

OREPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE & POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR

& DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE DJILALLI LIABES SIDI BEL-ABBES

Faculté Des Sciences Exactes

Département Matériaux Et Développement Durable

Laboratoire d'études des matériaux et instrumentations optiques  
(LEMIO)



# THESE DE DOCTORAT

Présenté par : **BENBELLIL Nadjat**

POUR OBTENIR LE DIPLOME DE Doctorat

Domaine : Science De La Matière

Filière : Physique

Spécialité : **Simulation Physique des matériaux**

Intitulé du sujet

**Etudes Ab-Initio Des Quelques Nouveaux Matériaux  
Semi-Conducteurs Pour Des Applications Photovoltaïques : Etude  
Des Propriétés Physiques**

Devant le jury composé de :

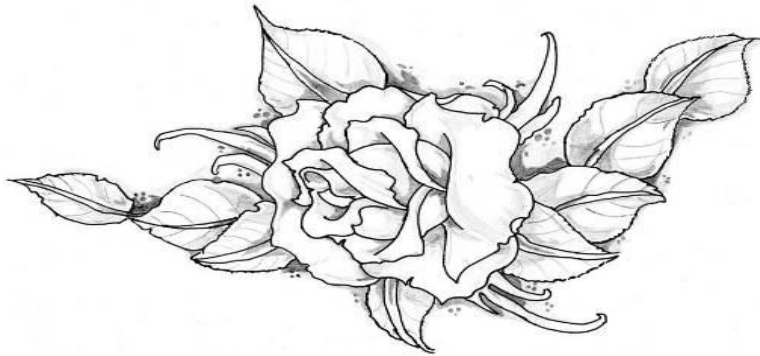
- |   |                           |                   |                           |                 |
|---|---------------------------|-------------------|---------------------------|-----------------|
| • | <b>YAKOUBI Abdelkader</b> | <b>Professeur</b> | <b>Président</b>          | <b>UDL, SBA</b> |
| • | <b>LITIMEIN Fatma</b>     | <b>Professeur</b> | <b>Directeur de thèse</b> | <b>UDL, SBA</b> |
| • | <b>CHIKER Fafa</b>        | <b>Professeur</b> | <b>Examineur</b>          | <b>UDL, SBA</b> |
| • | <b>BARAKA Oussama</b>     | <b>MCA</b>        | <b>Examineur</b>          | <b>U,Chlef</b>  |

Année universitaire : 2021-2022

*A mes chers parents,*

*A mes sœurs et à mes frères,*

*A tous ceux qui me sont chers, ...*





A monsieur le professeur "Jamil KHALIFEH"

C'est un grand honneur et une fierté d'être votre stagiaire, vous m'avez connu par mail, doctorante ayant besoin d'aide, vous m'avez adopté et accepté de s'engager dans la codirection de cette thèse et m'a donné l'opportunité de participer au laboratoire de physique théorie, Mes sincères remerciements, vous m'avez guidé tout au long de mes recherches et jusqu'à la réalisation de ce travail. Vos qualités humaines et scientifiques sont l'expression d'un enseignant performant. Grâce à votre aide j'ai pu terminer cette thèse, vous êtes bien veillant, aimable, Je vous remercie également pour votre gentillesse, votre disponibilité et les conseils que vous m'avez prodigués. Je saisis cette occasion pour vous exprimer ma profonde gratitude tout en vous témoignant mon respect.

« رحمك الله وأسكنك فسيح جناته »

A monsieur le professeur "Ahmad MOUSSA"

Je tiens tout particulièrement à remercier mon professeur Ahmad MOUSSA de m'avoir encouragé et d'avoir pris le temps de m'écouter et de discuter avec moi. Leurs commentaires m'ont permis de voir mon travail sous un autre angle. Pour tout cela, je le remercie.

A Madame "Dr. Nada TALAL"

Recevez toute ma gratitude et ma reconnaissance pour votre gentillesse, votre aide, votre disponibilité, vos conseils précieux que vous m'avez prodigués et aussi de m'accorder votre temps pour la réalisation de mon travail de recherche.



# *REMERCIEMENTS*

*Je remercie tout d'abord le mon Dieu tout puissant qui m'a aidé à élaborer cette thèse.*

*Après un cursus universitaire de onze ans J'ai eu le plaisir d'être encadré par  
**Pr.LITIMEIN Fatma** que je lui adresse mes remerciements pour m'avoir constamment  
guidé tout le long de mon projet et pour les précieux conseils qu'ils m'ont donnés, et  
pour sa serviabilité, sa disponibilité et ses conseils constructifs.*

*Je tiens à remercier, le président de jury, **Mr.YAKOUBI Abdelkader**, et  
les examinateurs, **Mme.CHIKER Fafa** et **Mr. BARAKA Oussama**, pour l'honneur qu'ils  
m'ont fait en acceptant de juger ce travail.*

*Par la même occasion, je tiens à remercier tous mes professeurs qui se sont succédé  
durant ma formation pour me prodiguer des renseignements qui me permettront de me  
lancer dans la vie active.*

*Je remercie mes amies qui m'ont aidée et conseillée dans ce travail.*

# Table des Matières

Liste des figures .....	1
Liste des tableaux .....	4
Introduction générale .....	6
Références: .....	11
Chapitre I : Cadre général de la « DFT » .....	12
I.1 Hamiltonien exact du cristal .....	12
I.2 La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité .....	12
I.2.1 Approximation de Born-Oppenheimer .....	13
I.2.2 Approximation des électrons libres (Hartree) .....	14
I.3. Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) .....	16
I.3.1. Théorèmes de Hohenberg et Kohn.....	16
I.3.2. Les équations de Kohn- Sham .....	18
I.3.3. La fonctionnelle d'échange-corrélation .....	19
a) L'approximation de la densité locale (LDA).....	20
b) L'approximation du gradient généralisé (GGA).....	21
c) l'approximation de Tran-Blaha du potentiel modifié de Becke- Johnson [TB-mBJ].....	21
I.3.4. Résolution des équations de Kohn-Sham .....	22
Références .....	25
Chapitre II: La méthode des ondes planes linéairement augmentées « FP-LAPW ».....	27
II.1 Les méthodes de calcul.....	27
II.1.1 Introduction .....	27
II.1.2 La méthode des ondes planes augmentées (APW).....	27
II.1.3 La méthode des ondes planes augmentées et linéarisées (FP-LAPW) .....	28
II.1.4 Principe de la méthode LAPW .....	30
II.1.5 Les rôles des énergies de linéarisation ( $E_l$ ) .....	32
II.1.6 Développement en orbitales locales .....	32
a) La méthode LAPW+LO .....	33
b) La méthode APW+LO .....	33
II.1.7 Le concept de la méthode FP-LAPW .....	34
II.2 Le code WIEN2k .....	35
II.2.1 Initialisation .....	35
II.2.2 Calcul auto-cohérent (ou self-consistant) .....	36

II.2.3	Détermination des propriétés .....	36
	Références .....	38
	Chapitre III : Résultats et discussions .....	40
III.1	Détails de calcul.....	40
III.2	Test de convergence .....	41
III.3	Propriétés structurales .....	44
III.3.1	Structure cristalline.....	44
III.3.2	L'optimisation géométrique ou structurale .....	45
III.5	Propriétés thermodynamiques .....	52
III.5.1	L'effet de la température sur les propriétés structurales.....	53
III.5.2	Capacité calorifique .....	56
III.5.3	Coefficient de dilatation thermique .....	58
III.5.4	L'entropie .....	59
III.5.5	Température de Debye.....	61
III.4	Propriétés électroniques.....	62
III.4.1	Structure de bande .....	62
III.4.2	La densité d'états électronique .....	65
III.6	Propriétés optiques .....	68
III.6.1	la fonction diélectrique .....	69
III.6.2	Le coefficient d'absorption .....	71
III.6.3	L'indice de réfraction $n(\omega)$ et le coefficient d'extinction $K(\omega)$ .....	73
III.6.4	Le coefficient de réflexion .....	75
III.6.5	La perte d'énergie .....	76
III.7	Propriétés thermoélectriques .....	78
III.7.1	coefficient de Seebeck .....	79
III.7.2	la conductivité électrique .....	81
III.7.3	La conductivité thermique .....	83
III.7.4	Le facteur de mérite .....	85
	Références .....	87
	Conclusion Genrale .....	90
	Résumé.....	92

# Liste Des Figures

## Chapitre I : Cadre général de la « DFT »

**Figure.I-1.** Mise en œuvre algorithmique de l'approximation de Born-Oppenheimer .....14

**Figure.I-2.** Le cycle self-consistent dans le calcul de la fonctionnelle de densité .....24

## Chapitre II : La méthode des ondes plane linéairement augmentées «FP-LAPW»

**Figure.II-1.** Potentiel cristallin d'un réseau carré à deux dimensions (a) potentiel total et (b) potentiel muffin-tin ..... 28

**Figure.II-2.** Schéma de la répartition de la maille élémentaire en sphères atomiques et en région interstitielle ..... 29

**Figure.II-3.** initialisation ..... 36

**Figure.II-4.** L'organigramme du code WIEN2k ..... 37

## Chapitre III : Résultats et discussions

**Figure.III-1.** Variation de l'énergie totale en fonction de  $R_{MT} \cdot K_{max}$  calculés par la LDA(a) et WC-GGA (b) pour le composé  $SnZrS_3$  ..... 42

