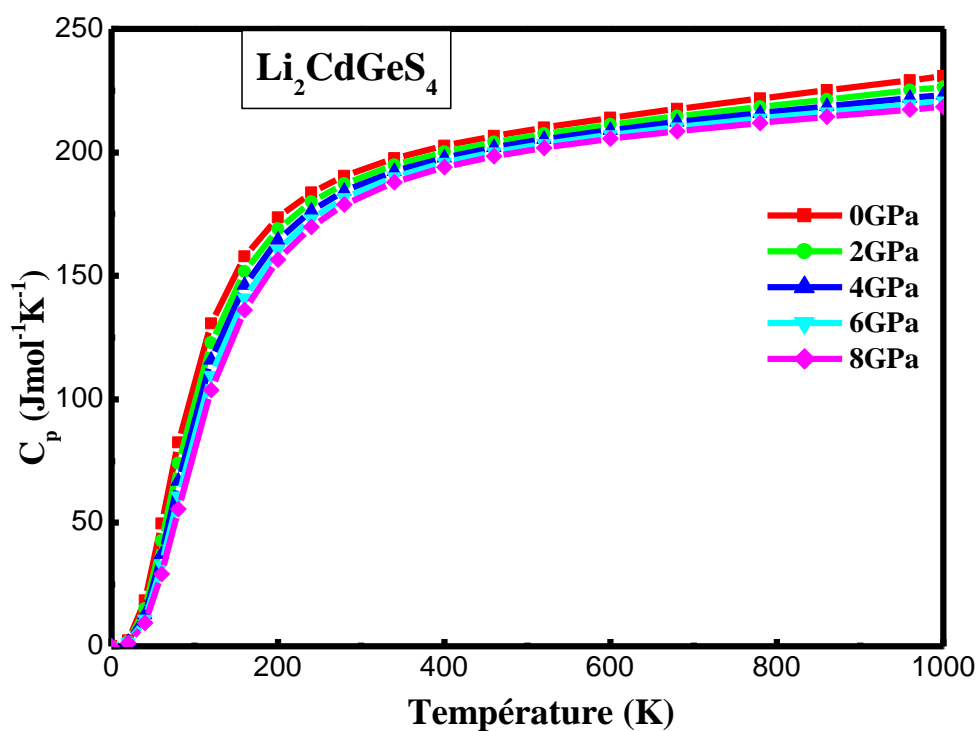
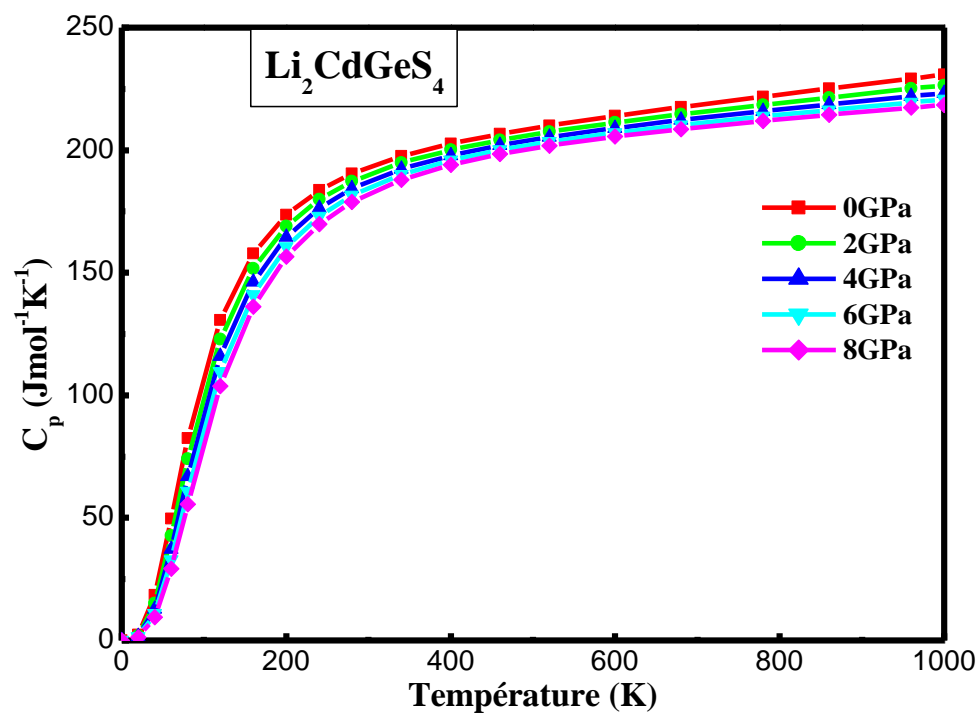


Figure. III. 29: Variation de la capacité calorifique à pression constante C_p des composés $\text{Li}_2\text{CdGeS}_4$ et $\text{Li}_2\text{CdSnS}_4$ en fonction de la température à différentes pressions.

III.6.2.6. L'entropie:

La dispersion de l'énergie et de la matière est décrite par l'entropie, elle est désignée par le symbole S . Sur une échelle microscopique, l'entropie peut être définie comme une mesure du désordre d'un système. La variation de l'entropie S par rapport à la température et à la pression est présentée sur la Figure (III. 30). Nous montrons que S augmente fortement avec l'augmentation de la température et diminue avec l'augmentation de pression.

Le Tableau (III.11) contient une sélection des propriétés thermiques prévues pour le $\text{Li}_2\text{CdGeS}_4$ et $\text{Li}_2\text{CdSnS}_4$ à température ambiante (300K) et à 0K. Le principal aspect de ces résultats constitue l'étroite ressemblance des deux cristaux. Le composé de Ge est un peu plus compact et possède néanmoins un plus grand module de compressibilité et, amenant à une plus grande température de Debye. En conséquence, le cristal de Sn montre un coefficient de dilatation thermique légèrement plus grand.

Les valeurs sont purement prédictives puisque nous ne disposons d'aucune donnée expérimentale.

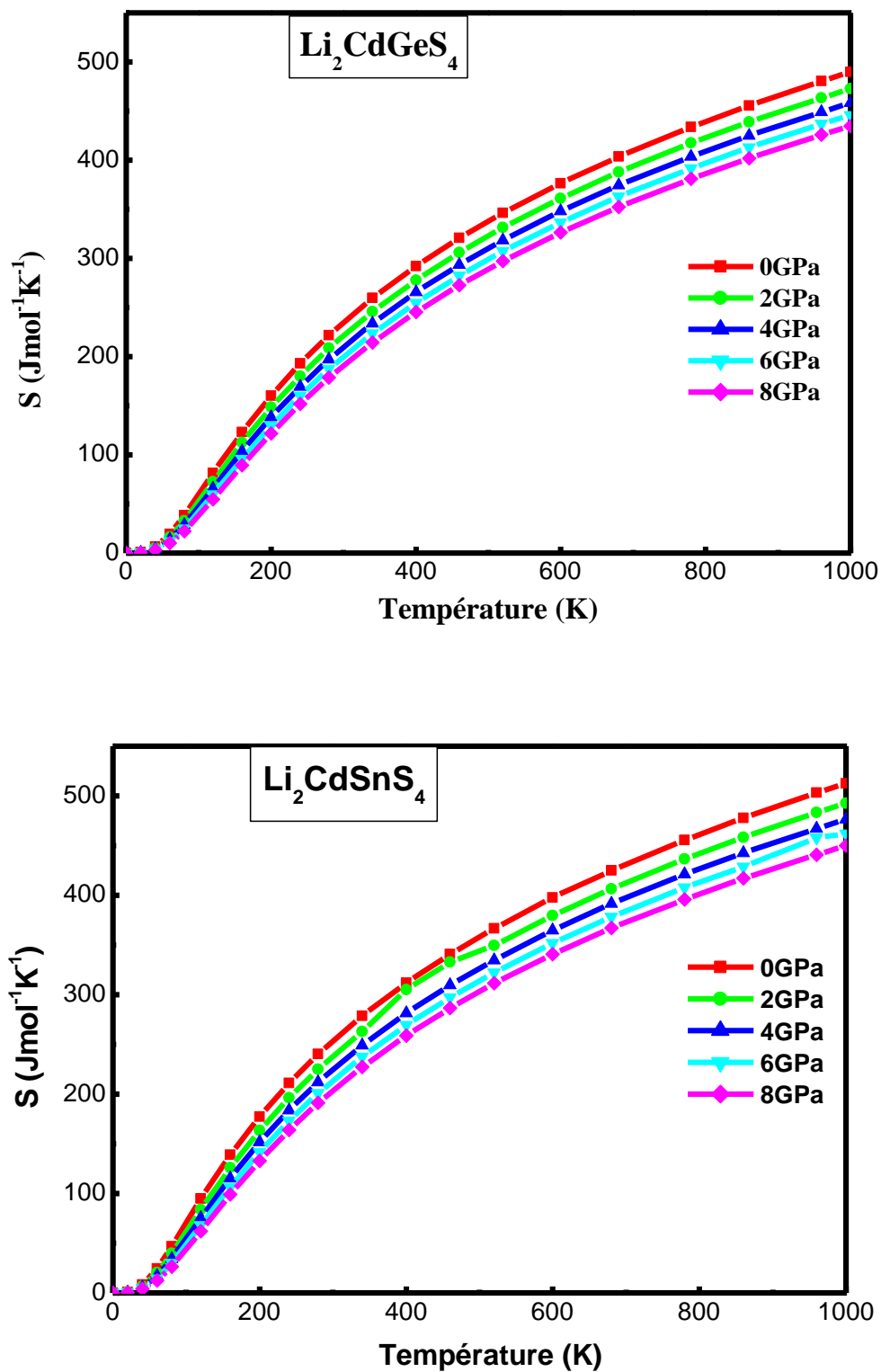


Figure. III. 30: Variation de l'entropie S des composés $\text{Li}_2\text{CdGeS}_4$ et $\text{Li}_2\text{CdSnS}_4$ en fonction de la température à différentes pressions.

Tableau. III. 11: Sélection des propriétés thermiques à 0K et 300K : coefficient de dilatation thermique volumique (α , 10^{-5} K^{-1}) ; constante de la capacités calorifique (C_v et C_p en J/mol K) ; module de compressibilité isotherme et adiabatique (B et B_s en GPa) ; la température de Debye (Θ_D en K) ; le coefficient de Grünstein (γ) et l'entropie (S J/molK).

Composés	T	α	C_v	C_p	B	B_s	Θ_D	γ	S
Li₂CdGeS₄	0	0	0	0	52.90	52.90	365.0	1.98	0
	300	6.83	185.66	193.20	50.02	52.05	363.1	1.9	235.09
Li₂CdSnS₄	0	0	0	0	48.43	48.43	338.5	2.07	0
	300	7.37	188.09	196.74	45.43	47.52	328.28	2.07	253.93

Références

- [1] P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. **136** (1964) 864.
- [2] W. Kohn and L. J. Sham, Phys. Rev. A **140** (1965) 1133.
- [3] 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. Universitat, Wien, Austria (ISBN 3-9501031-1-1-2) 2001.
- [4] J. P. Perdew, S. Burke and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. **77** (1996) 3865.
- [5] L. Hedin and B. I. Lundqvist, J. Phys. C **4** 2064 (1971).
- [6] E. Engel and S. H. Vosko, Phys. Rev. B. **47** (1993) 13164.
- [7] F. Tran, P. Blaha and K. Schwarz, J. Phys. Condens. Matter **19** (2007) 196208.
- [8] F. D. Murnaghan, Proc. Nat. Acad. Sci. USA **30** (1944) 244.
- [9] Y. Li, W. Fan, H. Sun, X. Cheng, P. Li and X. Zhao, J. Phys. Condens. Matter. **23** (2011) 225401. Mater. Trans.
- [10] J. W. Lekse, M. A. Moreau, K. L. McNerny, J. Yeon, P. S. Halasyamani and J. A. Aitken, Inorg. Chem. **48** (2009) 7516.
- [11] X. Li, W. Peng and H. Fu, J. Alloy compd. **581** (2013) 867.
- [12] W. Peng, X. Li and J. Du, Mater. Trans. **54** (2013) 2167.
- [13] L. Pauling, J. Am. Chem. Soc. **51**(1929) 1010.
- [14] T. Bernert and A. Pfitzner, Z. Anorg. Allg. Chem. **632** (2006) 1213.
- [15] T. Bernert and A. Pfitzner, Z. Kristallogr. **220** (2005) 968.
- [16] M. S. Devi and K. Vidyasagar, J. Chem. Soc., Dalton Trans. **9** (2002) 2092.
- [17] C. D. Brunetta, J. A. Brant, K. A. Rosmus, K. M. Henline, E. Kare, J. H. MacNeil and J.A. Aitken, J. Alloy compd. **574** (2013) 495.
- [18] O. V. Parasyuka, Y. E. Romanyuka and I. D. Olekseyuk, J. Cryst. Growth. **275** (2005) 159.
- [19] F. Tran and P. Blaha, Phys. Rev. Lett. **102** (2009) 22640.
- [20] D. Koller, F. Tran and P. Blaha, Phys. Rev. B **83** (2011) 195134.

-
- [21] G. E. Davidyuk, O. V. Parasyuk, S. A. Semenyuk and Y. E. Romanyuk, *Inorg. Mater.* **39** (2003) 919.
- [22] T. Ichikawa, T. Maeda, H. Matsushita and A. Katsui, *J. Adv. Sci.* **12** (2000) 99.
- [23] Q. J. Liu, Z. T. Liu, L. P. Feng and H. Tian, *Solid State Sci.* **12** (2010) 1748.
- [24] R. Saniz, L. H. Ye, T. Shishidou and A. J. Freeman, *Phys. Rev. B* (2006) 74.
- [25] B. Holm, R. Ahuja, Y. Yourdshahyan, B. Johansson and B. I. Lundqvist, *Phys. Rev. B* **59** (1999) 12777.
- [26] F. Wooten, Academic press New York and London (1972).
- [27] D. R. Penn, *Phys. Rev* **128** (1962) 2093.
- [28] M. A. Blanco, E. Francisco, E and Luaña. V. *Comput. Phys. Commun.* 158, (2004) 57.
- [29] A. Otero-de-la-Roza, D. Abbasi-Pérez and V. Luaña, *Comput. Phys. Commun.* **182** (2011) 2232.
- [30] A. Otero-de-la-Roza, and V. Luaña, *Comput. Phys. Commun.* **182** (2011) 1708.
- [31] A. Maradudin, E.W. Montroll, G. H. Weiss and I. P. Ipatova, *Theory of Lattice Dynamics in the Harmonic Approximation*, Academic Press, (1971).
- [32] L. A. Girifalco, *Statistical mechanics of solids*. Oxford University Press, (2000).
- [33] J. R. Christman, *Fundamentals of Solid State Physics* (New York: Wiley), (1988).
- [34] P. Ravindran, L. Fast, P. A. Korzhavyl, B. Johansson, J. Wills and O. Eriksson, *J. Appl. Phys.* **8** (1998) 84.
- [35] P. Debye. *Ann. Phys*, **39** (1912) 789.
- [36] A. T. Petit and P. L. Dulong, *Ann. Chim. Phys.* **10** (1819) 395.

Conclusion générale

Conclusion générale

Dans la présente thèse, nous avons présenté une étude ab-initio des propriétés structurales, électroniques optiques et thermodynamiques des semi-conducteurs $\text{Li}_2\text{CdGeS}_4$ et $\text{Li}_2\text{CdSnS}_4$, qui se cristallisent dans une structure orthorhombique ($\text{Pmn}2_1$) par la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées à potentiel total (FP-LAPW) implémentées dans le code Wien2k. Les propriétés thermodynamiques des composés (DLS) étudiés ont été calculées dans le cadre de l'approximation quasi-harmonique de Debye via le programme GIBBS2.