**Figure.III-2.** Variation de l'énergie totale en fonction du nombre de points spéciaux K par la LDA (a) et la GGA (b) pour le composé  $SnZrS_3$ . ..... 43

**Figure.III-3.** La structure cristalline de  $SnZrS_3$ (a) et  $SnZrSe_3$ (b) ..... 45

**Figure.III-4.** La Variation de l'énergie totale du  $SnZrS_3$  en fonction du c/a (a -b) et en fonction du b/a (d-e) en utilisant l'approximation de LDA et WC-GGA respectivement. .... 49

**Figure.III-5.** La Variation de l'énergie totale du  $SnZrSe_3$  en fonction du c/a (a -b) et en fonction du b/a (d-e) en utilisant l'approximation de LDA et WC-GGA respectivement ... ..... 50

**Figure.III-6.** Variation de l'énergie totale en fonction du volume pour les deux composés  $SnZrS_3$  et  $SnZrSe_3$  par l'approximation LDA et WC-GGA. .... 51

**Figure.III-7.** La Variation du volume en fonction de la température à différente pression pour les matériaux  $SnZrS_3$ (a) et  $SnZrSe_3$  (b) ..... 54

**Figure.III-8.** La Variation du module de compressibilité B en fonction de la température à différente pression pour les matériaux  $SnZrS_3$ (a) et  $SnZrSe_3$  (b) .....56

<b>Figure.III-9.</b> La variation de la capacité calorifique $C_v$ en fonction de la température à différente pression pour les matériaux $\text{SnZrS}_3(\text{a})$ et $\text{SnZrSe}_3(\text{b})$ .....	58
<b>Figure.III-10.</b> Variation du coefficient de dilatation thermique $\alpha_v$ en fonction de la température à différente pression pour les matériaux $\text{SnZrS}_3(\text{a})$ et $\text{SnZrSe}_3(\text{b})$ .....	59
<b>Figure.III-11.</b> Variation de l'entropie $S$ en fonction de la température à différente pression pour les composés $\text{SnZrS}_3(\text{a})$ et $\text{SnZrSe}_3(\text{b})$ .....	60
<b>Figure.III-12.</b> La variation de la température de Debye ( $\theta_D$ ) en fonction de la température à différente pression pour les matériaux $\text{SnZrS}_3(\text{a})$ et $\text{SnZrSe}_3(\text{b})$ .....	61
<b>Figure.III-13.</b> La zone de Brillouin zone du système orthorhombique de groupe d'espace $\text{Pnma}$ ..	63
<b>Figure.III-14.</b> les structures de Bandes électroniques pour $\text{SnZrS}_3$ et $\text{SnZrSe}_3$ par la fonctionnelle WC-GGA et mBJ-GGA .....	65
<b>Figure.III-15.</b> Densité d'états totale et partielle pour $\text{SnZrS}_3(\text{a})$ et $\text{SnZrSe}_3(\text{b})$ en utilisant mBJ-GGA.....	67
<b>Figure.III-16.</b> Etapes du calcul de la constante diélectrique complexe par le code WIEN2K .....	68
<b>Figure.III-17.</b> La partie réelle $\epsilon_1(\omega)$ (rouge) et imaginaire $\epsilon_2(\omega)$ (noire)de la fonction diélectrique (suivant les trois directions $x$ , $y$ et $z$ ) pour $\text{SnZrS}_3(\text{a})$ et $\text{SnZrSe}_3(\text{b})$ .....	71
<b>Figure.III-18.</b> Le Coefficient d'absorption en fonction de l'énergie pour les composés $\text{SnZrS}_3(\text{a})$ et $\text{SnZrSe}_3(\text{b})$ (suivant les trois directions $x$ , $y$ et $z$ ).....	72
<b>Figure.III-19.</b> La variation de l'indice de réfraction $n(\omega)$ (noire) et le coefficient d'extinction $k(\omega)$ (rouge)en fonction de l'énergie (suivant les trois directions $x$ , $y$ et $z$ ) pour $\text{SnZrS}_3(\text{a})$ et $\text{SnZrSe}_3(\text{b})$ .....	74
<b>Figure.III-20.</b> La variation des spectres de réflectivité $R(\omega)$ en fonction de l'énergie pour les composés $\text{SnZrS}_3(\text{a})$ et $\text{SnZrSe}_3(\text{b})$ (suivant les trois directions $x$ , $y$ et $z$ ) .....	76
<b>Figure.III-21.</b> La perte d'énergie des électrons $L(x)$ en fonction de l'énergie pour le $\text{SnZrS}_3(\text{a})$ et $\text{SnZrSe}_3(\text{b})$ (suivant les trois directions $x$ , $y$ et $z$ ).....	77
<b>Figure.III-22.</b> La variation du coefficient de Seebeck pour $\text{SnZrS}_3(\text{a})$ et $\text{SnZrSe}_3(\text{b})$ en fonction de la température .....	80
<b>Figure.III-23.</b> La conductivité électrique sur le taux de relaxation $\sigma/\tau$ ( $10^{19}/\Omega \text{ ms}$ ) en fonction de la température pour $\text{SnZrS}_3(\text{a})$ et $\text{SnZrSe}_3(\text{b})$ .....	82



**Figure.III-24.** La variation de la conductivité thermique  $K_e/\tau$  ( $10^{13}$  W / mK s) en fonction de la température pour SnZrS<sub>3</sub>(a) et SnZrSe<sub>3</sub>(b)..... 84

**Figure.III-25.**Facteur de Mérite ZT en fonction de la température pour SnZrS<sub>3</sub>(a) et SnZrSe<sub>3</sub>(b) .....86

## Liste des tableaux

### Chapitre III : Résultats et discussions

<b>Tableau.III-1.</b> Paramètres constitutifs utilisés dans nos calculs par la méthode FP-LAPW pour les matériaux $\text{SnZrS}_3$ et $\text{SnZrSe}_3$ .....	49
<b>Tableau III-2.</b> Les positions atomiques relaxées pour les composés $\text{SnZrS}_3$ et $\text{SnZrSe}_3$ , calculées par la LDA et WC-GGA .....	52
<b>Tableau III-3.</b> Les paramètres de réseaux a, b, et c à l'équilibre, le module de compressibilité B(GPa) et sa dérivée B' pour les composés $\text{SnZrCH}_3$ (CH= S et Se) calculés par la LDA et WC-GGA.....	53
<b>Tableau.III-4.</b> Valeurs des gaps d'énergie (en eV) calculées par la LDA, WC- GGA, EV-GGA et mBJ-GGA pour les composés $\text{SnZrS}_3$ et $\text{SnZrSe}_3$ .....	64
<b>Tableau.III-5.</b> Les valeurs de coefficient Seebeck (S) et facteur de mérite (ZT) à la température 300K EV-GGA et mBJ-GGA pour les composés $\text{SnZrS}_3$ et $\text{SnZrSe}_3$ .....	79



## INTRODUCTION GENERALE



« Simplifier les causes et généraliser les effets, doit être le but d'un physicien »

George Louis Leclerc

La description de la matière a depuis toujours intrigué l'humanité. Vu l'immense diversité des formes que prend celle-ci à l'échelle humaine, on a pensé à une échelle plus petite, elle existe sous une forme plus fondamentale. Aujourd'hui, c'est la théorie de la physique quantique qui peut nous définir cette matière et tous les phénomènes naturels. A l'échelle microscopique, elle explique le comportement des particules, des atomes et des molécules. Elle permet la description théorique des propriétés physiques de la matière dépendant des lois qui régissent les interactions des particules, mais en pratique beaucoup d'insuffisances restent à combler. Au cours de ces dernières années, des techniques développées théoriques et expérimentales ont rendu plus facile l'étude des propriétés physiques des matériaux. Les propriétés de la matière dépendent des lois qui gouvernent les interactions des électrons et des noyaux atomiques, car ces particules constituent la matière ordinaire. Leurs interactions sont entièrement décrites par les lois de la mécanique quantique. L'approche physique a contribué à classer les techniques de calcul en deux classes : les méthodes classiques qui font systématiquement usage de la mécanique Newtonienne et les méthodes quantiques qui font appel à une description et une résolution purement quantique du système étudié. Cette étude est reliée aux méthodes de calcul qui peuvent être subdivisées en trois groupes :

Les méthodes empiriques : qui utilisent l'expérience pour trouver les valeurs des paramètres, et qui peuvent être appliquées à des processus de formation des matériaux.

Les méthodes semi- empiriques : qui nécessitent les paramètres atomiques et les résultats expérimentaux pour prédire d'autres propriétés qui ne sont pas encore déterminées expérimentalement et qui permettent d'étudier également des systèmes complexes et parfois quelques propriétés moléculaires.

Les méthodes ab-initio (ou du premier-principes) : utilisent seulement les constantes atomiques comme paramètres d'entrée pour la résolution de l'équation de Schrödinger et qui sont plus limitées par la taille du système à étudier, mais permettent de déterminer avec précision les propriétés spectroscopiques, structurales et énergétiques. Les calculs du premier principe nous permettent une étude plus exacte des propriétés structurales, électronique, optiques des différents composés et alliages. De cette façon, on peut explorer la tendance dans les propriétés physiques

pour identifier les qualités de ces matériaux qui peuvent nous indiquer sur leurs domaines d'applications et leurs intérêts industriels. Le but principal des méthodes du premier principe devait atteindre le self consistence. Cet effet est d'une grande importance pour les systèmes qui présentent un transfert de charge net entre les différents types d'atomes. L'amélioration la plus importante qui a été élaborée dans les approches du premier-principes, a été le développement récent de la méthode linéaire de potentiel total à base des ondes planes augmentées « FP-LAPW » [1], c'est l'une des méthodes qui se base sur la théorie de la fonctionnelle de la densité « DFT » [2] qui est due à Hohenberg & Kohn (1964). Son but principal est la modélisation de l'interaction électron-électron. Elle décrit le comportement des électrons fortement liés en présence du champ électrostatique des ions, ainsi l'électron se trouve plongé dans un potentiel effectif non-local.

Au cours de ces dernières années, un grand progrès a été réalisé par les chimistes, les physiciens et technologistes pour étudier et élaborer de nouveaux matériaux par diverses méthodes expérimentales et théoriques. Parmi eux les matériaux semi-conducteurs dites « des chalcogénures » (les matériaux chalcogénures sont composés d'éléments chimiques chalcogènes qui sont le soufre S, le sélénium Se et le tellure Te). Les caractéristiques électroniques et optiques particulières de leurs phases amorphes et cristallines permettent d'envisager des applications variées. Ces matériaux sont généralement connus pour leur usage dans les systèmes de stockage optique, comme par exemple les CD-RW, DVD-RW et DVD-RAM qui exploitent leur fort contraste de propriétés optiques entre phase amorphe et phase cristalline caractéristique. Ils sont développés aujourd'hui pour des usages photoniques.

Au début des années 1974, Muller et Roy, montrent une relation qui relie les rayons ioniques cation-anion et leurs structures afin de classer les composés ternaires synthétisé expérimentalement. Ces composés correspondent aux familles de matériaux  $A_2BX_4$ ,  $ABX_4$  et  $AB_2X_4$ . Plus récemment, les résultats de Muller et Roy [3] ont été vérifiés pour les derniers systèmes de matériaux disponibles où d'autres matériaux comme les composés  $ABX_3$  sont toujours en débat et leur structure n'est pas très bien connue. Ceci est dû au manque des données précises de leurs structures cristallines.

Récemment, des pérovskites à base de chalcogénures des sulfures et des sélénures et de métaux de transition ont été synthétisées avec succès. Les travaux expérimentaux et théoriques

récentes montrent que leur bande interdite énergétique varie dans une gamme allant de l'infrarouge à la région visible du spectre électromagnétique, promettant ainsi des valeurs de coefficient d'absorption élevées, de faibles masses effectives et une efficacité de luminescence élevée. Toutes ces propriétés prouvent leur usage dans le domaine de la technologie électroniques, optiques et dans le domaine de la conversion d'énergie. De plus, l'étude expérimentales des composés  $AZrS_3$  ( $A = Ba, Sr$ ),  $LaYS_3$  et  $Ba_3Zr_2S_7$  montrent que ces derniers ont un gap d'énergie directe qui varie de 1,3 eV à 2,0 eV promettant des mêmes caractéristiques des propriétés ; i.e des valeurs de coefficient d'absorption élevées, de petites valeurs de la masse effective et une efficacité de luminescence élevée [4–5].

Pendant longtemps presque avant un demi-siècle, les matériaux  $SnMS_3$  ( $M = V, Ti, Nb$ ) été étudiés par la technique de la diffraction des rayons X sur monocristaux ; qui est une technique puissante d'analyse des solides cristallisés. De plus les structures cristallines de  $BaZrS_3$ ,  $BaHfS_3$ ,  $SnHfS_3$ ,  $PbHfS_3$  et de nombreux autres matériaux liés à cette classe ont été explorées par la technique de transport en phase vapeur. La structure trouvé est une structure de type  $NH_4CdCl_3$ , cette dernière démontre une réponse appropriée pour les applications thermoélectriques et de transport également [6]. Cependant, plus récemment, des échantillons poly cristallins de  $SnTiS_3$  ont démontré une structure orthorhombique ( $Pnma$ ) où les échantillons de  $Sn_{1.2}Ti_{0.8}S_3$  ont montré une nature semi-conductrice, une résistivité électrique dépendante de la température, ainsi que des valeurs du coefficient Seebeck négatives à température ambiante. De plus, il a été montré que la substitution chimique de l'élément  $Nb^{+5}$  aux sites octaédriques de  $Sn^{+4}$  augmente la concentration en porteurs d'électrons, par la suite entraînant une amélioration de la valeur du facteur de mérite thermoélectrique. Par conséquent, des investigations supplémentaires sur les dimensionnalités de la structure cristalline, et son influence à leurs structure électronique et leurs propriétés thermoélectriques sont nécessaires afin d'explorer davantage ces chalcogénures et ces sulfides[7].

D'autres études [8, 9] confirment également que les matériaux  $SnMS_3$  et  $SnMSe_3$  ( $M = Zr, Hf$ ) présentent un potentiel de dopage symétrique où on peut les rend des semi-conducteurs de type p et n, et par conséquent des matériaux plus adaptés aux applications photovoltaïque à homojonction.

Bien que d'autres études soient rapportées dans la littérature, leur potentiel est peu exploré de manière exhaustive. À la fois, la structure cristalline de  $\text{SnZrS}_3$  a également été étudiée [10], mais peu de ses propriétés physiques ont été trouvées dans la littérature. Autrement dit, aucune étude n'a été rapportée sur leurs propriétés électroniques (gap, DOS, et densité de charge), optiques et thermodynamiques de  $\text{SnZrS}_3$  qui sont trop important de comprendre la capacité de ce matériau pour des applications optoélectroniques, photovoltaïques.

Dans cette étude, nous allons étudier les propriétés optoélectroniques, thermodynamiques et thermoélectriques des composés  $\text{SnZrS}_3$  et  $\text{SnZrSe}_3$ . Les seuls sujets de recherche trouvés sur ces matériaux et pouvant être cités comme bibliographies sont la thèse de Hersh [8] et Annette Pauline Richard [9]. Récemment, Hersh a étudié deux nouveaux matériaux qui sont le  $\text{SnZrS}_3$  et le  $\text{SnHfS}_3$  comme matériaux absorbants prometteurs [8]. Ces derniers sont intéressants à exploiter puisqu'ils possèdent un gap énergétique de 1,5 eV et 1,6 eV respectivement. Dans sa thèse, Annette Pauline Richard a rapporté pour la première fois la croissance des structures monocristallines de  $\text{Sn}_{1.78}\text{Zr}_{0.22}\text{S}_3$  et  $\text{SnZrSe}_3$  [9]. Le premier pic d'absorption optique mesuré pour ces matériaux a été localisé dans une plage d'énergie allant de 0,8 eV à 1,4 eV. Par conséquent, les recherches sur les propriétés optiques des composés  $\text{SnZrS}_3$  et  $\text{SnZrSe}_3$  sont cruciales du point de vue qu'ils sont intéressants pour plusieurs applications et même intéressants pour le domaine de la physique fondamentale. La connaissance des propriétés thermodynamiques, de la température de Debye, de la capacité thermique spécifique, des coefficients de dilatation thermique à haute pression et à haute température est également essentielle pour la fabrication de dispositifs. En gardant à l'esprit ces questions d'importance fondamentale, nous étudions en détail les propriétés structurales, électroniques, optiques, thermodynamiques et thermoélectriques de ces nouveaux composés de chalcogénures  $\text{SnZrCH}_3$  (CH = S et Se). La relation entre les propriétés physiques de ces matériaux est étudiée pour la première fois.

Cette thèse comporte quatre parties. Dans un premier temps, nous exposerons en détail la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et les notions de base et les différentes approximations utilisées dans cette théorie.

Dans une seconde partie, nous présenterons la méthode des ondes planes linéarisées (LAPW) ainsi que le code avec lequel nous avons réalisé notre étude.

## **Introduction Générale**

Par la suite, dans la troisième partie nous la consacrerons à la présentation des résultats de nos calculs relatifs aux différentes propriétés (structurales, thermodynamiques, électroniques optiques et thermoélectriques) pour les composés  $\text{SnZrS}_3$  et  $\text{SnZrSe}_3$  et à leur interprétation ainsi qu'à la comparaison avec certains travaux expérimentaux disponibles dans la littérature.

Enfin nous terminerons avec une conclusion générale résumant tous les principaux résultats de ce travail.