Les diverses propriétés étudiées ont été calculées dans le cadre des deux approximations pour l'énergie d'échange-corrélation GGA- PBE et LDA. Les résultats de notre étude peuvent être résumés comme suit:

Dans la première partie consacrée aux propriétés structurales de l'état fondamental telles que les volumes d'équilibre, le module de compressibilité B et sa première dérivée B' obtenues dans notre étude concordent avec les données expérimentales et théoriques disponibles.

La structure des deux composés quaternaires $\text{Li}_2\text{CdGeS}_4$ et $\text{Li}_2\text{CdSnS}_4$ (DLS) est orthorhombique définie par le groupe d'espace $\text{Pmn}2_1$ ($N^\circ 31$) dérivée de la structure hexagonale type diamant avec les tétraèdres cationiques pointant dans la même direction selon l'axe c . Les angles et les longueurs de liaison ont été calculés. Il est à noter que le remplacement de Ge par Sn mène à des liaisons plus longues.

Pour le calcul des propriétés électroniques en plus de l'approximation PBE-GGA et LDA l'approche EV-GGA et mBJ ont été utilisées pour obtenir une meilleure précision dans le calcul des gaps et des valeurs qui puissent concorder avec celles de l'expérience.

Le calcul de la structure de bande électronique des composés $\text{Li}_2\text{CdGeS}_4$ et $\text{Li}_2\text{CdSnS}_4$ montrent un gap énergétique direct de 2.79 eV et 3.02 eV, ce qui suggère que ces composés sont appropriés pour des applications dans des dispositifs optoélectroniques.

Parmi les grandeurs déterminées figurent la densité d'états totale et partielle des composés $\text{Li}_2\text{CdGeS}_4$ et $\text{Li}_2\text{CdSnS}_4$. Ces courbes ont donné une explication détaillée de la contribution des différentes orbitales dans la structure de bande et la liaison chimique.

Le calcul de la cartographie de la densité de charge électronique a montré une délocalisation des électrons entre les sites S et les sites Cd, Ge et Sn. Par conséquent, on a

conclu que le comportement de la liaison de $\text{Li}_2\text{GeCdS}_4$ et $\text{Li}_2\text{CdSnS}_4$ est une coexistence de nature ionique et covalente.

Pour les propriétés optiques nous avons fait des études pour certaines constantes optiques, telles que la fonction diélectrique complexe, l'indice de réfraction, le coefficient d'extinction, le coefficient d'absorption et la réflectivité et qui montrent des anisotropies optiques significatives dans les directions de polarisation (100), (010) et (001). L'analyse de la partie imaginaire $\epsilon_2(\omega)$ confirme l'existence d'un gap d'énergie entre le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction. Il est à noter que la constante diélectrique statique $\epsilon_1(0)$ et l'indice de réfraction statique $n(0)$ diminuent lorsque Ge est remplacé par Sn.

Enfin, en employant le modèle quasi-harmonique de Debye, nous avons exploré les propriétés thermodynamiques de $\text{Li}_2\text{GeCdS}_4$ et $\text{Li}_2\text{CdSnS}_4$ sous l'effet de la température entre 0 et 1000 K et de la pression entre 0 et 8 GPa. Les résultats de nos calculs ont montré un comportement similaire pour les deux composés étudiés. La dépendance de la température de Debye, du module compressibilité, de l'entropie et de la capacité calorifique (C_v et C_p) avec la pression et la température dans toute la plage de pression et des températures est discutée. Les résultats de nos calculs ont montré un comportement similaire pour les deux composés étudiés.

Abstract

We have performed a theoretical study using the full potential linearized augmented plane wave approach (FP-LAPW) based on the density functional theory (DFT) to determine the structural, electronic, optical and thermal properties of $\text{Li}_2\text{CdGeS}_4$ and $\text{Li}_2\text{CdSnS}_4$ compounds.

The structural properties such as the equilibrium lattice constant, bulk modulus and pressure derivative of the bulk modulus are in good agreement with the theoretical results available. We also confirmed that both $\text{Li}_2\text{CdGeS}_4$ and $\text{Li}_2\text{CdSnS}_4$ are Diamond-like semiconductors of the wurtz-stannite and all ions are tetrahedrally coordinated.

The electronic structures have been calculated to understand the bonding mechanism in quaternary Li-containing chalcogenide Diamond-Like Semiconductors. Our results show that $\text{Li}_2\text{CdGeS}_4$ and $\text{Li}_2\text{CdSnS}_4$ are semiconductors with direct band gap of 2.79 and 3.02 eV and exhibiting mixed ionic-covalent bonding. It is also noted that replacing Ge by Sn leads to a decrease in the band. Optical properties, including the dielectric function, reflectivity, and absorption coefficient, each as a function of photon energy are calculated and show an optical anisotropy for $\text{Li}_2\text{CdGeS}_4$ and $\text{Li}_2\text{CdSnS}_4$. The static dielectric constant $\epsilon_1(0)$ and static refractive index $n(0)$ decrease when Ge is replaced by Sn.

Finally, the effect of temperature and pressure on the volume, bulk modulus, thermal expansion and heat capacities are discussed. The principal aspect from the obtained results is the close similarity of both compounds.

Résumé

Nous avons effectué une étude théorique en utilisant la méthode des ondes planes linéaire augmentées et linéarisées (FP-LAPW) basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) pour déterminer les propriétés structurales, électroniques, optiques et thermiques des composés $\text{Li}_2\text{CdGeS}_4$ et $\text{Li}_2\text{CdSnS}_4$.

Les propriétés structurales telles que le paramètre de maille, module de compressibilité et sa dérivée sont en bon accord avec les résultats théoriques disponibles. Nous avons aussi confirmé que les deux $\text{Li}_2\text{CdGeS}_4$ et $\text{Li}_2\text{CdSnS}_4$ sont des semi-conducteurs type diamant de type wurtz-stannite et tous les ions sont en coordination tétraédrique.

Les structures électroniques ont été calculées pour comprendre le mécanisme de liaison dans les chalcogénures quaternaires semi-conducteurs type diamant contenant le lithium. Nos

résultats montrent que $\text{Li}_2\text{CdGeS}_4$ et $\text{Li}_2\text{CdSnS}_4$ sont des semi-conducteurs avec un gap énergétique direct de 2,79 et 3.02 eV et présentant une liaison ionique-covalente mixte. Il est également noté que le remplacement de Ge par Sn entraîne une diminution de la bande. Les propriétés optiques, y compris la fonction diélectrique, la réflectivité et le coefficient d'absorption, calculées chacune en fonction de l'énergie des photons, montrent une anisotropie optique pour $\text{Li}_2\text{CdGeS}_4$ et $\text{Li}_2\text{CdSnS}_4$. La constante diélectrique statique $\epsilon_1(0)$ et l'indice de réfraction statique $n(0)$ diminuent lorsque Ge est remplacé par Sn.

Enfin, l'effet de la température et de la pression sur le volume, le module de compressibilité, la dilatation thermique et les capacités thermiques sont discutés. L'aspect principal des résultats obtenus est la similitude étroite des deux composés.

الملخص

قمنا بدراسة نظرية باستخدام طريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطيا (FP-LAPW) و التي تعتمد على نظرية الكثافة الدالية (DFT) لحساب الخصائص البنيوية، الإلكترونية، الضوئية و الحرارية للمركبات $\text{Li}_2\text{CdGeS}_4$ و $\text{Li}_2\text{CdSnS}_4$.

الخصائص البنيوية مثل ثابت الشبكة، معامل الانضغاطية و مشتقه اثبتت مقاربتها مع النتائج النظرية المتوفرة. كما تم تأكيد ان بنية المركبات $\text{Li}_2\text{CdSnS}_4$ و $\text{Li}_2\text{CdGeS}_4$ مثل الماس (diamant) و كل الشوارد هي رباعية التنسيق.

من اجل فهم كيفية الروابط الكيميائية في المركبات أشباه الموصلات الرباعية المحتواة على عنصر (Li) قمنا بدراسة البنية الإلكترونية و بينت النتائج أن المركبات هي اشباه نواقل ذات فجوة طاقة 2.79 eV و 3.02 eV و أن الروابط الكيميائية تساهمية أيونية. كما يلاحظ أيضا أن استبدال عنصر (Ge) ب (Sn) يؤدي إلى تقلص فجوة الطاقة.

بالنسبة لدراسة الخصائص الضوئية، بما في ذلك ثابت العزل، الإنعكاسية معامل الإمتصاص ، بينت تباين ضوئ للمركبين $\text{Li}_2\text{CdSnS}_4$ و $\text{Li}_2\text{CdGeS}_4$. أما كل من ثابت العزل الكهربائي $\epsilon_1(0)$ و قرينة الانكسار $n(0)$ ينخفض عندما يتم استبدال عنصر (Ge) ب (Sn).

أخيرا، ناقشنا تأثير درجة الحرارة والضغط على الحجم، ومعامل الانضغاطية ، التمدد الحراري والسعة الحرارية. الجانب الرئيسي من النتائج هو تشابه وثيق بين المركبين.

Investigation of electronic structure and thermodynamic properties of quaternary Li-containing chalcogenide diamond-like semiconductors

This content has been downloaded from IOPscience. Please scroll down to see the full text.

2016 Semicond. Sci. Technol. 31 125015

(<http://iopscience.iop.org/0268-1242/31/12/125015>)

View [the table of contents for this issue](#), or go to the [journal homepage](#) for more

Download details:

This content was downloaded by: gpe1

IP Address: 89.202.245.164

This content was downloaded on 15/11/2016 at 16:14

Please note that [terms and conditions apply](#).

Investigation of electronic structure and thermodynamic properties of quaternary Li-containing chalcogenide diamond-like semiconductors

K Berarma¹, Z Charifi², F Soyalp³, H Baaziz², G Uğur⁴ and Ş Uğur⁴

¹ Department of chemistry, Faculty of Science, University of M'sila, 28000 M'sila, Algeria

² Department of Physics, Faculty of Science, University of M'sila, 28000 M'sila, Algeria

³ Yüzüncü Yıl University, Faculty of Education, Department of Physics, Van 65080, Turkey

⁴ Department of Physics, Faculty of Science, Gazi University 06500 Ankara, Turkey

E-mail: charifzoulikha@gmail.com

Received 25 April 2016, revised 18 September 2016

Accepted for publication 4 October 2016

Published 11 November 2016



CrossMark

Abstract

Using first-principles calculations based on density functional theory, the structural, electronic and thermodynamic properties of $\text{Li}_2\text{CdGeS}_4$ and $\text{Li}_2\text{CdSnS}_4$ compounds are investigated. We confirmed that both $\text{Li}_2\text{CdGeS}_4$ and $\text{Li}_2\text{CdSnS}_4$ are diamond-like semiconductors of the wurtzite structure type based on that of diamond in terms of tetrahedra volume. All the tetrahedra are almost regular with major distortion from the ideal occurring in the LiS_4 tetrahedron, with values for S-Li-S ranging from 105.69° to 112.84° in the $\text{Li}_2\text{CdGeS}_4$ compound. Furthermore, the Cd-S bond possesses a stronger covalent bonding strength than the Li/Ge-S bonds. In addition, the inter-distances in $\text{Li}_2\text{CdSnS}_4$ show a larger spread than the distances in the $\text{Li}_2\text{CdGeS}_4$ compound. The electronic structures have been calculated to understand the bonding mechanism in quaternary Li-containing chalcogenide diamond-like semiconductors. Our results show that $\text{Li}_2\text{CdGeS}_4$ and $\text{Li}_2\text{CdSnS}_4$ are semiconductors with a direct band gap of 2.79 and 2.42 eV and exhibit mixed ionic-covalent bonding. It is also noted that replacing Ge by Sn leads to a decrease in the band gap; this behavior is explained in terms of bond lengths and electronegativity differences between atoms. Optical properties, including the dielectric function, reflectivity, and absorption coefficient, each as a function of photon energy are calculated and show an optical anisotropy for $\text{Li}_2\text{CdGeS}_4$ and $\text{Li}_2\text{CdSnS}_4$. The static dielectric constant $\epsilon_1(0)$ and static refractive index $n(0)$ decrease when Ge is replaced by Sn. The influence of pressures and temperatures on the thermodynamic properties like the specific heat at constant volume C_v , and at constant pressure C_p , the Debye temperature Θ_D , the entropy S and the Grüneisen parameter γ have been predicted at enlarged pressure and temperature ranges. The principal aspect from the obtained results is the close similarity of both compounds.

Keywords: semiconductors, *ab initio* calculations, crystal structure, electronic structure, thermodynamic properties, dielectric function

(Some figures may appear in colour only in the online journal)

1. Introduction

Materials known as diamond-like semiconductors (DLSs) are one class of semiconductors that have received increased

attention for their promising physical properties. These compounds are attractive materials in the areas of lithium ionic conductors [1], solar cells absorbers [2–6], optoelectrics and second harmonic generation response (SHG) [7–9],

thermoelectric conversion [8–13], spintronics [14] and light emitting diodes [15]. Recently, many studies have been conducted on binary and ternary DLSs; some of the more well-known ternary DLSs are CuInSe₂, CuGaSe₂, CuInS₂, and CuGaS₂ crystals. Solid solutions of these compounds are among the best-known photovoltaic materials, however, associated quaternary DLSs have not attracted as much interest most likely due to the difficulty involved in the synthesis of these compounds. Quaternary DLSs should have almost identical properties and the possibility of physical property adjustment has to be increased as the degree of cationic substitution increases.

Previous studies have been done on copper-containing quaternary DLSs compounds such as Cu₂FeSnS₄, Cu₂CdGeS₄ and Cu₂II-IV-S₄ (Se₄) (II=Fe, Co, Mn, Ni, Zn, Hg, Cd, and IV=Sn, Ge, Si) [16–22]. Most of this early research focused on synthesis and structural characterization. Magnetic measurements of Cu₂MnSnS₄ and new Ag-containing compounds, such as Ag₂CdSnS₄ and Ag₂CdGeS₄ [13–16] have been reported. According to optical measurements, Li₂CdGeS₄ has a direct band gap of 3.15 eV. The electronic structure calculations confirm the existence of this direct gap. The impact of two-photon absorption on second harmonic generation (SHG) in Li₂CdGeS₄ was studied under a typical picosecond excitation (1064 nm). These studies indicate that Li₂CdGeS₄ greatly surpasses the standard AgGaSe₂ from the perspective of the IR-generation efficiency in a conventional difference frequency generation scheme [3]. It is found that the replacement of silver or copper with lithium in DLSs having the chemical formula I₂-II-IV-VI₄ broadens the band gap in these compounds, increasing their potential in SHG applications due to the possibility of increased laser damage thresholds [23].