### References

- [1] G.K.H. Madsen, P. Blaha, K. Schwarz, E. Sjöstedt, L. Nordstrom, Efficient linearization of the augmented plane-wave method, *Phys. Rev. B* 64, 195134 (2001).
- [2] P. Hohenberg, W. Kohn, Inhomogeneous electron gas, *Phys. Rev.* 136, B864 (1964).
- [3] R. Roy, O. Muller, *The Major Ternary Structural Families*, Heidelberg, and New York (Springer Verlag), Berlin, (1974).
- [4] A. Swarnkar, W.J. Mir, R. Chakraborty, M. Jagadeeswararao, T. Sheikh, A. Nag, Are chalcogenide perovskites an emerging class of semiconductors for optoelectronic properties and solar cell? *Chem. Mater.* 31 (3) 565–575 (2019).
- [5] S. Perera, H. Hui, C. Zhao, H. Xue, F. Sun, C. Deng, N. Gross, C. Milleville, X. Xu, D. F. Watson, B. Weinstein, Yi-Yang Sun, S. Zhang, H. Zeng, Chalcogenide perovskites – an emerging class of ionic semiconductors, *Nano Energy* 22 ,129–135 (2016).
- [6] G.A. Wiegers, A. Meetsma, R.J. Haange, J.L. de Boer, Crystal growth, structure and some properties of  $\text{PbNbS}_3$ ,  $\text{SnNbS}_3$ ,  $\text{LaNbS}_3$  and related misfit layer compounds, *Solid State Ion.* 32/33 ,183–191 (1989).
- [7] H. Nishiate K. Suekuni, et al., electronic structure and thermoelectric properties of  $\text{SnTiS}_3$  with a quasi-one-dimensional structure, *J. Appl. Phys.* 125, 175111 (2019).
- [8] P.A. Hersh, *Wide Band Gap Semiconductors and Insulators: Synthesis, Processing and Characterization* (Published Doctoral Dissertation in Chemistry), Corvallis, Oregon State University, the United States, (2007).
- [9] A.P. Richard, *Single Crystal Growth, Powder Synthesis and Characterization of Layered Chalcogenide Semiconductors*. (Published Doctoral Dissertation in Chemistry), Corvallis, Oregon State University, United States, (2011).
- [10] A. Meetsma, G. A. Wiegers, J.L. de Boer, Structure determination of  $\text{SnZrS}_3$ , *Acta Cryst.* C49 ,2060–2062. (1993).



## Chapitre I : Cadre général de La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité « DFT »



« Les lois physiques fondamentales nécessaires à la théorie mathématique d'une grande partie de la physique et de la totalité de la chimie sont ainsi complètement connues, et la difficulté est seulement que l'application exacte de ces lois mène à des équations beaucoup trop complexes pour être résolues »

Paul A.M. Dirac, 1929

## I-1 Hamiltonien exact du cristal

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

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (\text{I-1})$$

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

$\Psi$  sa fonction d'onde (fonction propre)

$\hat{H}$  son hamiltonien.

Dans le cas simple, l'Hamiltonien se compose de cinq termes : l'énergie cinétique des noyaux et celle des électrons, ainsi que les différentes interactions entre eux.

$$\hat{H} = \hat{T}_n(\vec{R}) + \hat{T}_e(\vec{r}) + \hat{U}_{nn}(\vec{R}) + \hat{U}_{ee}(\vec{r}) + \hat{U}_{ne}(\vec{R}, \vec{r}) \quad (\text{I-2})$$

$\hat{T}$  : Energie cinétique du noyau.

$\hat{T}_e$  : Energie cinétique des électrons.

$\hat{U}_{nn}$  : Interaction coulombienne entre noyaux.

$\hat{U}_{ee}$  : Interaction coulombienne entre électrons.

$\hat{U}_{ne}$  : Interaction coulombienne entre noyaux et électrons.

L'équation (I.1), équation d'Erwin Schrödinger (1926) avec  $\hat{H}$  s'est révélée être extrêmement difficile à résoudre, même dans les cas les plus simples. Effectivement lorsque le nombre d'atomes augmente, les difficultés du calcul augmentent de façon exponentielle. Ainsi, lorsque l'on considère un certain nombre d'électrons  $N$ , leurs fonctions d'ondes dépendent de leurs  $N$  coordonnées tridimensionnelles. Par suite, la fonction globale dépend de  $3N$  variables.

Les diverses méthodes de calcul de la structure de bandes électroniques des matériaux à l'état solide mises au point au cours des dernières décennies reposent sur un certain nombre d'approximations réparties sur trois niveaux :

- 1- L'approximation de Born-Oppenheimer.
- 2- L'approximation de Hartree-Fock.
- 3- Le formalisme de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT)

### I-2.1 Approximation de Born-Oppenheimer

Selon Born Oppenheimer [1], et du fait que les noyaux sont plus lourds que les électrons et donc plus lents, on commence par négliger le mouvement des noyaux par rapport à celui des électrons et l'on ne prend en compte que celui des électrons dans le réseau rigide périodique des potentiels nucléaires. On néglige ainsi l'énergie cinétique des noyaux et l'énergie potentielle noyaux-noyaux devient une constante qu'on peut choisir comme la nouvelle origine des énergies, et l'équation (I.2) devient :

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{V}_{n-e} + \hat{V}_{e-e} \quad (\text{I-3})$$

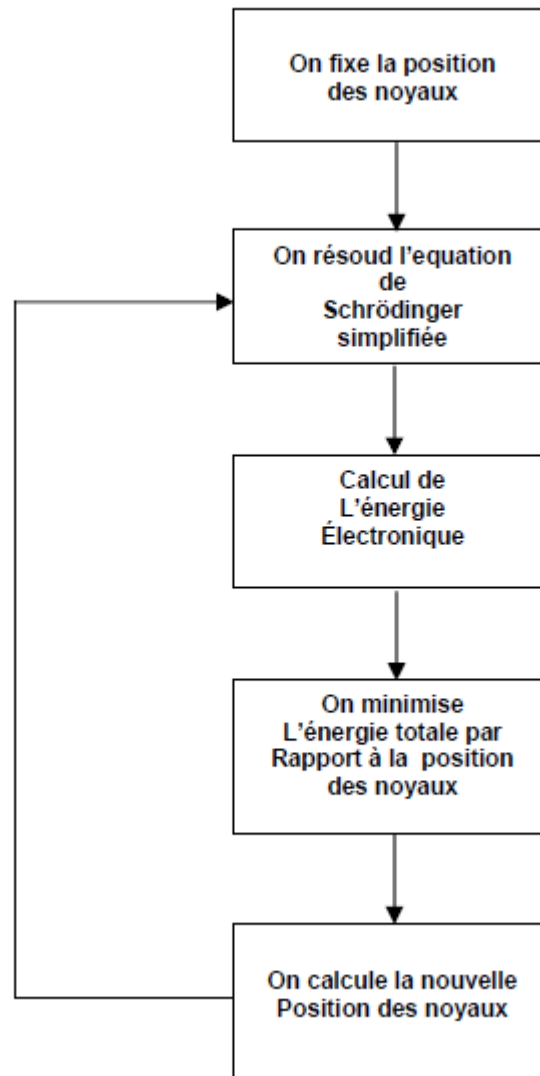
L'approximation de Born-Oppenheimer est qualifiée d'adiabatique car elle consiste à séparer le problème électronique de celui des vibrations du réseau. La fonction d'onde du système, solution de l'équation de Schrödinger dans l'approximation adiabatique peut donc s'écrire sous la forme suivante :

$$\Psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = \Psi_n(\mathbf{R})\Psi_e(\mathbf{r}) \quad (\text{I-4})$$

où :  $\Psi_n$  est la fonction d'onde nucléaire.

$\Psi_e$  est la fonction d'onde électronique.

A ce niveau, il existe plusieurs méthodes de résolution de l'équation (I.3) dont les premières sont celles de Hartree [2] et Hartree-Fock [3] basées sur l'hypothèse des électrons libres. Ces méthodes sont plus utilisées en chimie quantique pour traiter les atomes et les molécules, mais pour les solides elles sont moins précises. Cependant, il existe une méthode moderne et certainement plus puissante qui est la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).



**Figure I-1.** Mise en œuvre algorithmique de l'approximation de Born-Oppenheimer.

## I-2.2 Approximation des électrons libres (Hartree)

L'approximation de Hartree [4] consiste à chercher les fonctions propres de  $H$  sous la forme approchée :

$$\Psi_{\text{approchée}} = \psi_1(r_1) \cdot \psi_2(r_2) \dots \psi_N(r_N) \quad (\text{I-5})$$

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

- La répulsion coulombienne totale  $V_{ee}$  du système électronique est sur-estimée.
- Le principe d'exclusion de Pauli n'est pas pris en compte. Cette seconde conséquence étant plus grave que la première, l'approximation de « Hartree-Fock » [4] a été introduite pour prendre en compte le spin des électrons pour la résolution de l'équation de Schrödinger. L'énergie moyenne électronique est obtenue par minimalisation de l'opérateur hamiltonien par la méthode variationnelle :

$$\langle H \rangle = \frac{\langle \psi | H | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} \quad (\text{I-6})$$

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

$$[-\nabla^2 + W(r) + U_i(r)]\Psi_i = E_i\Psi_i(r) \quad (\text{I-7})$$

Le premier terme potentiel  $W(r)$  de cette équation est issu directement du hamiltonien  $H$ . Il représente l'interaction coulombienne de l'électron avec tous les noyaux du cristal, et il possède la périodicité du réseau de Bravais. Le second terme potentiel de l'équation (I-7),  $U_i(r)$ , appelé potentiel moyen auto-cohérent représente la répulsion coulombienne exercée sur l'électron  $i$  par tous les autres électrons  $j \neq i$ , chacun étant dans son état  $\Psi_j$

$$U_i(r) = \iiint \frac{e^2 \rho_i(r')}{|r - r'|} d^3.r' \quad (\text{I-8})$$

Avec, pour densité électronique au point  $r'$

$$\rho_i(r') = \sum_{j \neq i} |\psi_j(r')|^2 \quad (\text{I-9})$$

Il existe  $N$  équations de la forme (I-7) (une pour chaque électron), toutes différentes et couplées entre elles par les différents potentiels  $U(r)$ . Le calcul est donc sans solution en pratique si l'on

ne procède pas à des approximations supplémentaires. Par conséquent, il faut résoudre l'équation par approximations successives, jusqu'à ce qu'il y ait auto-cohérence des solutions trouvées.

On distingue essentiellement trois groupes de méthodes pour la résolution de l'équation de Schrödinger.

- Les méthodes basées sur une combinaison linéaire d'orbitales atomiques (LCAO) [5-6], utilisables, par exemple, pour les bandes « d » des métaux de transition.
- Les méthodes dérivées des ondes planes orthogonalisées (OPW) [6-7] mieux adaptées aux bandes de conduction de caractère « s-p » des métaux simples.
- Les méthodes cellulaires du type ondes planes augmentées (APW) [8] et la méthode de la fonction de Green de Korringa, Kohn et Rostoker (KKR) [9-10] applicables à une plus grande variété de matériaux. Les méthodes linéarisées mises au point par Andersen [11] : Ondes planes augmentées linéarisées (LAPW) et orbitales « muffin-tin » linéarisées (LMTO), permettent de gagner plusieurs ordres de grandeur dans les temps de calcul.

### I-3 Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

Comme son nom l'indique, c'est une théorie qui utilise la densité électronique en tant que fonction fondamentale au lieu de la fonction d'onde comme c'est le cas dans la méthode de Hartree et Hartree-Fock [2,3]. En fait, l'idée d'utiliser la densité électronique a pour origine les débuts de la mécanique quantique avec les travaux de Thomas [12] et Fermi [13] qui ont tenté d'exprimer l'énergie totale d'un système en fonction de sa densité électronique en représentant son énergie cinétique selon une fonctionnelle de cette grandeur. Cependant, la précision obtenue était inférieure à celle de Hartree-Fock à cause de l'absence du terme d'échange-corrélation. Dirac a amélioré cette théorie en ajoutant au modèle de Thomas et Fermi une énergie d'échange fonctionnelle de la densité électronique, mais le terme de corrélation électronique était toujours absent dans cette nouvelle approche.

#### I-3.1 Théorèmes de Hohenberg et Kohn

Le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est basé sur les deux théorèmes de Hohenberg et Kohn [14]. Premièrement, Hohenberg et Kohn ont montré qu'il

existe une correspondance biunivoque entre le potentiel extérieur et la densité électronique  $\rho(\mathbf{r})$  permettant de représenter le premier comme une fonctionnelle de l'état fondamental de la deuxième. Par conséquent, l'énergie totale du système à l'état fondamental est également une fonctionnelle unique universelle de la densité électronique, soit :

$$E = E[\rho(\mathbf{r})] \quad (\text{I-10})$$

Ce théorème est à la base de la théorie de la fonctionnelle de la densité, il explique l'appellation qui lui a été donnée. Ceci diffère de la méthode Hartree-Fock dans laquelle l'énergie totale du système est fonctionnelle de la fonction d'onde.

Une conséquence immédiate de ce théorème est que la densité électronique détermine de façon unique l'opérateur hamiltonien du système. Ainsi, en connaissant la densité électronique, l'opérateur hamiltonien peut être déterminé, et à travers ce dernier, les différentes propriétés du matériau peuvent être calculées. Deuxièmement, Hohenberg et Kohn ont montré que : pour un potentiel  $V_{\text{ext}}$  et un nombre d'électrons  $N$  donné, l'énergie totale du système atteint sa valeur minimale lorsque la densité  $\rho(\vec{r})$  correspond à la densité exacte de l'état fondamental  $\rho_0(\vec{r})$  soit :

$$E(\rho_0) = \min E(\rho). \quad (\text{I-11})$$

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

$$E[\rho(\vec{r})] = F[\rho(\vec{r})] + \int V_{\text{ext}}(\vec{r})\rho(\vec{r})d^3\vec{r} \quad (\text{I-12})$$

Où  $V_{\text{ext}}(\vec{r})$  représente le potentiel externe agissant sur les particules, et  $F[\rho(\vec{r})]$  représente la fonctionnelle universelle de Hohenberg et Kohn, avec :

$$F[\rho(\vec{r})] = \langle \Psi | T + V | \Psi \rangle \quad (\text{I-13})$$

La connaissance de cette fonctionnelle permet de déterminer l'énergie totale et la densité de charge de l'état fondamental pour un potentiel externe donné en utilisant le principe variationnel. Malheureusement, le théorème de Hohenberg et Kohn ne donne aucune indication de la forme de  $F[\rho(\vec{r})]$ .



### I-3.2 Les équations de Kohn- Sham

Ces équations ont pour objectif la détermination des fonctions d'ondes électroniques  $\psi_0$  qui minimisent l'énergie totale. Les fonctions d'ondes sont déterminées à partir d'une équation similaire à l'équation de Schrödinger d'une manière auto-cohérente. L'équation est donnée par [15] :

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + V_{\text{ion}}(\vec{r}) + V_{\text{H}}(\vec{r}) + V_{\text{XC}}(\vec{r}) \right] |\Psi_i(\vec{r})\rangle = \varepsilon_i |\Psi_i(\vec{r}')\rangle \quad (\text{I-14})$$

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

$V_{\text{ion}}(\vec{r})$  : Le potentiel ionique.

$V_{\text{H}}(\vec{r})$  : Le terme de Hartree est donné par :

$$V_{\text{H}}(\vec{r}) = \int \frac{\rho(\vec{r}_1)\rho(\vec{r}_2)}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 . \quad (\text{I-15})$$

Le potentiel d'échange-corrélation est obtenu à partir de la dérivée de l'énergie d'échange-corrélation  $E_{\text{XC}}$  par rapport à la densité :

$$V_{\text{XC}}(\vec{r}) = \frac{\delta E_{\text{XC}}[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} \quad (\text{I-16})$$

Et la densité est donnée par une somme sur l'ensemble des orbitales occupées :

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\varphi_i(\vec{r})|^2 \quad (\text{I-17})$$

Donc les équations Kohn-Sham peuvent s'écrire sous la forme :

$$H\Psi_i(\vec{r}') = \left[ -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + V_{\text{eff}}(\vec{r}) \right] |\Psi_i(\vec{r})\rangle = \varepsilon_i |\Psi_i(\vec{r}')\rangle \quad (\text{I-18})$$

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

$$V_{\text{eff}}(\vec{r}) = V_{\text{ext}}(\vec{r}) + \int \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \rho(\vec{r}_j) d\vec{r}_j + V_{\text{XC}}(\vec{r}) \quad (\text{I-19})$$

Les orbitales de K-S peuvent être décrits par l'expression suivante :

$$\Psi_i(\vec{k}, \vec{r}) = \sum C_{ij} \phi_j(\vec{k}, \vec{r}) \quad (\text{I-20})$$

$\phi_i(\vec{k}, \vec{r})$ : sont les fonctions de base.

$C_{ij}$  : les coefficients de développement.

Les solutions des équations K-S reviennent à déterminer les coefficients  $C_{ij}$  pour les orbitales occupées qui minimisent l'énergie totale. Si les bases sont données, la matrice Hamiltonienne  $H$  et de chevauchement  $S$  sont construites, l'équation séculaire est définie comme suit :

$$(H - \epsilon_i S) C_i = 0 \quad (\text{I-21})$$

Jusqu'ici, la DFT est une méthode exacte, mais pour que la DFT et les équations de Kohn-Sham deviennent utilisables dans la pratique, on a besoin de proposer une formule pour  $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ . Et pour cela, on est obligé de passer par d'autres approximations.

### I-3.3 La fonctionnelle d'échange-corrélation

L'élaboration des équations de Kohn et Sham a permis de mettre en évidence le fait que la seule fonctionnelle de la densité qui demeure inconnue dans ce formalisme est la fonctionnelle d'échange-corrélation  $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ . Ainsi, pour résoudre les équations de Kohn et Sham, diverses fonctionnelles d'échange-corrélation ont été envisagées. Les effets qui résultent des interactions entre les électrons sont de trois catégories : l'échange, la corrélation dynamique et la corrélation non dynamique.

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

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

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

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

### a- L'approximation de la densité locale (LDA)

Dans l'approximation de la densité locale (Local Density Approximation LDA), il est supposé que la densité électronique peut être traitée localement sous la forme d'un gaz d'électrons uniforme. Ce qui revient à effectuer les deux hypothèses suivantes :

- Les effets d'échange-corrélation sont dominés par la densité située au point  $\vec{r}$ .
- La densité  $\rho(\vec{r})$  est une fonction variant lentement vis-à-vis de  $\vec{r}$ .