Li *et al* investigated the elastic and thermal properties of Li₂CdGeS₄ material under pressure. It is reported that Li₂CdGeS₄ is a direct ductile semiconductor with an energy gap (Γ - Γ) of about 2.42 eV. The latter transforms to the indirect energy gap (along Γ -X point) at about 4 GPa [24]. The synthesis and characterization of Li₂CdSnS₄, Na₂CdSnS₄ and Na₆CdSn₄S₁₂ compounds [25] and their crystal structures have been identified by single crystal x-ray diffraction investigations. The semiconductors Li₂CdGeS₄ and Li₂CdSnS₄ were synthesized by Lekse *et al* and their band gaps were measured experimentally to be 3.10 and 3.26 eV for Li₂CdGeS₄ and Li₂CdSnS₄, respectively [26]. Due to the cation ordering, different phases of Ag₂CdGeS₄ have been synthesized for the quaternary alloy Ag₂CdGeS₄ with two-group symmetry; two type in Pna2₁, the other in Pmn2₁. A study by Lei Wei *et al* shows that the cation arrangement affects their lattice dynamic and electronic properties like bonding strength, band structure as well as their infrared spectrum [27]. The compound Ag₂CdSnS₄ was also confirmed experimentally to exist in the orthorhombic phase (space group Cmc2₁) by Parasyuk *et al* [28]. The value of the energy gap has been estimated to be 2.05 eV at 290 K from the analysis of light absorption spectra, and the temperature dependences of the specific conductivity of Cu₂CdGeS₄ single crystals have been investigated [29].

The quaternary diamond-like semiconductor Ag₂ZnSiS₄ has been synthesized in the monoclinic phase. Electronic band structure calculations reported by Brunetta *et al* show that the compound is a semiconductor with a direct energy gap of 1.88 eV, which is suitable for applications in optoelectronic devices [30]. The phase diagram of the CuGeSe-ZnSe system was investigated by Parasyuk *et al* where the stannite phase of the CuZnGeSe material was confirmed by x-ray powder diffraction [22].

A search for new material is still necessary to find second harmonic generation response compounds and high lithium ionic conducting crystalline compounds. Just a few materials have been investigated previously in solids containing S and Li such as Li₂CdGeS₄ [3, 24, 26] and Li₂CdSnS₄; Na₂CdSnS₄ and Na₆CdSn₄S₁₂ [26, 27] were reported to have a large band gap. The ionic conductivity in Li₂ZnGeS₄ [1] was studied and the band gap energy measurements in Li₂CdSnS₄ [25] were done.

Quaternary diamond-like semiconductors Li₂CdGeS₄ and Li₂CdSnS₄ have been found to have a wide band gap, which causes them to have a high laser damage threshold [26, 31]. In these materials, the orientation of the tetrahedral building blocks causes these materials to have a non-centrosymmetric structure, resulting in the loss of inversion symmetry which in turn gives a non-zero second harmonic generation (SHG). The presence of polarizable M-S bonds in these materials results in a strong SHG. Therefore, having a high laser damage threshold and strong SHG makes these materials promising candidates for nonlinear applications in the IR region [26, 31]. It has been found that Li₂CdGeS₄ exhibits higher SHG than that of Li₂CdSnS₄.

Despite the few studies on the structural and electronic properties of these compounds at ambient and high pressure conditions, the thermodynamical properties at finite temperature are quite poorly known. In order to gain a better understanding of the physical properties of Li-containing DLSs compounds, in this study, we report the crystal structure, electronic band structure and density of states (DOS), optical properties of Li₂CdGeS₄ and Li₂CdSnS₄ DLSs, as well as the thermodynamic properties.

In section 2, we give a brief description of the theoretical computational methods. The results discussed in this paper are obtained using density-functional theory (DFT) and are presented in sections 3.1, 3.2, 3.3 and 3.4 respectively. Our ground-state, zero-temperature results for Li₂CdGeS₄ and Li₂CdSnS₄ are displayed in section 3, the crystal structure of Li₂CdGeS₄, Li₂CdSnS₄ compounds and their bonds are described in section 3.1, the electronic properties in terms of band structures, density of states in section 3.2. The optical properties in section 3.3. The lattice thermal properties, such as entropy S , thermal expansion α and specific heat at constant volume and pressure C_v ; C_p as obtained from the non-equilibrium Gibbs energy are presented in section 3.4 and finally, section 4 summarizes our results.

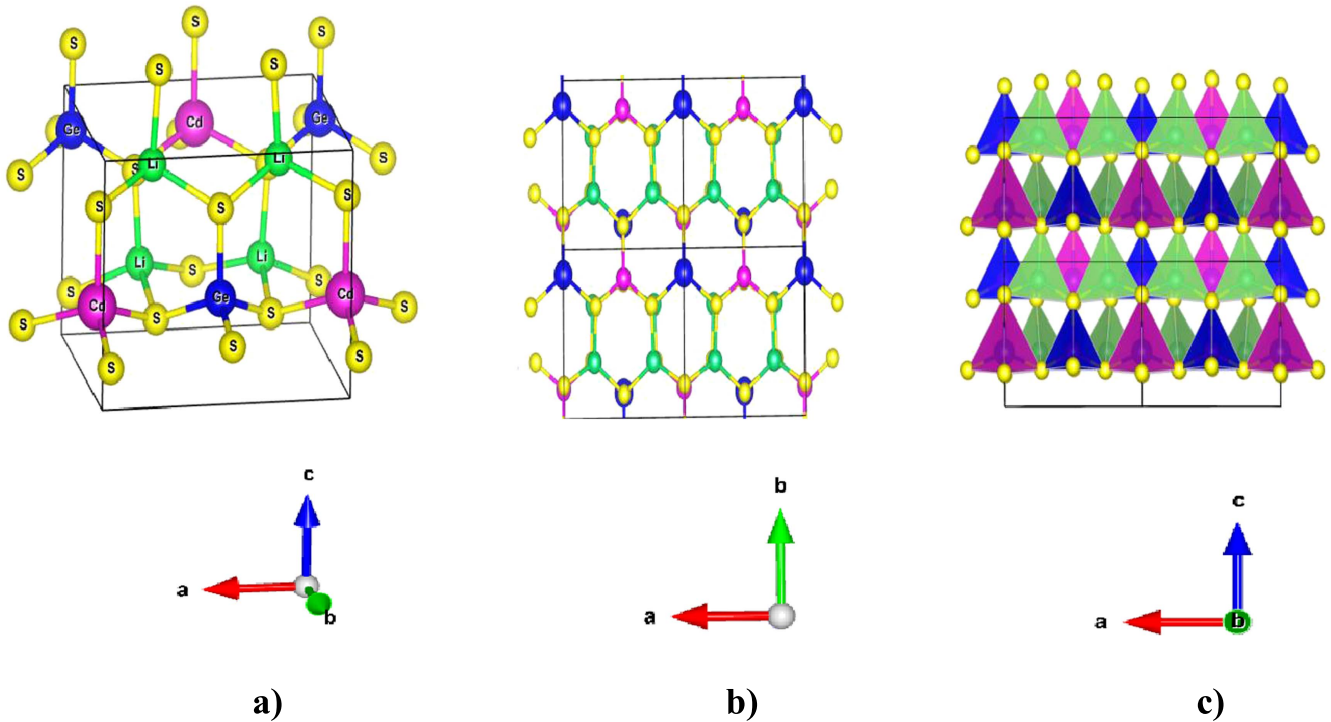


Figure 1. (a) Crystal structure of $\text{Li}_2\text{CdGeS}_4$ compound, (b) unit cell diagram of $\text{Li}_2\text{CdGeS}_4$ viewed along the c -axis. (c) Polyhedral view of $\text{Li}_2\text{CdGeS}_4$ extended to show long range cation ordering (green: Li, purple: Cd, blue: Ge/Sn; yellow: S).

2. Computational details and crystal structure of materials

The tetrahedral bonded $\text{I}_2\text{-II-IV-VI}_4$ compounds crystallize in non-central-symmetric phases are of benefit for non-linear optics (NLO). Famous quaternary DLSs usually crystallize in one of three space groups: $I-42m$, $Pmn2_1$, or $Pna2_1$, with stannite and wurtz-stannite phase types. The $I-42m$ structure can be obtained from that of cubic diamond while $Pmn2_1$ and $Pna2_1$ are superstructures of hexagonal diamond.

$\text{Li}_2\text{CdGeS}_4$ and $\text{Li}_2\text{CdSnS}_4$ compounds crystallize in the wurtz-stannite phase (the orthorhombic space group $Pmn2_1$) a non-central-symmetric structures [17], like that of $\text{Cu}_2\text{CdSiS}_4$ [32] as shown in figure 1(a). The primitive unit cells of $\text{Li}_2\text{CdGeS}_4$ and $\text{Li}_2\text{CdSnS}_4$ contain 16 atoms, 2 formulas units per cell. For Li^{1+} ions there is only one unique site and they are aligned in rows down the c -axis. Each sulfur anion is tetrahedrally coordinated by two Li cations, one Ge (Sn) cation, and one Cd cation, forming a three-dimensional honeycomb structure. When viewed along the c axis, the atoms are aligned in rows in which each cation alternates with the sulfur anions. A projection of the crystal structure is shown in (figure1(b)).

The calculations were carried out using a linearized augmented plane wave full potential scheme (FP-LAPW) within the density-functional theory (DFT) as implemented in the Wien2k package [33]. The exchange–correlation potential was treated within local density approximation (LDA) [34] and generalized gradient approximation (GGA) by Perdew parametrised by Burke and Ernzerhof (PBE) [35]. Furthermore, for the electronic and optical properties we also used

the Engel–Vosko (EV–GGA) approach [36] which serves for optimization of the corresponding potential for electronic band structure calculations.

Basis functions, electron density and potential were expanded in spherical harmonics through $l_{\text{max}} = 10$ within non overlapping muffin-tin spheres, and plane waves in the interstitial region. In order to achieve energy eigenvalues convergence, the wavefunctions in interstitial region were expanded in plane waves with a cutoff of $K_{\text{max}} = 8.5/R_{\text{MT}}$ where R_{MT} denotes the smallest atomic sphere radius and K_{max} gives the magnitude of the largest K vector in the plane-wave expansion. The R_{MT} are taken to be 2, 2.1, 2.3, 2.3 and 1.6 atomic units (a.u) for Li, Cd, Ge, Sn and S respectively. Brillouin-zone (BZ) integrations within the self-consistency cycles were performed via a tetrahedron method [37], using for $\text{Li}_2\text{CdGeS}_4$ and $\text{Li}_2\text{CdSnS}_4$ 48 k points in the IBZ. When the energy difference was less than 0.1 mRy, convergence was assumed. For the calculation of the optical properties, a dense mesh of uniformly distributed k points is required. Hence, the Brillouin zone integration was performed using 720 k points in the IBZ.

The imaginary part ' $\epsilon_2(\omega)$ ' of the dielectric function can be obtained from the momentum matrix elements between the occupied and unoccupied wavefunctions and is given by [38, 39]:

$$\epsilon_2(\omega) = \frac{2e^2\pi}{\Omega\epsilon_0} \sum_{k,V,C} |\langle \Psi_k^c | \hat{u} \times r | \Psi_k^V \rangle|^2 \delta(E_k^c - E_k^V - E) \quad (1)$$

Where Ω is the unit-cell volume, and Ψ_k^c and Ψ_k^V are the conduction band and valence band wave functions at k , respectively. The real part of the dielectric function follows

from the Kramer–Kronig relationship [40]. Furthermore, all the other optical constants of energy dependence, those of refractive index, extinction coefficient, absorption spectrum, reflectivity, and energy loss spectrum can be derived from $\varepsilon_1(\omega)$ and $\varepsilon_2(\omega)$ [41].

$$R(\omega) = \frac{n + iK - 1}{n + iK + 1} \quad (2)$$

$$I(\omega) = \sqrt{2}\omega[\sqrt{\varepsilon_1(\omega)^2 + \varepsilon_2(\omega)^2} - \varepsilon_1(\omega)]^{1/2} \quad (3)$$

$$K(\omega) = I(\omega)/2\omega \quad (4)$$

$$n(\omega) = (1/\sqrt{2})[\sqrt{\varepsilon_1(\omega)^2 + \varepsilon_2(\omega)^2} + \varepsilon_1(\omega)]^{1/2} \quad (5)$$

The thermodynamic properties are the basis of solid state science and industrial applications since they can extend our knowledge of the specific behavior of materials under high pressure and high temperature environments. In order to calculate high- T properties, we have employed a quasi-harmonic GIBBS2 code. In this approximation, the non-equilibrium Gibbs energy, given by [42, 43]:

$$G^*(x, V; p, T) = E_{\text{sta}}(x, V) + pV + F_{\text{vib}}^*(x, V; T) + F_{\text{el}}^*(x, V; T) \quad (6)$$

Where E_{sta} is the static energy (obtained directly from the *ab initio* calculation) and F_{vib}^* is the non-equilibrium vibrational Helmholtz free energy. The crystal structure is completely determined by the volume V , and a number of coordinates, including atomic positions and cell parameters, which we label collectively as x . The electronic free energy is described by F_{el}^* .

At a given pressure (p) and temperature (T), the equilibrium geometry is achieved by minimizing G^* with respect to the remaining variables:

$$G^*(p, T) = \min_{x, V} G^*(x, V; p, T) \quad (7)$$

The minimization of the non-equilibrium Gibbs energy, respect to volume yields the mechanical equilibrium condition:

$$\frac{\partial G^*}{\partial V} = 0 = -p_{\text{sta}} + p - p_{\text{th}} \quad (8)$$

where $p_{\text{sta}} = dE_{\text{sta}}/dV$ is the static pressure, $p_{\text{th}} = \partial F_{\text{vib}}^*/\partial V$ the thermal pressure and p is the applied external pressure.

In the quasi-harmonic approximation, the non-equilibrium vibrational Helmholtz free energy is expressed by:

$$F_{\text{vib}}^* = \int_0^\infty \left[\frac{\omega}{2} + k_B T \ln(1 - e^{-\omega/k_B T}) \right] g(\omega) d\omega \quad (9)$$

$$F^*(x, V; T) = E_{\text{sta}}(x, V) + F_{\text{vib}}^*(x, V; T) \quad (10)$$

Where $g(\omega)$ is the phonon density of states (phDOS) and ω is the vibrational frequencies. The phonon density of states approximated by the Debye model is built by treating all phonons as stationary waves in an unstructured solid, and reads:

$$g_{\text{Debye}}(\omega) = \begin{cases} \frac{9n\omega^2}{\omega_D^3} & \text{if } \omega < \omega_D \\ 0 & \text{if } \omega \geq \omega_D \end{cases} \quad (11)$$

Where ω_D is the Debye frequency, directly related to the Debye temperature:

$$\Theta_D = \frac{\omega_D}{k_B} = \frac{1}{k_B} \left(\frac{6\pi^2 n}{V} \right)^{1/3} \nu_0 \quad (12)$$

In the quasi-harmonic Debye model, Θ_D is a function of volume, and the Grüneisen ratio is:

$$\gamma = -\frac{\partial \ln \Theta_D}{\partial \ln V} \quad (13)$$

Inserting g_{Debye} into the quasi-harmonic formulas leads to the following thermodynamic properties (the Helmholtz free energy (F), equilibrium entropy (S), constant-volume heat capacity (C_v) and the thermal expansion coefficient α :

$$F = E_{\text{sta}} + \frac{9}{8}nk_B\Theta_D + 3nk_B T \ln(1 - e^{-\Theta_D/T}) - nk_B T D(\Theta_D/T) \quad (14)$$

$$S = -3nk_B \ln(1 - e^{-\Theta_D/T}) + 4nk_B D(\Theta_D/T) \quad (15)$$

$$C_v = 12nk_B D(\Theta_D/T) - \frac{9nk_B\Theta_D/T}{e^{\Theta_D/T} - 1} \quad (16)$$

$$\alpha = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = \frac{\gamma C_v}{VB_T} \quad (17)$$

Where n is the number of atoms per primitive cell, and D represents the Debye integral:

$$D(x) = \frac{3}{x^3} \int_0^x \frac{y^3 e^{-y}}{1 - e^{-y}} dy \quad (18)$$

3. Results and discussion

3.1. Determination of the structural and bonding properties

Recently quaternary DLSs show an amplified interest, owing to their technologically useful properties and increased compositional flexibility. The general formula used to represent them is $A^I B^II C^IV X_4$, where the Roman numeral corresponds to the number of valence electrons and the subscript indicates the number of that particular ion in the formula unit.