Cette approximation consiste donc à considérer que la contribution de  $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$  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 (LDA) peut être écrite sous la forme :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] d^3\vec{r}. \quad (I-22)$$

Dans laquelle  $E_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})]$  représente l'énergie d'échange et de corrélation par électron dans un gaz d'électrons dont la distribution est supposée uniforme. A partir de  $E_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})]$ , le potentiel d'échange-corrélation  $V_{xc}^{LDA}(\vec{r})$  peut être obtenu d'une façon variationnelle selon l'équation :

$$V_{xc}^{LDA}(\vec{r}) = \frac{\delta(\rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})])}{\delta\rho(\vec{r})} \quad (I-23)$$

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

$$\varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r})] = \varepsilon_x[\rho(\vec{r})] + \varepsilon_c[\rho(\vec{r})]. \quad (I-24)$$

où  $\varepsilon_x[\rho(\vec{r})]$  est l'énergie d'échange et  $\varepsilon_c[\rho(\vec{r})]$  est l'énergie de corrélation.

La fonctionnelle  $\epsilon_{xc}$  peut être constante, mais généralement elle est déterminée par des procédures de paramétrage comme celles de Wigner [16], Ceperly et Alder [17], Perdew et Zunger [18], Kohn et Sham [15], Hedin et Lundqvist [19] et Perdew et Wang [20].

### b- L'approximation du gradient généralisé (GGA)

C'est une amélioration de la LDA dans le traitement de l'énergie d'échange-corrélation qui consiste à la rendre dépendante non seulement de la densité électronique mais également de son gradient  $|\nabla\rho(\vec{r})|$ . Ainsi la fonctionnelle  $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$  rend compte du caractère non uniforme du gaz d'électrons.

Dans ce cas, la contribution de  $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$  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 non uniforme. Elle s'écrit de la forme :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \epsilon_{xc}[\rho(\vec{r}), |\nabla\rho(\vec{r})|] d^3\vec{r}. \quad (I-25)$$

Où  $\epsilon_{xc}[\rho(\vec{r}), |\nabla\rho(\vec{r})|]$  représente l'énergie d'échange-corrélation par électron dans un système d'électrons en interaction mutuelle de densité non uniforme. L'utilisation des fonctionnelles de type GGA permet d'accroître de façon significative la précision des calculs en comparaison avec la description fournie par la LDA, en particulier pour l'énergie de liaison des molécules. Ce qui est à l'origine de l'utilisation massive de la DFT par les chimistes dans les années 90, On trouve différentes paramétrisations pour la GGA dont celles de Perdew et al (1992) [21] et Perdew et al (1996) [22] et les versions les plus utilisées sont celles de Perdew et Wang [23] et Perdew [24].

### c- L'approximation de Tran-Blaha du potentiel modifié de Becke-Johnson [TB-mBJ]

Récemment, Tran et Blaha [25] ont proposé une approche alternative pour améliorer l'énergie du band (gap) calculé avec la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) en modifiant le potentiel de Becke-Johnson qui est représenté par la relation suivante :

$$u_{x,\sigma}^{BJ}(r) = u_{x,\sigma}^{BR}(r) + \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{5}{6}} \sqrt{\frac{t_{\sigma}(r)}{\rho_{\sigma}(r)}} \quad (I-26)$$

Ici  $\rho_\sigma = \sum_{i=1}^{N_\sigma} |\Psi_{i,\sigma}|^2$  est la densité d'électron;

$t_\sigma = \left(\frac{1}{2}\right) \sum_{i=1}^{N_\sigma} \nabla^* \Psi_{i,\sigma} \nabla \Psi_{i,\sigma}$  est la densité de l'énergie cinétique.

$$u_{x,\sigma}^{BR}(r) = -\frac{1}{b_\sigma(r)} \left[ 1 - e^{-x_\sigma(r)} - \frac{1}{2} x_\sigma(r) e^{-x_\sigma(r)} \right] \quad (I-27)$$

Est le potentiel d'échange de Becke-Roussel (BR) qui a été proposé au model du potentiel de Coulomb crée par l'échange de trou. Dans l'équation (I-27),  $x_\sigma$  est déterminé à partir de la relation non linéaire introduisant  $\rho_\sigma, \nabla\rho_\sigma, \nabla^2\rho_\sigma$  et  $t_\sigma$ .

$b_\sigma$  est calculé par: 
$$b_\sigma = [x_\sigma^3 e^{-x_\sigma} / (8\pi\rho_\sigma)]^{1/3} \quad (I-28)$$

Tran et Blaha ont introduit un paramètre 'c' pour changer les poids relatifs aux deux termes dans le potentiel de BJ, et le potentiel modifié (TB-mBJ) se formule comme suit:

$$u_{x,\sigma}^{TB-mB}(r) = cu_{x,\sigma}^{BR}(r) + (3c - 2) \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{5}{6}} \sqrt{\frac{t_\sigma(r)}{\rho_\sigma(r)}} \quad (I-29)$$

Une description pour calculer 'c' est représentée dans la référence [25] par:

$$c = \alpha + \beta \left[ \frac{1}{V_{cell}} \int_{cell} \frac{|\nabla\rho(r')|}{\rho(r')} d^3r' \right] \quad (I-30)$$

Où  $V_{cell}$  est le volume de la cellule unitaire et  $\alpha$  et  $\beta$  sont des paramètres libres dont leurs valeurs sont :  $\alpha = -0.012$  et  $\beta = 1.023 \text{ Bohr}^{1/2}$  selon l'ajustement des résultats expérimentaux.

### I-3.4 Résolution des équations de Kohn-Sham

La résolution des équations de Kohn et Sham (I.14) nécessite le choix d'une base pour les fonctions d'onde que l'on peut prendre comme une combinaison linéaire d'orbitales appelées orbitales de Kohn-Sham (KS) écrites sous la forme :

$$\Psi_i(\vec{r}) = \sum C_{ij} \phi_j(\vec{r}) \quad (I-31)$$

où les  $\phi_j(\vec{r})$  sont les fonctions de base et les  $C_{ij}$  les coefficients de développement. La résolution des équations de Kohn et Sham revient à déterminer les coefficients  $C_{ij}$  pour les orbitales occupées qui minimisent l'énergie totale. La résolution des équations de Kohn et Sham pour les

points de symétrie dans la première zone de Brillouin permet de simplifier les calculs. Cette résolution se fait d'une manière itérative en utilisant un cycle d'itérations auto cohérent illustré par l'organigramme de la Figure I.1. Nous commençons par injecter la densité de charge initiale  $\rho_{in}$  pour diagonaliser l'équation séculaire :

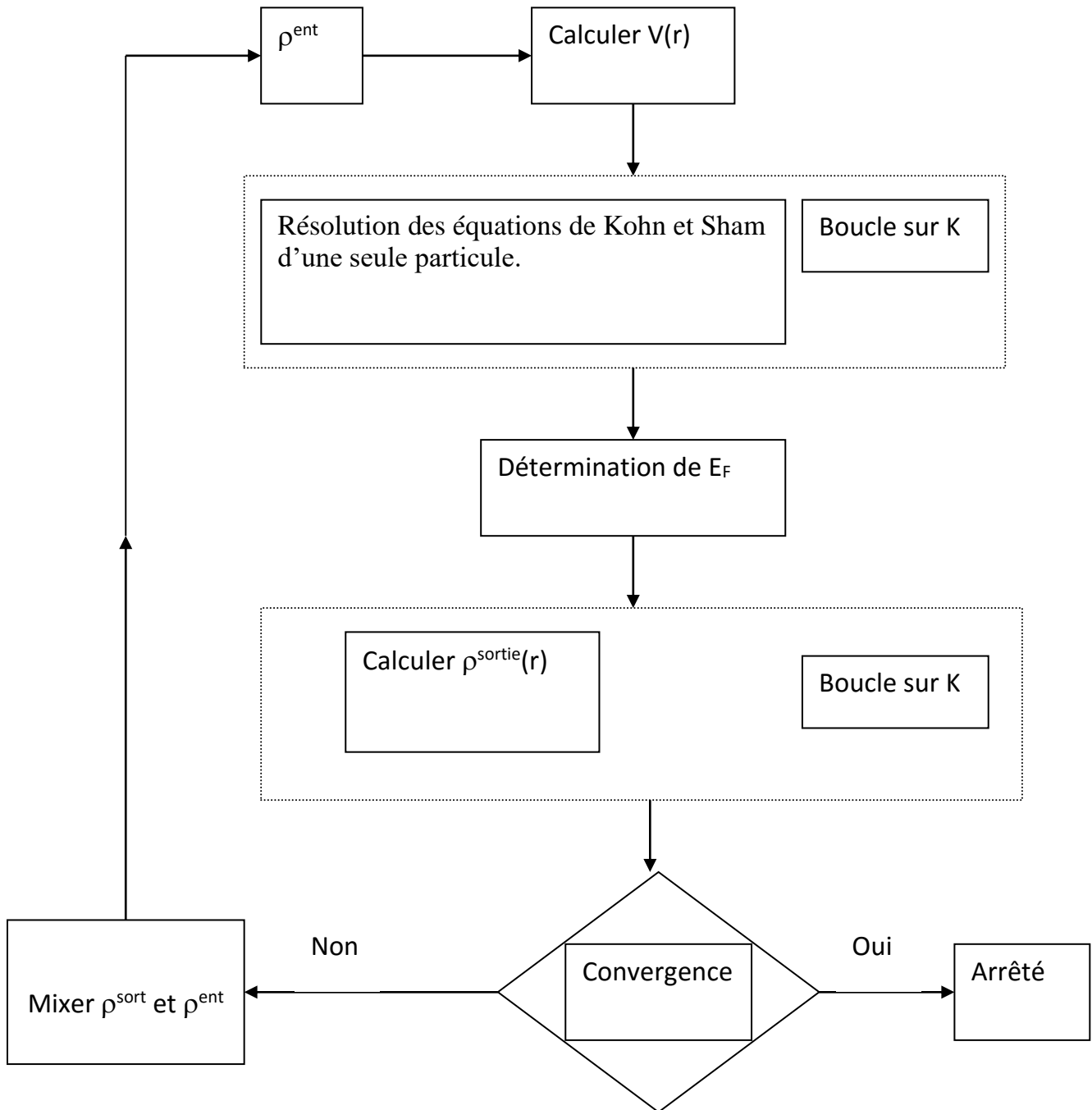
$$(H - \epsilon_i S)C_i = 0 \quad (I-32)$$

Où H représente la matrice Hamiltonienne et S la matrice de recouvrement.

Ensuite, la nouvelle densité de charge  $\rho_{out}$  est construite avec les vecteurs propres de cette équation séculaire en utilisant la densité de charge totale qui peut être obtenue par une sommation sur toutes les orbitales occupées (I.17). Si les calculs ne concordent pas, on mélange les deux densités  $\rho_{in}$  et  $\rho_{out}$  de la manière

$$\text{suivante :} \quad \rho_{in}^{i+1} = (1 - \alpha) \rho_{in}^i + \alpha \rho_{out}^i \quad (I-33)$$

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



**Figure I-2.** Le cycle self-consistent dans le calcul de la fonctionnelle de densité [26]

**Références**

- [1] M. Born, & R. Oppenheimer, Zur quantentheorie der molekeln. Annalen der physik, 389(20), 457-484.(1927).
- [2] D.R. Hartree, The wave mechanics of an atom with a non-coulomb central field. Part II. Some results and discussion. In Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society. Cambridge University Press.24(1),111-132.(1928, January).
- [3] V. Fock, Self consistent field “mit Austausch für Natrium. Zeitschrift für Physik, 62(11), 795-805 (1930).
- [4] D.R. Hartree, Proc. Cambridge Philos. Soc. 24, 89 (1928).
- [5] F. Bloch, Z. Phys. 52, 555(1928).
- [6] J. C. Slater, « Quantum Theory of Molecules and Solids », V2, Ch. 8 (1965).
- [7] C. Herring, Phys. Rev. 57, 1169 (1940).
- [8] J.C. Slater, Phys. Rev. 51, 846 (1937).
- [9] J. Koringa, Physica 13, 392 (1947)
- [10] F. S. Ham, B. Segall, Phys. Rev. 124, 1786 (1961).
- [11] O. K. Andersen, Phys. Rev. B 12, 3060 (1975).
- [12] L. H. Thomas, A transformation of a formula of Summerfield. In Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society. Cambridge University Press. 26(2),123-126.(1930, April).
- [13] E. Fermi, Eine statistische Methode zur Bestimmung einiger Eigenschaften des Atoms und ihre Anwendung auf die Theorie des periodischen Systems der Elemente. Zeitschrift für Physik, 48(1-2), 73-79. (1928).
- [14] P.Hohenberg & Kohn, W. J. P. R. Density functional theory (DFT). Phys. Rev, B864. 136 (1964).



- [15] W. Kohn, & L.J. Sham, Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Physical review*, 140(4A), A1133 (1965).
- [16] E.Wigner, On the interaction of electrons in metals. *Physical Review*, 46(11), 1002 (1934).
- [17] D.M. Ceperley & B.J. Alder, Ground state of the electron gas by a stochastic method. *Physical review letters*, 45(7), 566 (1980).
- [18] J.P. Perdew & A. Zunger, Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems. *Physical Review B*, 23(10), 5048 (1981).
- [19] L.Hedin & B.I. Lundqvist, Explicit local exchange-correlation potentials. *Journal of Physics C: Solid state physics*, 4(14), 2064 (1971).
- [20] J. P. Perdew & Y. Wang, Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy. *Physical review B*, 45(23), 13244 (1992).
- [21] J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pederson, D. J. Singh, & C. Fiolhais, Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation. *Physical review B*, 46(11), 6671 (1992).
- [22] J. P. Perdew, K. Burke & M. Ernzerhof, Generalized gradient approximation made simple. *Physical review letters*, 77(18), 3865 (1996).
- [23] J. P. Perdew & W. Yue, Accurate and simple density functional for the electronic exchange energy: Generalized gradient approximation. *Physical review B*, 33(12), 8800 (1986).
- [24] J. P. Perdew, in 'Electronic Structure of Solids', *Academie Verlag, Berlin*, 11 (1991).
- [25] F. Tran & P. Blaha, Accurate band gaps of semiconductors and insulators with a semilocal exchange-correlation potential. *Physical review letters*, 102(22), 226401 (2009).



*Chapitre II : La méthode des ondes planes linéairement  
augmentées « FP-LAPW »*



*« Toute connaissance accessible doit être atteinte par des méthodes scientifiques et  
ce que la science ne peut pas découvrir, l'humanité ne peut pas le connaître »*

*(Bertrand Russell / Religion et Science / 1957)*

## II-1 Les méthodes de calcul

### II-1.1 Introduction

En 1937, Slater [1] a développé la méthode des Ondes Planes Augmentées (APW). Après plusieurs modifications faites par Anderson [2], Cette méthode devient la méthode des ondes planes augmentées linéairement (FP-LAPW). Pour décrire le potentiel cristallin, Slater introduit l'approximation du potentiel Muffin-tin. Ce potentiel est représenté dans les Figure III.1et III.2. Selon cette approximation, le potentiel est sphériquement symétrique à l'intérieur des sphères atomiques du rayon  $r_s$  [ $U(\vec{r}) = U(|\vec{r}|)$ ] et assumé constant à l'extérieur [ $U(\vec{r}) = U_0$ ]. 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 :

$$U(r) = \begin{cases} U(r) & \text{pour } r \leq r_0 \\ 0 & \text{pour } r > r_0 \end{cases} \quad (\text{II-1})$$

Avec  $r = |\vec{r}|$

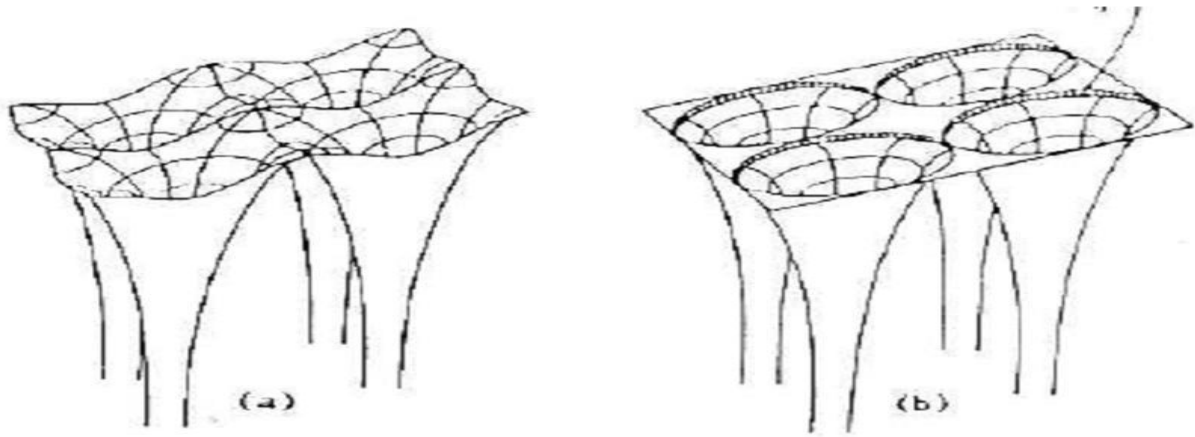
Avant d'entamer cette nouvelle méthode, en commence tout d'abord par décrire la méthode (APW) et les motivations derrière le développement de la méthode (FP-LAPW). La méthode LAPW (Linearized Augmented Plane Wave) correspond à une amélioration de la méthode dite des ondes planes augmentées (APW) élaborée par Slater [3]. Rappelons en premier lieu les bases de la méthode APW.

### II-1.2 La méthode des ondes planes augmentées (APW)

Slater expose la méthode APW (Augmented Plane Wave) dans son article [1], il introduit en 1937 des ondes planes augmentées (APW) comme des fonctions de base pour résoudre les équations à un électron qui correspondent aujourd'hui aux équations de Kohn-Sham.

Dans le schéma de l'APW, la cellule primitive est divisée en deux types de régions :

- Des sphères (MT) concentrées autour de tous les emplacements atomiques constitutifs et de rayons  $R_\alpha$ .
- Une région interstitielle restante.