The total energy of the crystal structures is minimised by varying the volume and relaxing the ionic positions, an equilibrium structure can be reached. The resulting ionic positions, lattice parameters, bulk modulus of LDA as well as data of GGA approximation are presented in table 1 and table 2, and the experimental [26], and theoretical data [23, 24, 44] are also included for comparison. The lattice parameters are in good accordance with those given in [23, 26]. $\text{Li}_2\text{CdGeS}_4$ and $\text{Li}_2\text{CdSnS}_4$ crystallize in the orthorhombic structure, and $\text{Li}_2\text{CdGeS}_4$ compound is predicted to be stable until 8.6 GPa [44]. The magnitude of the bulk modulus B of $\text{Li}_2\text{CdGeS}_4$ and $\text{Li}_2\text{CdSnS}_4$ quaternary alloys classifies them as easily compressible materials. The

Table 1. Calculated atom positions of $\text{Li}_2\text{CdGeS}_4$ and $\text{Li}_2\text{CdSnS}_4$ compounds with GGA and LDA approximations.

Compounds	Atoms	N^a	GGA			LDA		
			x	y	z	x	y	z
$\text{Li}_2\text{CdGeS}_4$	Li	4(b)	0.7545	0.6701	0.8754	0.7542	0.6695	0.8759
	Cd	2(a)	0	0.8515	0.3719	0	0.8523	0.3718
	Ge	2(a)	0.5	0.8254	0.3749	0.5	0.8278	0.3749
	S1	4(b)	0.7311	0.6637	0.2515	0.7318	0.6680	0.2544
	S2	2(a)	0	0.8614	0.7735	0	0.8619	0.7683
$\text{Li}_2\text{CdSnS}_4$	S3	2(a)	0.5	0.8041	0.7265	0.5	0.8091	0.7251
	Li	4(b)	0.7518	0.6695	0.8743	0.7514	0.6697	0.8743
	Cd	2(a)	0	0.8443	0.3734	0	0.8461	0.3741
	Sn	2(a)	0.5	0.8313	0.3751	0.5	0.8348	0.3754

N^a Number of positions and Wyckoff notation.

soft character of these materials arises from the ionic bonding between Li and S.

The diamond-like structure of $\text{Li}_2\text{CdGeS}_4$, $\text{Li}_2\text{CdSnS}_4$ is an asymmetric unit and it is corner-connected by three types of tetrahedra, LiS_4 , CdS_4 and GeS_4 (SnS_4) as can be observed in figure 1(c). The tetrahedra are slightly distorted since the S–M–S (M is Li, Cd, Ge or Sn) angles differ from the regular tetrahedral angle 109.28° (table 3). But generally speaking, the averaged tetrahedral bond angles of S–Li–S, S–Cd–S, S–Ge–S and S–Sn–S are estimated to be about 109° in $\text{Li}_2\text{CdGeS}_4$ and $\text{Li}_2\text{CdSnS}_4$ compounds which are very close to 109.28° . All the tetrahedra are almost regular with the greatest distortion from ideal arising in the LiS_4 tetrahedron, with the estimated values for S–Li–S range from 105.69° to 112.84° in $\text{Li}_2\text{CdGeS}_4$ compound.

The tetrahedral volumes Li-S_4 , Cd-S_4 , Sn-S_4 and Ge-S_4 are calculated from the bond distances for $\text{Li}_2\text{CdGeS}_4$ and $\text{Li}_2\text{CdSnS}_4$ using two approximations LDA and GGA. They are found to be 7.26(7.04), 8.80(8.08) and 6.01(5.58) \AA^3 for Li-S_4 , Cd-S_4 and Ge-S_4 and 7.90(7.68), 8.90(8.10), 7.23 (7.01) \AA^3 for Li-S_4 , Cd-S_4 and Sn-S_4 using a GGA(LDA) approximation. It is clearly seen that the volume of all the tetrahedra is increased when we move from the $\text{Li}_2\text{CdGeS}_4$ to the $\text{Li}_2\text{CdSnS}_4$ compound. The smallest tetrahedra volume is 6.01(5.58) \AA^3 for Ge-S_4 and the largest is 8.80 (8.08) \AA^3 for the Cd-S_4 tetrahedra in $\text{Li}_2\text{CdGeS}_4$ which show a variation of 2.79 (2.5) \AA^3 . This predicts a hexagonal-derived diamond-like structure which agrees with the Pfitzner's theory [45, 46]. Likewise, $\text{Li}_2\text{CdSnS}_4$ also possesses a tetrahedral volume range of 1.67 \AA^3 (GGA), moreover justifying this hypothesis. Every cation is tetrahedrally coordinated with sulfur anions. It is easy to see that all tetrahedra in $\text{Li}_2\text{CdGeS}_4$ and $\text{Li}_2\text{CdSnS}_4$ structures are oriented in the same direction along the *c*-axis (see figure 1(c)), thus demonstrating the lack of an inversion center.

The bond lengths for Li–S range from 2.37–2.42 \AA (2.39–2.44 \AA) in $\text{Li}_2\text{CdGeS}_4$ and from 2.43–2.50 \AA (2.46–2.52 \AA) in $\text{Li}_2\text{CdSnS}_4$ using LDA (GGA) approximation respectively (see table 3). The average Li–S bond length in $\text{Li}_2\text{FeSnS}_4$ and $\text{Li}_2\text{FeGeS}_4$ was found to be 2.43 \AA which is similar to our present calculations for the $\text{Li}_2\text{CdGeS}_4$ compound.

The average bond length of Ge–S is found to be 2.26 (2.22 \AA) which is less than that of the Sn–S bond of 2.44 \AA (2.382) using GGA (LDA) respectively. Our estimated bond lengths Ge–S are in good agreement with those measured in $\text{Cu}_2\text{CdGeS}_4$ DLSs (with same space group as $\text{Li}_2\text{CdGeS}_4$) about 2.28 \AA [47]. The inter-distances of the Cd–S bonds average 2.58 \AA (2.51 \AA) in $\text{Li}_2\text{CdGeS}_4$ is in accordance with the same bond lengths found in $\text{Li}_2\text{CdSnS}_4$. However it is smaller than the experimental value obtained in $\text{Cu}_2\text{CdGeS}_4$ DLSs [47]. The Ge–S, Sn–S and Li–S interatomic distances are slightly smaller than the sum of the respective ionic radii however the bond length Cd–S is found to be greater than the expected value ($r(\text{Li}^{+1}) = 0.59 \text{\AA}$, $r(\text{Cd}^{+2}) = 0.97 \text{\AA}$, $r(\text{Ge}^{4+}) = 0.53 \text{\AA}$, $r(\text{Sn}^{+4}) = 0.71 \text{\AA}$ and $r(\text{S}^{-2}) = 1.82 \text{\AA}$ [11, 48, 49]).

It is noted that replacing Ge by Sn leads to a longer bond length. The Li–S, Cd–S, Ge–S and Sn–S distances in $\text{Li}_2\text{CdGeS}_4$ and in $\text{Li}_2\text{CdSnS}_4$ are calculated and are compared with the available bond lengths (see table 3). From this table it becomes obvious that the distances in $\text{Li}_2\text{CdSnS}_4$ show a larger spread than the distances in the $\text{Li}_2\text{CdGeS}_4$ compound.

3.2. Electronic band structures and density of states

The scalar relativistic band structures of $\text{Li}_2\text{CdGeS}_4$ and $\text{Li}_2\text{CdSnS}_4$ quaternary DLSs compounds along representative symmetrical directions of the Brillouin zone were obtained at equilibrium volume from equilibrium within LDA and GGA approximations.

The results showed that LDA and GGA can provide suitable lattice parameters and crystal symmetry for $\text{Li}_2\text{CdGeS}_4$ and $\text{Li}_2\text{CdSnS}_4$, although an underestimation of the band gap was expected. Thus EV-GGA approximation was also used to calculate the band structures. The Fermi level E_F is shown by a solid horizontal line. The EV-GGA has been demonstrated many times to give band gaps in good agreement with experiments [50, 51].

Because of the similarity of the dispersions of bands using different approximations, we have shown the band structures of $\text{Li}_2\text{CdGeS}_4$ and $\text{Li}_2\text{CdSnS}_4$ compounds using EV-GGA approximation in figure 2. The gap between the

Table 2. Calculated lattice constants (*a*, *b* and *c*) in Å, bulk modulus (*B*) in GPa and pressure derivative (*B'*) at equilibrium volume using GGA and LDA compared to experimental and other works Li₂CdGeS₄ and Li₂CdSnS₄ compounds.

Compounds	Lattice constants (Å)				<i>B</i> (GPa)			<i>B'</i> (GPa)			Relative Error	
	Present work		DFT[23]	Exp [26]	GGA	LDA	DFT[24, 44]	GGA	LDA	DFT[24, 44]	GGA	LDA
	GGA	LDA										
Li ₂ CdGeS ₄	<i>a</i> = 7.8207	<i>a</i> = 7.6642	<i>a</i> = 7.601	7.7374	53.87	64.05	57.7 ^(GGA)	4.33	4.64	4.31 ^(GGA)	$\left. \frac{\Delta a}{a} \right _{Exp} = 1.07$	$\left. \frac{\Delta a}{a} \right _{Exp} = -0.94$
	<i>b</i> = 6.8905	<i>b</i> = 6.7956	<i>b</i> = 6.654	6.8498			57.4 ^(LDA)			4.53 ^(LDA)	$\left. \frac{\Delta b}{b} \right _{Exp} = 0.59$	$\left. \frac{\Delta b}{b} \right _{Exp} = -0.79$
	<i>c</i> = 6.4535	<i>c</i> = 6.3282	<i>c</i> = 6.253	6.3688							$\left. \frac{\Delta c}{c} \right _{Exp} = 1.32$	$\left. \frac{\Delta c}{c} \right _{Exp} = -0.63$
	<i>b/a</i> = 0.881	<i>b/a</i> = 0.886										
	<i>c/a</i> = 0.825	<i>c/a</i> = 0.825										
Li ₂ CdSnS ₄	<i>a</i> = 8.0902	<i>a</i> = 7.9419	<i>a</i> = 7.856	7.9555	49.78	59.40		4.65	4.80		$\left. \frac{\Delta a}{a} \right _{Exp} = 1.69$	$\left. \frac{\Delta b}{b} \right _{Exp} = 1.68$
	<i>b</i> = 7.0855	<i>b</i> = 7.0117	<i>b</i> = 6.799	6.9684							$\left. \frac{\Delta c}{c} \right _{Exp} = 2.69$	$\left. \frac{\Delta a}{a} \right _{Exp} = -0.17$
	<i>c</i> = 6.6640	<i>c</i> = 6.5426	<i>c</i> = 6.394	6.4886							$\left. \frac{\Delta b}{b} \right _{Exp} = 0.62$	$\left. \frac{\Delta c}{c} \right _{Exp} = 0.83$
	<i>b/a</i> = 0.875	<i>b/a</i> = 0.882										
	<i>c/a</i> = 0.823	<i>c/a</i> = 0.823										

Table 3. Selected interatomic distances (Å) and angles (deg) in $Pmn2_1$ crystal structure of $\text{Li}_2\text{CdGeS}_4$ and $\text{Li}_2\text{CdSnS}_4$ compounds.

Compounds	Atoms	Our calculation		DFT	Experimental [25]	
		GGA	LDA			
$\text{Li}_2\text{CdGeS}_4$	Li-S1	2.4380	2.4223	2.401 [44]		
	Li-S2	2.4201	2.3917	2.416 [44]		
	Li-S3	2.3953	2.3684	2.422 [44]		
	Li-S4	2.4340	2.4010	2.406 [44]		
	S-Li-S	112.8443	113.134			
	S-Li-S	105.6903	106.7018			
	S-Li-S	108.2697	108.4172			
	S-Li-S	109.8894	108.3074			
	S-Li-S	110.1504	110.1732			
	S-Li-S	109.9030	110.0457			
	Ge-S1(x2)	2.2678	2.2178	2.228 [44]		
	Ge-S2	2.2548	2.2134	2.228 [44]		
	Ge-S3	2.2736	2.2194	2.238 [44]		
	S-Ge-S(x2)	111.5971	111.1805			
	S-Ge-S(x2)	108.5986	108.3838			
	S-Ge-S	105.6923	106.5071			
	S-Ge-S	110.5748	111.0357			
	Cd-S1(x2)	2.5883	2.5181	2.527 [44]		
	Cd-S2	2.5928	2.5096	2.544 [44]		
	Cd-S3	2.5514	2.5096	2.556 [44]		
	S-Cd-S(x2)	110.7668	110.5274			
	S-Cd-S(x2)	108.2550	107.930			
	S-Cd-S	110.0528	110.5021			
	$\text{Li}_2\text{CdSnS}_4$	S-Cd-S	108.6652	109.3451		
		Li-S1	2.5218	2.5032	2.352-2.382 [23]	2.351(20)
		Li-S2	2.4783	2.4473		2.445(22) × 4
		Li-S3	2.4611	2.4326		2.4247(7)
		Li-S4	2.4977	2.4802		
S-Li-S		110.6647	110.8996			
S-Li-S		107.4256	108.3902			
S-Li-S		108.3931	108.3241			
S-Li-S		110.2326	109.1186			
S-Li-S		110.1105	110.0918			
S-Li-S		109.9635	109.9955			
Sn-S1(x2)		2.4416	2.3858	2.342-2.346[23]	2.397(9)	
Sn-S2		2.4474	2.3843		2.399(6)	
Sn-S3		2.4322	2.3728		2.406(5) × 4	
S-Sn-S(x2)		111.0682	110.5315			
S-Sn-S(x2)		108.8479	108.4135			
S-Sn-S		106.2302	107.4785			
S-Sn-S		110.6431	111.4072			
Cd-S(x2)		2.5957	2.5231	2.521-2.537 [23]	2.527(8)	
Cd-S		2.5808	2.4972		2.503	
Cd-S		2.5817	2.4946		2.539(5) × 4	
S-Cd-S(x2)		110.900	110.3762			
S-Cd-S(x2)		108.5708	108.0931			
S-Cd-S		107.4135	108.5120			
S-Cd-S		110.3882	111.2974			

valence and conduction bands is calculated at Γ point within three different approximations, and is compared with the available results in table 4. It can be seen that the compounds under study are large direct band gap semiconductors which is in agreement with previous work [23, 24]. Li *et al* [23] have reported that $\text{Li}_2\text{CdGeS}_4$ has an indirect band gap of 2.78 eV calculated using the plane-wave pseudopotential method.

In fact, our calculations using three approximations yielded a direct band gap of about 2.79 eV using EV-GGA. Lekse *et al* used diffuse-reflectance spectroscopy to determine band gaps which were of 3.10 and 3.26 eV for $\text{Li}_2\text{CdGeS}_4$ and $\text{Li}_2\text{CdSnS}_4$, respectively [26]. This result is in contrast to that found by Devi *et al* that the $\text{Li}_2\text{CdSnS}_4$ compound does not show any absorption edge [25]. The experimentally estimated

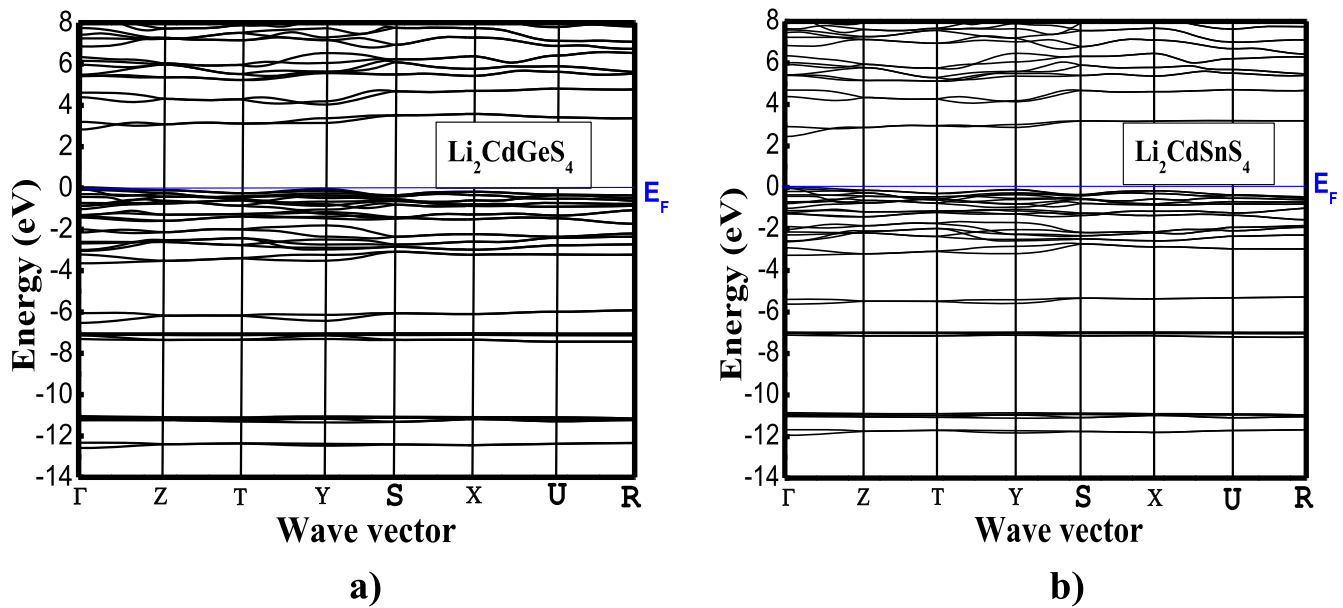


Figure 2. Band structure along the symmetry lines of the Brillouin zone for (a) $\text{Li}_2\text{CdGeS}_4$ and (b) $\text{Li}_2\text{CdSnS}_4$ diamond-like semiconductors calculated using the EVGGA approach. The position of the Fermi level is shown by the horizontal line.

band gap is 3.10 eV, a deviation of 11% from our calculated value.

The insulating behavior of $\text{Li}_2\text{CdGeS}_4$ and $\text{Li}_2\text{CdSnS}_4$ materials can be explained as follows: each formula unit, two electrons from two Li atoms fill the S-p orbitals of one S atom and two electrons from Cd-s orbitals fill another S atom. The third and the fourth are filled by electrons from Ge-s and Ge-p, resulting in a complete filling of the valence band (VB) and accordingly the formation of energy gap and an insulating behavior.

It is clear that the GGA and LDA underestimated the band gap, and the estimated values of E_g were less than those reported in [26]. The obtained value for E_g within EV-GGA is in good agreement with the experimental one compared with that calculated using both LDA and GGA.

It is also noted that replacing Ge by Sn leads to a decrease in the band gap. This behavior is reported in previous works [26] and is also observed in Cu compounds containing $\text{Cu}_2\text{CdGeS}_4$ (2.05 eV) [10] and $\text{Cu}_2\text{CdSnS}_4$ (1.38 eV) [52]. It is worth noting that the estimated values of the band gaps are 0.54 eV and 0.22 eV for $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ and $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$, respectively [53]. The replacement of copper with lithium broadens the band gap in these compounds.

In order to explain the trend in the theoretically and experimentally obtained band gap energies, electronegativity differences between atoms in the structures were examined. Using Pauling electronegativities [54], we have calculated the electronegativity difference between sulfur and each of the other elements and it is found to be 1.6, 0.89, 0.62 and 0.57 for Li-S, Cd-S, Sn-S and Ge-S respectively. Average electronegativity differences were estimated to be 1.165 and 1.177 for $\text{Li}_2\text{CdGeS}_4$ and $\text{Li}_2\text{CdSnS}_4$ respectively. The increase of the electronegativity difference from 0.57 for Li-Ge to 0.62 for Li-Sn leads to an increase in the ionic character of the bonding in these materials. As the bonding in these

compounds becomes more ionic the band gap energies of the compounds increase which agrees with the experimental trend. This differs from the observed trend in that, theoretically, $\text{Li}_2\text{CdGeS}_4$ has the largest band gap energy (present work, 26), with the smallest average electronegativity difference. It should also be noted that the electronegativity differences between both compounds is very small, 0.0125, which could contribute to the discrepancy in the predicted band gap trend. It appears that electronegativity, by itself, is not sufficient to explain the observed trend so bond lengths were examined again. Average bond distances in both lithium-containing DLSs were calculated and were found to be 2.26, 2.58 and 2.42 Å for Ge-S, Cd-S and Li-S for $\text{Li}_2\text{CdGeS}_4$ while for $\text{Li}_2\text{CdSnS}_4$, it is 2.44, 2.59 and 2.49 Å for Sn-S, Cd-S and Li-S respectively. It is clearly seen that the bond lengths in $\text{Li}_2\text{CdGeS}_4$ are shorter than those of in $\text{Li}_2\text{CdSnS}_4$, thus the shorter the bond distance the more overlap exist between atomic orbitals. This overlap results in stronger bonds and an increase in the band gap energy. These observations seem to explain the observed band gap trend.

To fully explain and understand the origin of the trend in band gap energy, in addition to bond distance and electronegativity, we calculated the DOS to see which orbitals contribute to the states around the band gap. The total (TDOS) and partial density of states (PDOS) of $\text{Li}_2\text{CdGeS}_4$ and $\text{Li}_2\text{CdSnS}_4$ compounds are shown in figure 3. The overall TDOS and PDOS profiles are in good agreement with the previous theoretical calculation. It is clearly shown that the top of the valence band (VB) is mainly originated from Sn/Ge-p and S-p orbitals, while the bottom of the conduction band (CB) consists of Ge/Sn-s and S-p and Cd-s orbitals. It is clearly seen that for both compounds, Li-s states mainly lie in the conduction band. Hybridizations between Ge-4p/Sn-5p and S-3p as well as Cd-5s and S-3p states are responsible for

Table 4. Calculated E_g , $\epsilon_1(0)$ and $n(0)$ of $\text{Li}_2\text{CdGeS}_4$ and $\text{Li}_2\text{CdSnS}_4$ compounds within LDA, GGA and EV-GGA.

Compounds	E_g (eV)					$\epsilon_1(0)$			$n(0)$				
	GGA	LDA	EVGGA	Exp	Other works	GGA	LDA	EVGGA	GGA	LDA	EVGGA		
$\text{Li}_2\text{CdGeS}_4$	2.18	2.19	2.79	3.10 [26]	2.81 [44]	ϵ_{1xx}	5.513	5.734	4.592	n_{xx}	2.339	2.398	2.141
						ϵ_{1yy}	5.424	5.618	4.592	n_{yy}	2.335	2.366	2.136
						ϵ_{1zz}	5.480	5.688	4.592	n_{zz}	2.352	2.389	2.141
$\text{Li}_2\text{CdSnS}_4$	1.85	1.86	2.42	3.26 [26]	2.50 [23]	ϵ_{1xx}	5.3535	5.616	4.509	n_{xx}	2.319	2.011	2.123
						ϵ_{1yy}	5.3737	5.525	4.565	n_{yy}	2.328	2.017	2.133
						ϵ_{1zz}	5.4242	5.616	4.565	n_{zz}	2.333	2.018	2.123

the σ bonding states in the upper valence bands and σ^* antibonding states in the conduction bands.

For both compounds, Li-s electronic states mainly lie in the energy range above 2.5 eV with a small contribution in the upper valence band. This indicates that the Li occurs as ions provide charge balance to the $[\text{CdGeS}_4]^{-2}$ polyanion in $\text{Li}_2\text{CdGeS}_4$ and $[\text{CdSnS}_4]^{-2}$ polyanion in $\text{Li}_2\text{CdSnS}_4$, and, consequently, the electrostatic interactions between the Li atoms and polyanions contribute to the stability of the structures.

It is clear that the Cd orbitals have a insignificant contribution to CB maximum and VB minimum. The bands located at -10 to -5 eV are isolated ones with strong Cd-d and Ge-s/Sn-s characters. It has been noticed that Ge-s, and S-s/p orbitals have an insignificant influence in the matter of peak heights while replacing Ge by Sn, as shown in figures 3(e)–(f) and (i)–(j). Whereas a significant influence can be seen in the matter of peak heights for Cd-d, and Li-2 s orbitals, as shown in figures 3(e)–(h) and (c)–(d). It is interesting to see that the contribution of Cd and Li-atoms is significantly influenced by substituting Ge by Sn (figures 3(c)–(d) and (g)–(h)), while S-atoms show only minor changes (figures 3(i)–(j)). It is important to see here that the main differences between the considered DLSs are related to the substitution of Sn by Ge atoms. It is obvious to see that almost of the described peaks have increased in height.

To determine the dominance of either covalent or ionic bonding, and according to the calculated electronegativity difference M-S elements, we find an ionic-like bonding picture of the Li–S bonds. The Ge–S bonds show a distinct degree of covalence, while the Cd–S bonds show weaker covalence. Therefore, it concluded that the bonding behavior of $\text{Li}_2\text{GeCdS}_4$ is a coexistence of ionic and covalent nature. Furthermore, the Cd-S bond possessed a stronger covalent bonding strength than the Li/Ge-S bonds. In the bonding, the main role is played by Sn/Ge atoms where a charge transfer to Sulfur atoms was observed.

3.3. Optical properties

The linear optical properties are determined by the complex dielectric function $\epsilon(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega)$ describing the

polarization response of the system to an external electromagnetic field with a small wavevector. The electric field of the photon leads to the transition between the occupied and unoccupied states, including plasmons and single particle excitations. The excitation spectra can be described as a joint density of states between the valence and conduction bands. The intraband transition cannot be considered because it is crucial only for metals. We also neglect the indirect interband transitions involving scattering of phonons assuming that they give a small contribution to the frequency-dependent dielectric functions. $\text{Li}_2\text{CdGeS}_4$ and $\text{Li}_2\text{CdSnS}_4$ crystallize in orthorhombic symmetry, so it has three main dielectric tensors, $\epsilon_2^{xx}(\omega)$, $\epsilon_2^{yy}(\omega)$ and $\epsilon_2^{zz}(\omega)$ components correspond to the electric field \vec{E} being along a , b , and c -crystallographic axes.

The imaginary part of the linear optical properties $\epsilon_2^{xx}(\omega)$, $\epsilon_2^{yy}(\omega)$ and $\epsilon_2^{zz}(\omega)$ for the orthorhombic system ($\text{Li}_2\text{CdGeS}_4$ and $\text{Li}_2\text{CdSnS}_4$) is calculated and presented in figures 4(a) and (b). The spectral structure of $\text{Li}_2\text{CdGeS}_4$ and $\text{Li}_2\text{CdSnS}_4$ exhibits three main peaks in $\epsilon_2^{xx}(\omega)$, $\epsilon_2^{yy}(\omega)$ and $\epsilon_2^{zz}(\omega)$ components with small several humps situated on the left and right shoulders. In addition, the maximum peaks are found in between 4.0 eV and 8.0 eV.

The absorption edges occur at 3.10 eV ($\text{Li}_2\text{CdGeS}_4$) and 3.23 eV ($\text{Li}_2\text{CdSnS}_4$), as shown in figures 4(a) and (b). These absorption edges are originated from the optical transitions between S-3p and Ge-4s/4p (Sn-5s/5p) and Cd-5s/4p states. The optical transitions are calculated from the momentum matrix elements between the occupied and unoccupied bands.

The real part of the dielectric function is obtained from the imaginary part $\epsilon_2(\omega)$ by means of the Kramers–Kronig transformation [40] as shown in figures 4(c)–(d). From figure 4, we can see a large anisotropy in the real part $\epsilon_1(\omega)$ of the dielectric function $\epsilon_1^{xx}(\omega)$, $\epsilon_1^{yy}(\omega)$ and $\epsilon_1^{zz}(\omega)$ for $\text{Li}_2\text{CdGeS}_4$ and $\text{Li}_2\text{CdSnS}_4$. The computed static dielectric constants $\epsilon_1(0)$ are displayed in table 4. $\text{Li}_2\text{CdGeS}_4$ shows a larger high-frequency dielectric constant calculated using different approximations than that of the $\text{Li}_2\text{CdSnS}_4$ compound.

The absorption coefficient represents the linear optical response from the valence bands to the lowest conduction bands. Since the absorption is obtained directly from the dielectric function, similarities in the polarization response for

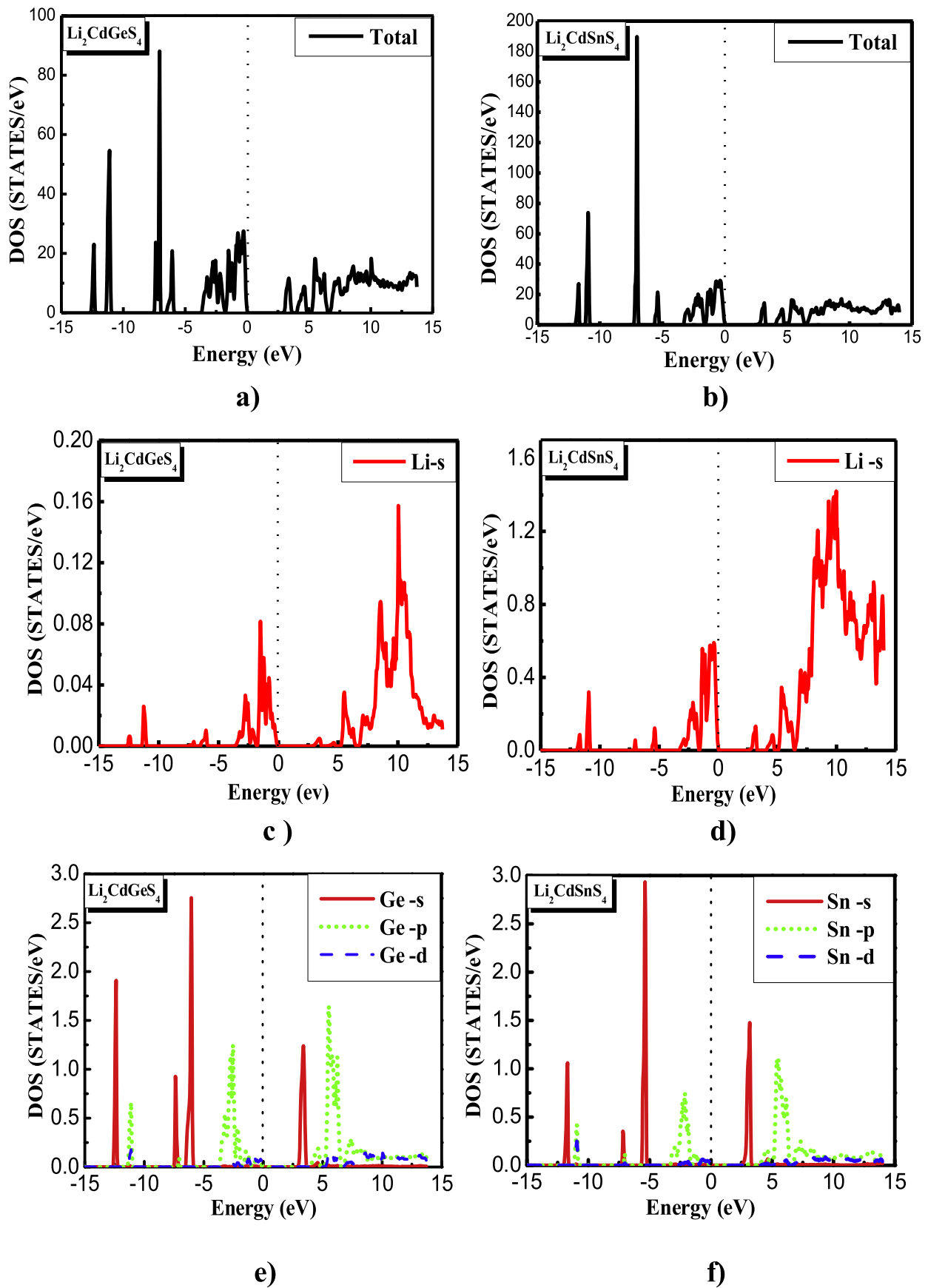


Figure 3. The calculated total and partial density of states for $\text{Li}_2\text{CdGeS}_4$ and $\text{Li}_2\text{CdSnS}_4$ diamond-like semiconductors. The graph is scaled for 0 eV at the Fermi level (E_F).

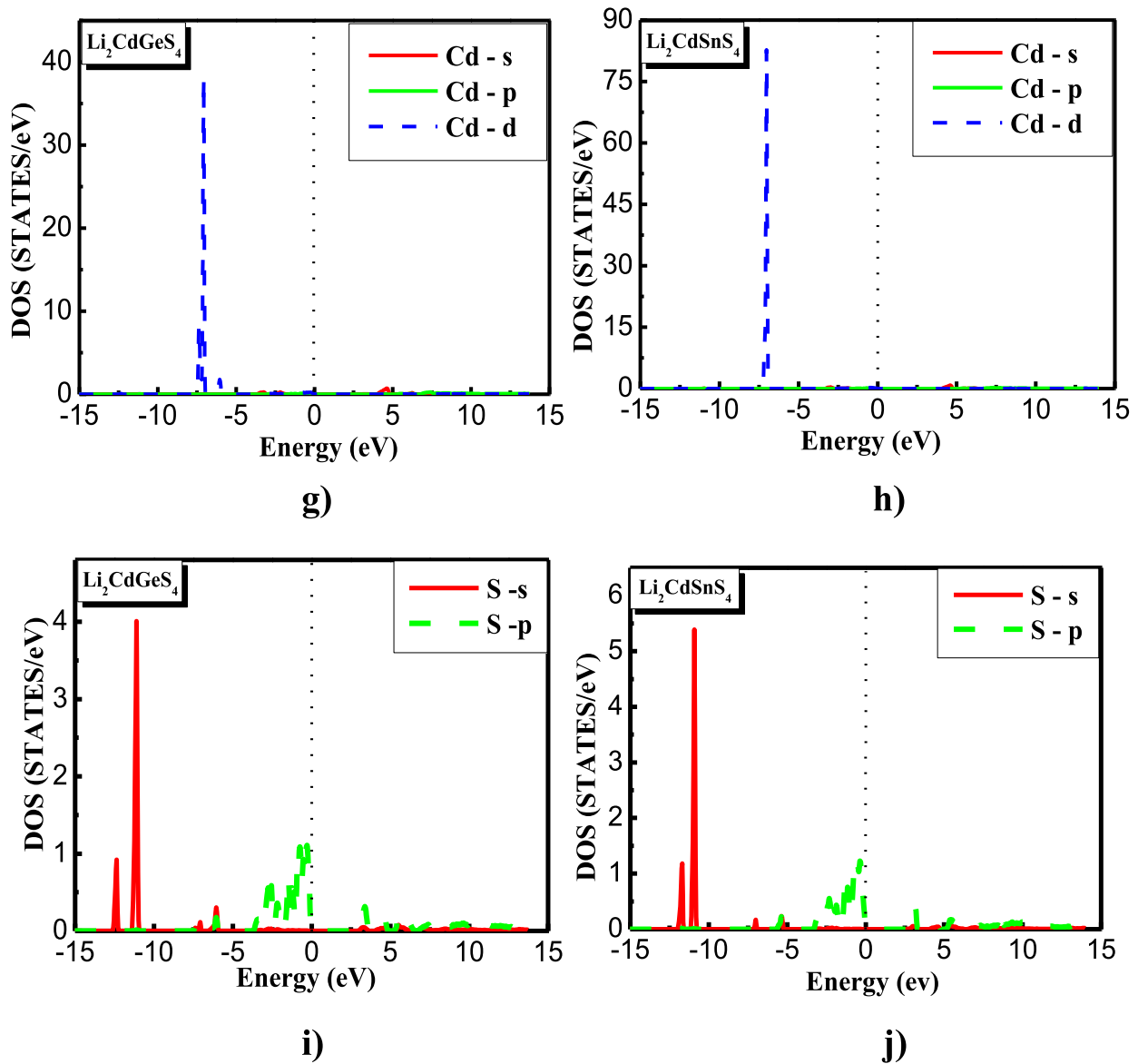


Figure 3. (Continued.)

the two compounds are reflected also in the absorption coefficient. Thus, the compounds have comparable absorption. Figures 5(a) and (b) depicts the calculated energy dependent absorption spectra for both DLSs. It is obvious from the absorption coefficient spectra that as the energy precedes the threshold energy, the absorption coefficient $I(\omega)$ increases with the increase of energy, reaching a maximum peak in the higher energy range from 8.0 to 13.60 eV. The maximum peaks are found at about 14 eV for the three components of the absorption coefficient. It is clear that our studied DLSs have a higher absorption in the ultraviolet region, which signifies that these materials are not transparent. In addition, there is a weak anisotropy among the three components, but a considerable anisotropy is found in the energy range between 6.0 and 8.0 eV for $\text{Li}_2\text{CdGeS}_4$ and from 6.5 to 13 eV for $\text{Li}_2\text{CdSnS}_4$.

The reflectivity spectra are presented in figures 5(c) and (d). It is interesting to observe that the considered DLSs illustrate reflectivity in the near ultraviolet region of about 40%, then it increases with energy and reaches a maximum value of about 70% at 13 eV. In addition, there is a considerable anisotropy among the three components, $R_{xx}(\omega)$, $R_{yy}(\omega)$ and $R_{zz}(\omega)$ from 4.0 eV to 10.0 eV, in particular for $\text{Li}_2\text{CdGeS}_4$ and from 4.0 eV to 12.0 eV for $\text{Li}_2\text{CdSnS}_4$.

Finally, we also extracted the refractive indexes, $n(\omega)$, as shown in figures 5(e)–(f). The static values of $n_{xx}(0)$, $n_{yy}(0)$ and $n_{zz}(0)$ are shown in table 4. As the energy increases the value of $n(\omega)$ increases, leading to a high transparency. Beyond the energy value of 6.0 eV, these graphs show a decrease in ultraviolet. It is found that in the infrared region, the refractive index increases with the increase of photon energy: the increase in the refractive index with the photon

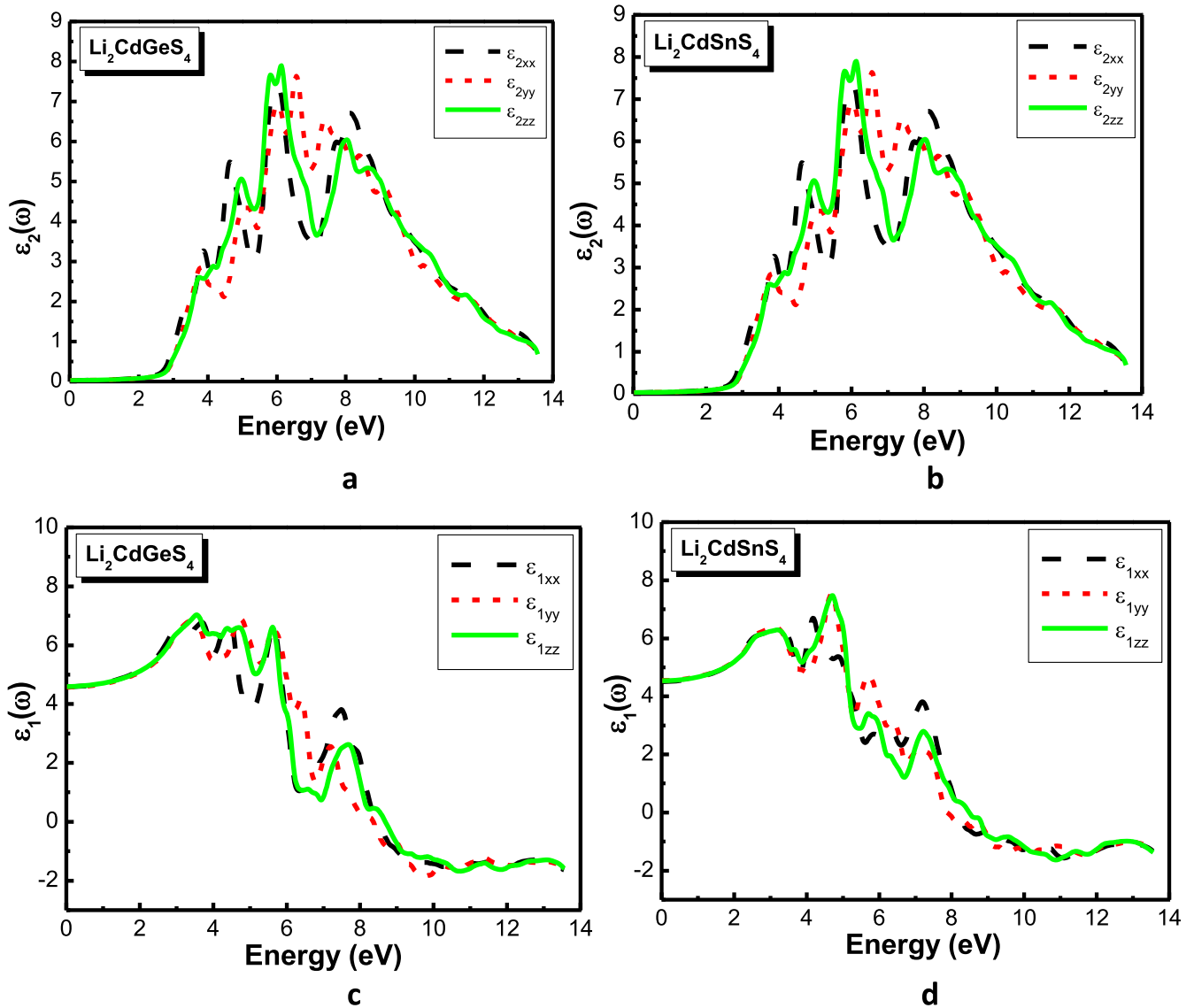


Figure 4. The imaginary part $\epsilon_2(\omega)$ and the real parts $\epsilon_1(\omega)$ of the dielectric functions of $\text{Li}_2\text{CdGeS}_4$ and $\text{Li}_2\text{CdSnS}_4$ diamond-like semiconductors.

energy shows normal dispersion behavior of the materials. Although the spectra of the refractive index still exhibits anisotropy.

3.4. Thermodynamic properties

Thermodynamic properties are very interesting, as they play a key role in understanding the thermal response of the crystals. Thermal properties including entropy, thermal expansion, heat capacity, and Grüneisen parameter are fundamental characteristics of materials. They provide important information such as interatomic interactions, anharmonicity of lattice vibrations, thermodynamic stability and the utility of materials for different applications. We present in the final section our results on the thermodynamic properties including the entropy S , the heat capacity C_v , the Debye temperature Θ_D of $\text{Li}_2\text{CdGeS}_4$ and $\text{Li}_2\text{CdSnS}_4$ using first-principles calculations within a quasi-harmonic approach which takes into consideration the phononic effects.

Since $\text{Li}_2\text{CdGeS}_4$ and $\text{Li}_2\text{CdSnS}_4$ compounds have a melting point of approximately 1090 K and 1196 K, respectively, the finite temperature properties are examined up to 1000 K. The pressure effects are investigated in the range of 0–8.0 GPa. Figures 6(a)–(b) shows the calculated equilibrium volumes at various temperatures for several values of the pressure. The overall volume of our crystals show a positive expansion on heating. Moreover, the trend of the variation of volume of $\text{Li}_2\text{CdGeS}_4$ with temperature is also similar to that of $\text{Li}_2\text{CdSnS}_4$. One can observe that the equilibrium volume increases sharply with increasing temperature, which indicates that $\text{Li}_2\text{CdGeS}_4$ and $\text{Li}_2\text{CdSnS}_4$ are soft materials.

The dependence of the bulk modulus on temperature is shown in figures 6(c)–(d). It is nearly a constant when $T < 100$ K, however, it decreases linearly with increasing temperature. The bulk modulus of $\text{Li}_2\text{CdGeS}_4$ and $\text{Li}_2\text{CdSnS}_4$ drops by 20.41% and 22.77%, respectively, from 0 to 1000 K. As can be seen, the bulk modulus of $\text{Li}_2\text{CdGeS}_4$ is higher

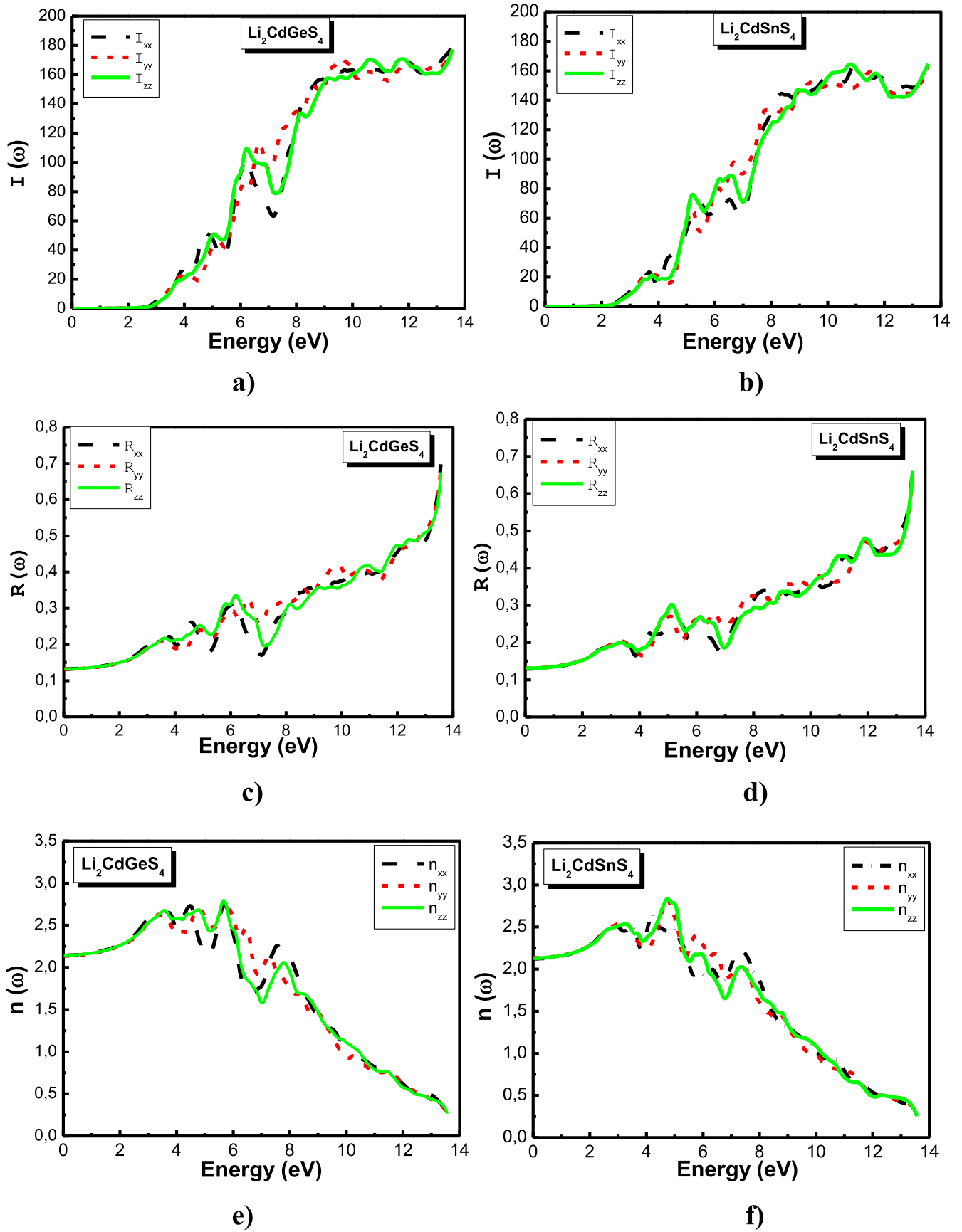


Figure 5. The absorption coefficient $I(\omega)$, reflectivity $R(\omega)$ and the refractive index $n(\omega)$ of $\text{Li}_2\text{CdGeS}_4$ and $\text{Li}_2\text{CdSnS}_4$ diamond-like semiconductors.

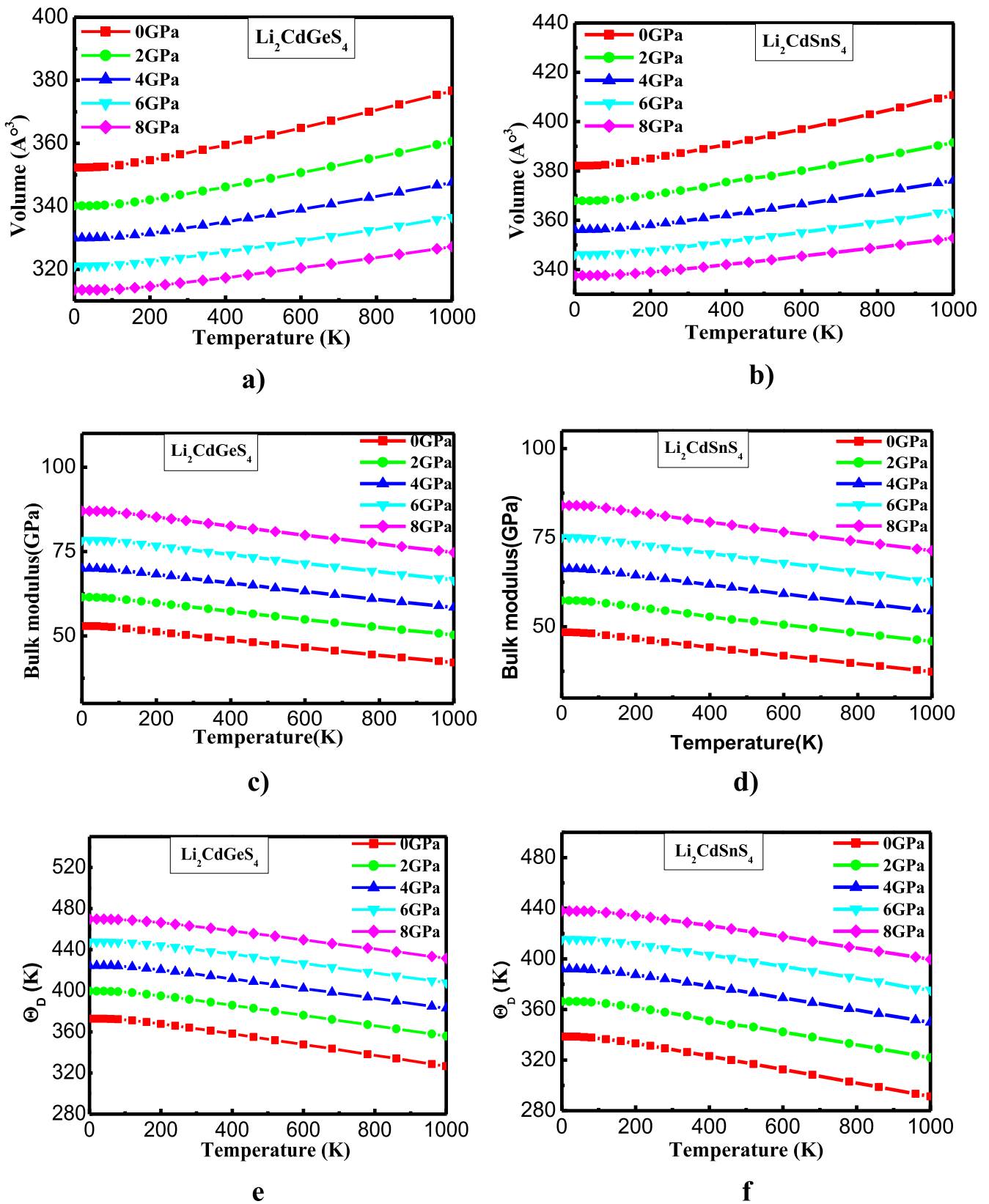


Figure 6. Variation of the cell volume, bulk modulus and Debye temperature Θ_D as a function of temperature of $\text{Li}_2\text{CdGeS}_4$ and $\text{Li}_2\text{CdSnS}_4$ diamond-like semiconductors at different pressures.

than that of $\text{Li}_2\text{CdSnS}_4$ in the whole temperature range. Considering the fact that the unit cell volume of $\text{Li}_2\text{CdGeS}_4$ is about 7.8% smaller than that of $\text{Li}_2\text{CdSnS}_4$ and the Ge-S bonding is stronger than Sn-S bonding, it is not surprising that $\text{Li}_2\text{CdGeS}_4$ possesses a higher bulk modulus. The bulk modulus calculated here is 52.90 GPa and 48.43 GPa for $\text{Li}_2\text{CdGeS}_4$ and $\text{Li}_2\text{CdSnS}_4$, respectively at 0 K and 0 GPa, which is in excellent agreement with our result (53.87 and 49.78 GPa) found within the LAPW-GGA method. The bulk modulus decreases smoothly with the temperature increasing which indicates that the compressibility increases with the increasing temperature. It is found that the bulk modulus of our compounds increases almost linearly with increasing pressure at a specific temperature, which shows that the cell volume undergoes a homologous variation.

The Debye temperature Θ_D is a basic physical feature, and is used to differentiate between low- and high-temperature regions for a crystal. If $T > \Theta_D$ we expect all modes to have energy $k_B T$, and if $T < \Theta_D$ one expects high-frequency modes to be frozen [55].

Figures 6(e)–(f) presents the calculated temperature dependent Debye temperature Θ_D of $\text{Li}_2\text{CdGeS}_4$ and $\text{Li}_2\text{CdSnS}_4$ at several pressures. The value of Debye temperature can represent interatomic binding forces thus it is related to the hardness of material, in general, a higher Debye temperature indicates a higher hardness which is not the case of our studied materials [56]. The dependence of Debye temperature on temperature at zero pressure shows a softening of the $\text{Li}_2\text{CdGeS}_4$ and $\text{Li}_2\text{CdSnS}_4$ crystals and the pressure can suppress such an effect.

Usually, a solid with high modulus and hardness will possess high Debye temperature. Accordingly, the $\text{Li}_2\text{CdGeS}_4$ and $\text{Li}_2\text{CdSnS}_4$ compounds are soft materials with an average Debye temperature, this confirms the results reported previously. One can see that at low pressure the Debye temperature Θ_D decreases smoothly when the temperature varies from 0 to 1000 K. However at a given temperature, it increases with pressure. So, we can conclude that the effect of temperature on the Debye temperature Θ_D is not as considerable as the effect of pressure on Θ_D .

Heat capacity is a key thermodynamic parameter, which gives important information on the vibrational properties of materials. It is possible to calculate specific heat at constant volume (C_v), and specific heat at constant pressure (C_p) using the following expression:

$$C_p = C_v(1 + \alpha\gamma T).$$

Our presently computed values of constant volume and pressure specific heat are plotted in figures 7(a)–(d). The constant pressure specific heat increases beyond the Dulong–Petit limit about $200 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ at high temperature, showing the role of anharmonicity at high temperatures. No experimental results are found for comparison.

As shown in figures 7(a)–(b), the temperature effect on C_p is much more significant than that of pressure. Unlike the C_p heat capacity curves, the C_v curves obey to the Dulong and Petit classical law [57] ($200 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$). This is consistent

with the equipartition theorem of classical mechanics: energy added to solids takes the form of atomic vibrations and both kinetic and potential energy is associated with the three degrees of freedom of each atom.

At sufficiently low temperatures, C_v is proportional to T^3 [58]. The low- T behavior can be explained by treating the quantum oscillators as collective modes in the solid (phonons) and showed that at low T , only low-energy, acoustic modes can be excited. At high temperatures while C_p follows a linear increase with the temperature increasing. For the entire temperature range and especially above 200 K $C_p > C_v$ implies thermodynamic stability of the crystal. At zero pressure and ambient temperature, C_v and C_p are 185.66 (188.09) and 193.20 (196.74) $\text{J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$, for $\text{Li}_2\text{CdGeS}_4$ ($\text{Li}_2\text{CdSnS}_4$), respectively. Furthermore, it can be seen that the entropy increases with increasing temperature and on the other hand it decreases with increasing pressure. In contrast to the heat capacity C_v at constant volume, the high temperature dependence of entropy S is sensitive to pressure, as shown in figures 8(a)–(b).

Thermal expansivity is the tendency of matter to change in volume in response to a change in temperature. It has been emphasized that there are certain difficulties associated with the measurement of the thermal expansion coefficient at high temperatures which leads to considerable uncertainties in the experimental values [59]. In order to study the influence of pressure and temperature on thermal expansivity of $\text{Li}_2\text{CdGeS}_4$ and $\text{Li}_2\text{CdSnS}_4$, calculations of the thermal expansion coefficients (volume expansion) α are performed with the quasi-harmonic Debye model. In real solids the forces between atoms are not truly harmonic. The potential energy varies with interatomic separation. The higher the temperature, the more phonons that are excited and the more pronounced the effects of anharmonicity. This leads to changes in the equilibrium separation of the atoms. The lattice therefore expands. Thermal expansion arises as a direct result of the asymmetrical dependence of potential energy on atomic separation, i.e. the anharmonicity. It is therefore not surprising that the variation of the coefficient of thermal expansion with temperature parallels that of the heat capacity.

Figures 8(c)–(d) presents the thermal expansion coefficient α of $\text{Li}_2\text{CdGeS}_4$ and $\text{Li}_2\text{CdSnS}_4$ as functions of both temperature and pressure. After a sharp increase, up to 300 K, α reaches a linear region in the temperature range of 300–1000 K. Furthermore, it is seen that it decreases rapidly as the pressure increases. The temperature effect becomes less important indicating that the anharmonic effects are important at low pressures and high temperatures for the materials under consideration. Table 5 contains a selection of the thermal properties predicted for $\text{Li}_2\text{CdGeS}_4$ and $\text{Li}_2\text{CdSnS}_4$ at 0 K and room temperature. The principal aspect from our results is the close similarity of both compounds. The thermal expansion coefficient of $\text{Li}_2\text{CdGeS}_4$ is lower than that of $\text{Li}_2\text{CdSnS}_4$, which is consistent with the fact that $\text{Li}_2\text{CdGeS}_4$ possesses a higher bulk modulus and lower volume reduction when compressed.

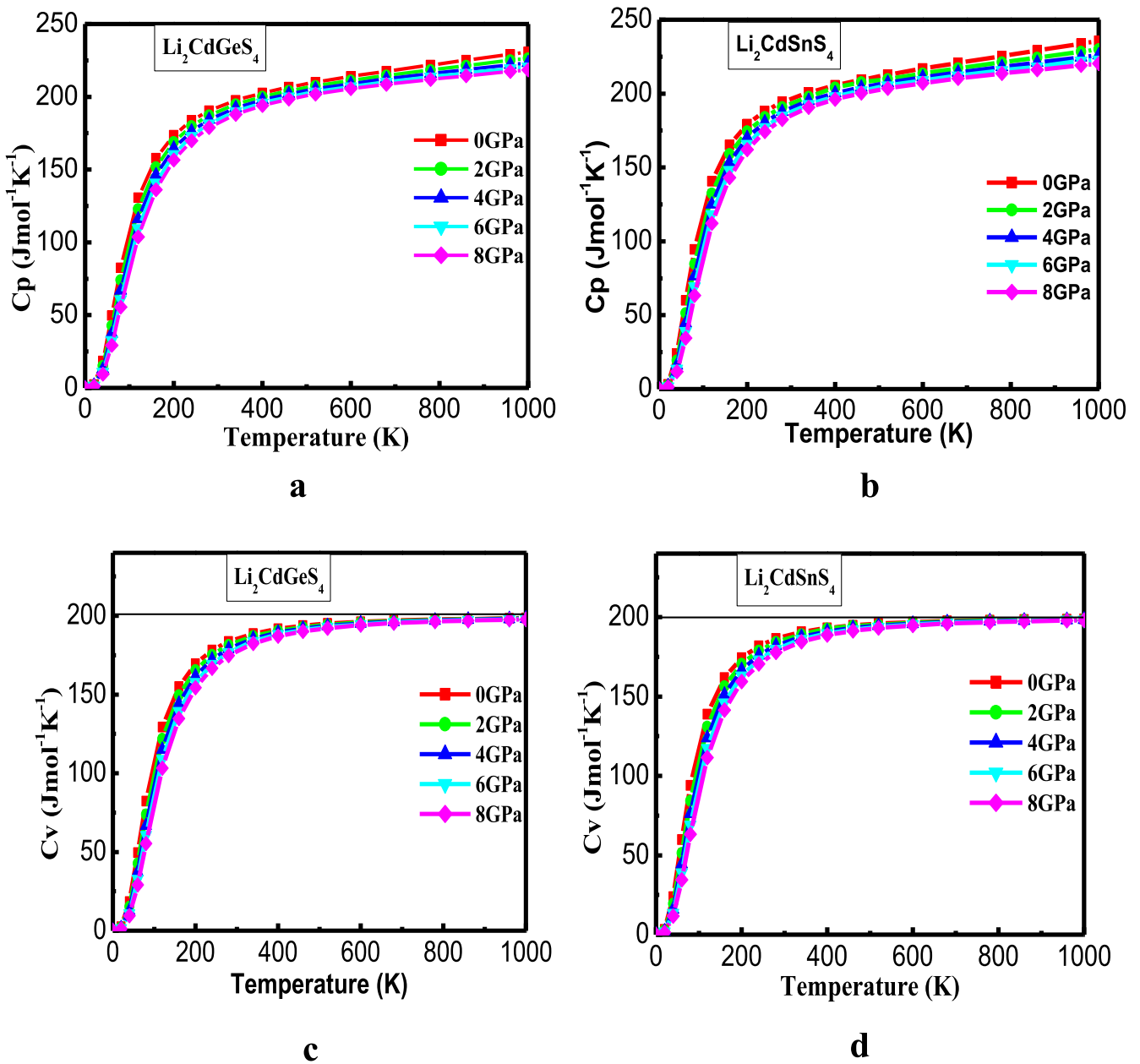


Figure 7. Variation of the heat capacities C_p and C_v versus temperature of $\text{Li}_2\text{CdGeS}_4$ and $\text{Li}_2\text{CdSnS}_4$ diamond-like semiconductors at different pressures.

4. Conclusions

We have carried out DFT calculations of the structural, electronic, optical and thermodynamic properties of $\text{Li}_2\text{CdGeS}_4$ and $\text{Li}_2\text{CdSnS}_4$ compounds. The phases of both compounds are diamond-like with the tetrahedra pointing in the same direction along the c -axis. The bond angles and bond lengths are calculated. It is noted that replacing Ge by Sn leads to a long bond length.

The ground state properties like equilibrium volumes, bulk modulus and its first derivative B' obtained in our study agree with the available experimental and theoretical data. Electronic band structure calculations show a direct energy gap of 2.79 and 2.42 eV, which suggests that the $\text{Li}_2\text{CdGeS}_4$ and $\text{Li}_2\text{CdSnS}_4$

compounds are appropriate for applications in optoelectronic devices. Replacing Ge by Sn is analyzed and discussed in detail for the electronic structure and the nature of chemical bonds and thermal properties. It was discovered that the band gap of $\text{Li}_2\text{CdGeS}_4$ material could be widened to 2.79 eV, when replacing Sn by Ge atom. To fully explain and understand the origin of the trend in band gap energy, in addition to bond distance and electronegativity, we calculated the DOS to see which orbitals contribute to the states around the band gap. Therefore, we concluded that the bonding behavior of $\text{Li}_2\text{CdGeS}_4$ is a coexistence of ionic and covalent nature.

Moreover the complex dielectric function, refractive index, extinction coefficient, absorption coefficient, reflectivity are also calculated, which show significant optical

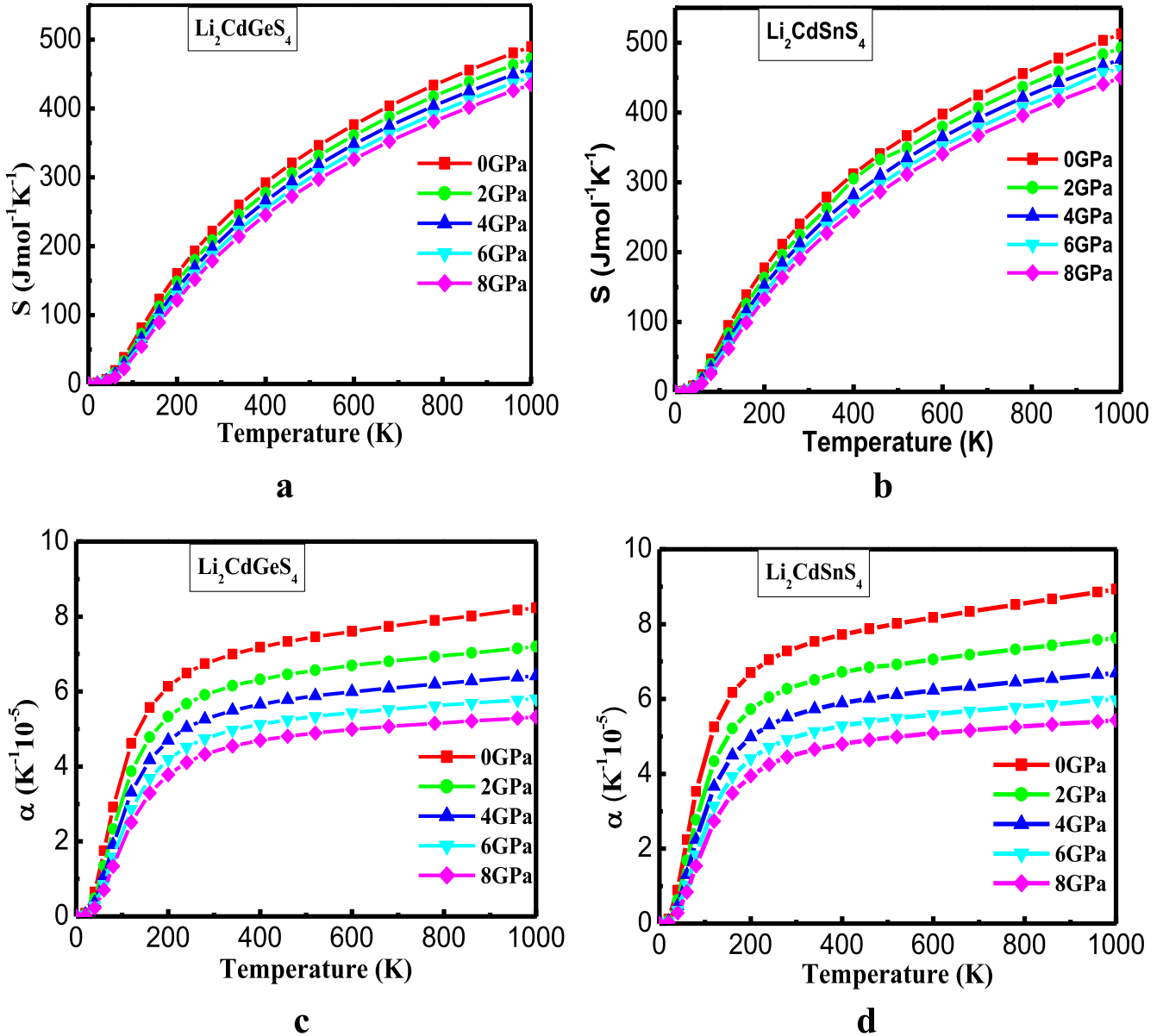


Figure 8. Variation of the entropy and the volume expansion coefficient as a function of temperature of Li₂CdGeS₄ and Li₂CdSnS₄ diamond-like semiconductors at different pressures.

Table 5. Thermal parameters at 0 and 300 K: thermal expansion coefficient α ; vibrational contribution to the volume and pressure constant heat capacities (C_v and C_p in J mol⁻¹ K⁻¹); isothermal and adiabatic bulk moduli (B and B_S , in GPa); Debye temperature (Θ_D); and Grüneisen parameter (γ); and entropy S (J mol⁻¹ K⁻¹).

Compounds	T	α	C_v	C_p	B	B_S	Θ_D	γ	S
Li ₂ CdGeS ₄	0	0	0	0	52.90	52.90	365.04	1.98	0
	300	6.83	185.66	193.20	50.02	52.05	363.1	1.98	235.09
Li ₂ CdSnS ₄	0	0	0	0	48.43	48.44	338.5	2.07	0
	300	7.37	188.09	196.74	45.43	47.52	328.28	2.07	253.93

anisotropies in the components of polarization directions (1 0 0), (0 1 0) and (0 0 1).

On the basis of the quasi-harmonic model within the first-principles study, the dependence of Debye temperature, the bulk modulus, entropy and heat capacity (C_v and C_p) on

pressure and temperature are obtained in the whole pressure range from 0 to 8 GPa and temperatures below the melting temperature 1000 K and discussed. It is found that the bulk modulus rises with increasing pressure, and decreases with increasing temperature. In conclusion, the quasi-harmonic

approach predicts a relatively similar behaviour for both quaternary Li-containing diamond-like semiconductors $\text{Li}_2\text{CdGeS}_4$ and $\text{Li}_2\text{CdSnS}_4$.

These materials have polarizable M-S bonds resulting in high (NLO) coefficients; yet also have wider band gaps that may result in higher laser damage thresholds.

References

- [1] Kanno R, Hata T, Kawamoto Y and Irie M 2000 *Solid State Ion.* **130** 97
- [2] Goetzberger A, Hebling C and Schock H-W 2003 *Mater. Sci. Eng.* **R40** 1
- [3] Hahn H, Frank G, Klingler W, Meyer A D and Störger G 1953 *Z. Anorg. Allg. Chem.* **271** 153
- [4] Guo Q, Hillhouse H W and Agrawal R 2009 *J. Am. Chem. Soc.* **131** 11672
- [5] Ford G M, Guo Q, Agrawal R and Hillhouse H W 2011 *Chem. Mater.* **23** 2626
- [6] Fella M C, Uhl A R, Romanyuk Y E and Tiwari A N 2012 *Phys. Status Solidi* **A209** 1043
- [7] Brant J A, Clark D J, Kim Y S, Jang J I, Zhang J-H and Aitken J A 2014 *Chem. Mater.* **26** 3045
- [8] Ohmer M C, Pandey R and Bairamov B H 1998 *MRS Bull.* **23** 16
- [9] Catella G C and Burlage D 1998 *MRS Bull.* **23** 28
- [10] Davidyuk G E, Parasyuk O V, Semenyuk S A and Romanyuk Y E 2003 *Inorg. Mater.* **39** 919
- [11] Liu M L, Chen I W, Huang F Q and Chen L D 2009 *Adv. Mater.* **21** 3808
- [12] Shi X Y, Huang F Q, Liu M L and Chen L D 2009 *Appl. Phys. Lett.* **94** 122103
- [13] Sevik C and Çağın T 2010 *Phys. Rev. B* **82** 045202
- [14] Pearton S J, Abernathy C R, Norton D P, Hebard A F, Park Y D, Boatner L A and Budai J D 2003 *Mater. Sci. Eng.* **R40** 137
- [15] Bachmann K J, Buehler E, Shay J L and Wernick J H 1975 *U. S. Publ. Pat. Appl.* **B 382** 021
- [16] Parthé E, Yvon K and Dietch R H 1969 *Acta Crystallogr. Sec. B* **25** 1164
- [17] Schäfer W and Nitsche R 1974 *Mater. Res. Bull.* **9** 645
- [18] Moodie A F and Whitfield H J 1986 *Acta Crystallogr. Sec. B* **42** 236
- [19] Roque Infante E, Delgado J M and López Rivera S A 1997 *Mater. Lett.* **33** 67
- [20] Parasyuk O V, Gulay L D, Romanyuk Y E and Olekseyuk I D 2002 *J. Alloy compd.* **334** 143
- [21] Quintero M, Barreto A, Grima P, Tovar R, Quintero E, Porras G S, Ruiz J, Woolley J C, Lamarche G and Lamarche A-M 1999 *Mater. Res. Bull.* **34** 2263
- [22] Parasyuk O V, Gulay L D, Romanyuk Y E and Piskach L V 2001 *J. Alloy compd.* **329** 202
- [23] Li Y, Fan W, Sun H, Cheng X, Li P and Zhao X 2011 *J. Phys.: Condens. Matter* **23** 225401
- [24] Li X, Peng W and Fu H 2013 *J. Alloy compd.* **581** 867
- [25] Devi M S and Vidyasagar K 2002 *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **9** 2092
- [26] Lekse J W, Moreau M A, McNerny K L, Yeon J, Halasyamani P S and Aitken J A 2009 *Inorg. Chem.* **48** 7516
- [27] Wei L, Fan W, Li Y, Zhao X and Yang L 2013 *J. Solid. State. Chem.* **201** 48
- [28] Parasyuk O V, Olekseyuk I D, Piskach L V, Volkov S V and Pekhnyo V I 2005 *J. Alloy compd.* **399** 173
- [29] Davydyuk G Y, Parasyuk O V, Romanyuk Y E, Semenyuk S A, Zaremba V I, Piskach L V, Kozioł J J and Halka V O 2002 *J. Alloy compd.* **339** 40
- [30] Brunetta C D, Karuppanan B, Rosmus K A and Aitken J A 2012 *J. Alloy compd.* **516** 65
- [31] Jackson A G, Ohmer M C and LeClair S R 1997 *Infrared Phys. Technol.* **38** 233
- [32] Chapuis G and Niggli A 1972 *Acta Crystallogr. Sec. B* **28** 1626
- [33] Blaha P, Schwarz K, Madsen G K H, Kvasnicka D and Luitz J 2001 *WIEN2K, An Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties, Karlheinz Schwarz* (Wien, Austria: Techn. Universität) ISBN3-9501031-1-1-2
- [34] Kohn W and Sham L J 1965 *Phys. Rev. A* **140** 1133
- [35] Perdew J P, Burke S and Ernzerhof M 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 3865
- [36] Engel E and Vosko S H 1993 *Phys. Rev. B* **47** 13164
- [37] Jepson O and Anderson O K 1971 *Solid State Commun.* **9** 1763
- [38] Liu Q J, Liu Z T, Feng L P and Tian H 2010 *Solid State Sci.* **12** 1748
- [39] Saniz R, Ye L H, Shishidou T and Freeman A J 2006 *Phys. Rev. B* **74** 014209
- [40] Holm B, Ahuja R, Yourdshahyan Y, Johansson B and Lundqvist B I 1999 *Phys. Rev.* **B59** 12777
- [41] Wooten F 1972 *Optical Properties of Solids* (New York and London: Academic press)
- [42] Otero-de-la-Roza A, Abbasi-Pérez D and Luaña V 2011 *Comput. Phys. Commun.* **182** 2232
- [43] Otero-de-la-Roza A and Luaña V 2011 *Comput. Phys. Commun.* **182** 1708
- [44] Peng W, Li X and Du J 2013 *Mater. Trans.* **54** 2167
- [45] Bernert T and Pfitzner A 2006 *Z. Anorg. Allg. Chem.* **632** 1213
- [46] Bernert T and Pfitzner A 2005 *Z. Kristallogr.* **220** 968
- [47] Parasyuka O V, Romanyuka Y E and Olekseyuk I D 2005 *J. Cryst. Growth* **275** 159
- [48] Shannon R D 1976 *Acta Crystallogr. Sec. A* **32** 751
- [49] Emsley J 1997 *J. The Elements* (Oxford: Oxford University Press)
- [50] Parasyuk O, Kityk I V, Kamarudin H and Chmiel M 2012 *Spectrochimica Acta Part A* **93** 274
- [51] Charifi Z, Baaziz H, El Haj Hassan F and Bouarissa N 2005 *J. Phys.: Condens. Matter* **17** 4083
- [52] Ichikawa T, Maeda T, Matsushita H and Katsui A 2000 *J. Adv. Sci.* **12** 99
- [53] Reshak A H, Nouneh K, Kityk I V, Bila J, Auluck S, Kamarudin H and Sekkat Z 2014 *Int. J. Electrochem. Sci.* **9** 955
- [54] Pauling L 1960 *The Nature of the Chemical Bond* 3rd edn (Ithaca: Cornell University Press)
- [55] Christman J R 1988 *Fundamentals of Solid State Physics* (New York: Wiley)
- [56] Ravindran P, Fast L, Korzhavyi P A, Johansson B, Wills J and Eriksson O 1998 *J. Appl. Phys.* **84** 4891
- [57] Petit A T and Dulong P L 1819 *Ann. Chim. Phys.* **10** 395
- [58] Debye P 1912 *Ann. Phys.* **39** 789
- [59] Anderson O L and Zou K 1989 *Phys. Chem. Miner.* **16** 642