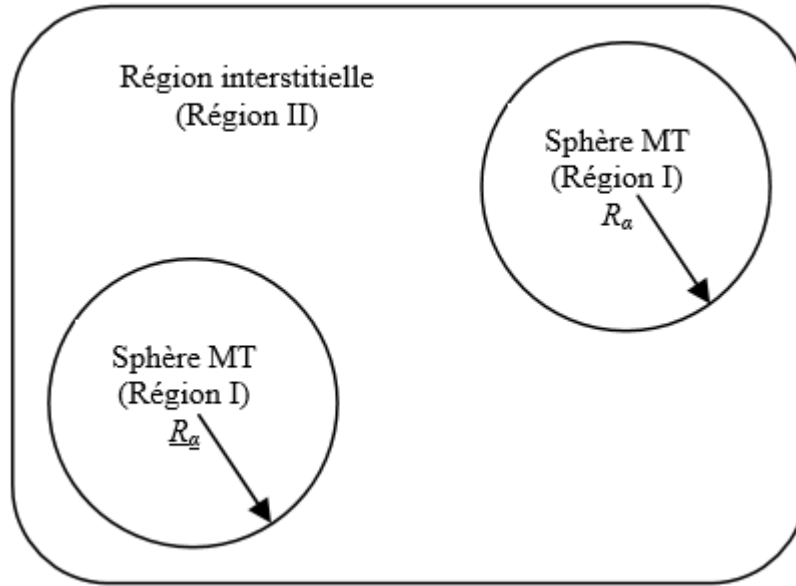
**Figure II.1.** Potentiel cristallin d'un réseau carré à deux dimensions (a) potentiel total et (b) potentiel muffin-tin.

### II-1.3 La méthode des ondes planes augmentées et linéarisées (FP-LAPW)

Au voisinage du noyau atomique, le potentiel et les fonctions d'onde sont de la forme «Muffin-Tin» (MT) présentant une symétrie sphérique à l'intérieur de la sphère MT de rayon  $R_\alpha$ . Entre les atomes, le potentiel et les fonctions d'onde peuvent être considérés comme étant lisses. En conséquence, les fonctions d'onde du cristal sont développées dans des bases différentes selon la région considérée : solutions radiales de l'équation de Schrödinger à l'intérieur de la sphère MT et ondes planes dans la région interstitielle (Figure.II.2).

$$\phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_{\mathbf{G}} C_{\mathbf{G}} e^{i(\mathbf{G}+\mathbf{K})\mathbf{r}} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II} - 2)$$

Où  $R_\alpha$  est le rayon de la sphère MT,  $\Omega$  le volume de la cellule,  $C_{\mathbf{G}}$  et  $A_{lm}$  les coefficients du développement en harmoniques sphériques  $Y_{lm}$ .



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

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

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} rU_l(r) = 0 \quad (\text{II-3})$$

$V(r)$  représente le potentiel Muffin-Tin et  $E_l$  l'énergie de linéarisation. Les fonctions radiales définies par (II.37) sont orthogonales à tout état propre du cœur. Cette orthogonalité disparaît en limite de sphère [4] comme le montre l'équation de Schrödinger suivante :

$$(E_2 - E_1)rU_1U_2 = U_2 \frac{d^2rU_1}{dr^2} - U_1 \frac{d^2rU_2}{dr^2} \quad (\text{II-4})$$

Où  $U_1$  et  $U_2$  sont des solutions radiales pour les énergies  $E_1$  et  $E_2$ . Le recouvrement étant construit en utilisant l'équation (II-38) et en l'intégrant par parties. Slater justifie le choix particulier de ces fonctions en notant que les ondes planes sont des solutions de l'équation de Schrödinger lorsque le potentiel est constant. Quant aux fonctions radiales, elles sont des solutions dans le cas d'un potentiel sphérique lorsque  $E_l$  est une valeur propre. Cette approximation est très bonne pour les matériaux à structure cubique à faces centrées, et de moins en moins satisfaisante avec la diminution de symétrie du matériau.

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

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^l}{\Omega^{1/2} U_l(R_\alpha)} \sum C_G j_l(|K + g|R_\alpha) Y_{lm}^*(K + G) \quad (\text{II-5})$$

L'origine est prise au centre de la sphère, et les coefficients  $A_{lm}$  sont déterminés à partir de ceux des ondes planes  $C_G$ . Les paramètres d'énergie  $E_l$  sont appelés les coefficients variationnels de la méthode APW. Les fonctions individuelles étiquetées par  $G$  deviennent ainsi compatibles avec les fonctions radiales dans les sphères, et on obtient alors des ondes planes augmentées (APW). Les fonctions APW sont des solutions de l'équation de Schrödinger dans les sphères, mais seulement pour l'énergie  $E_l$ . En conséquence, l'énergie  $E_l$  doit être égale à celle de la bande d'indice  $G$ . Ceci signifie que les bandes d'énergie (pour un point  $k$ ) ne peuvent pas être obtenues par une simple diagonalisation, et qu'il est nécessaire de traiter le déterminant séculaire comme une fonction de l'énergie.

La méthode APW ainsi construite, présente quelques difficultés liées à la fonction  $U_l(R_\alpha)$  qui apparaît au dénominateur de l'équation (II.39). En effet, suivant la valeur du paramètre  $E_l$ , la valeur de  $U_l(R_\alpha)$  peut devenir nulle à la surface de la sphère MT, entraînant une séparation des fonctions radiales par rapport aux fonctions d'onde plane. Afin de surmonter ce problème, plusieurs modifications à la méthode APW ont été apportées, notamment celles proposées par Koelling [5] et par Andersen [2]. La modification consiste à représenter la fonction d'onde à l'intérieur des sphères par une combinaison linéaire des fonctions radiales  $U_l(r)$  et de leurs dérivées par rapport à l'énergie  $\dot{U}_l$  donnant ainsi naissance à la méthode FP-LAPW.

### **II-1.4 Principe de la méthode LAPW**

Concernant cette méthode, les fonctions de base dans les sphères MT sont des combinaisons linéaires des fonctions radiales  $U_l(r)Y_{lm}(r)$  et de leurs dérivées  $\dot{U}_l(r)Y_{lm}(r)$  par rapport à l'énergie. Et comme dans la méthode APW (II.38), les fonctions  $U$  sont définies de la même manière, et la fonction  $\dot{U}_l(r)Y_{lm}(r)$  doit satisfaire la condition suivante:

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r\dot{U}_l(r) = rU_l(r) \quad (\text{II-6})$$

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

$$\phi(\mathbf{r}) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_{\mathbf{G}} C_{\mathbf{G}} e^{i(\mathbf{G}+\mathbf{K})\mathbf{r}} & r > R_{\alpha} \\ \sum_{lm} [A_{lm} U_l(r) + B_{lm} \dot{U}_l(r)] Y_{lm}(\mathbf{r}) & r < R_{\alpha} \end{cases} \quad (II-7)$$

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

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

$$U_l(E, r) = U_l(E_l, r) + (E - E_l) \dot{U}_l(E, r) + \mathbf{0}((E - E_l)^2) \quad (II-8)$$

Où  $\mathbf{0}((E - E_l)^2)$  représente l'erreur quadratique énergétique.

La méthode LAPW assure ainsi la continuité de la fonction d'onde à la surface de la sphère MT. Mais avec cette procédure, les calculs perdent en précision par rapport à la méthode APW qui reproduit les fonctions d'onde très correctement, tandis que la méthode FPLAPW entraîne une erreur sur les fonctions d'onde de l'ordre de  $(E - E_l)^2$  et une autre sur les énergies de bandes de l'ordre de  $(E - E_l)^4$ . Malgré cet ordre d'erreur, les fonctions LAPW forment une bonne base qui permet avec un seul  $E_l$  d'obtenir toutes les bandes de valence dans une grande région d'énergie. Lorsque cela n'est pas possible, on peut généralement diviser en deux parties la fenêtre énergétique, ce qui est une grande simplification par rapport à la méthode APW. En général, si  $U_l$  est égale à zéro à la surface de la sphère, sa dérivée  $\dot{U}_l$  sera différente de zéro. Par conséquent, le problème de la continuité à la surface de la sphère MT ne se posera pas dans la méthode LAPW. Takeda et Kubler [6] ont proposé une généralisation de la méthode LAPW dans laquelle  $N$  fonctions radiales et leurs  $(N-1)$  dérivées sont utilisées. Chaque fonction radiale possédant son propre paramètre  $E_{li}$  de sorte que l'erreur liée à la linéarisation soit évitée. On retrouve la méthode LAPW standard pour  $N=2$  et  $E_{l1}$  proche de  $E_{l2}$ , tandis que pour  $N>2$  les erreurs peuvent être diminuées. Malheureusement,

l'utilisation de dérivées d'ordre élevé pour assurer la convergence nécessite un temps de calcul beaucoup plus grand que dans la méthode FPLAPW standard. Singh [7] a modifié cette approche en ajoutant des orbitales locales à la base sans augmenter l'énergie de cut-off des ondes planes.

### II-1.5 Les rôles des énergies de linéarisation ( $E_l$ )

Dans ce cas, il faut choisir un paramètre  $E_l$  près du centre 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 inférieure. Malheureusement, quand ces stratégies marchent bien dans plusieurs cas, elles échouent misérablement dans plusieurs d'autres. La raison de cet échec est décrite dans la présence de haute couche et l'étendue de l'état du Cœur (seulement connu comme état de semi-cœur) dans plusieurs éléments en particulier : Métal alcalin les terres rares, récemment les métaux de transitions et les actinides.

Comme mentionné, les fonctions augmentées  $U_l(\mathbf{r})Y_{lm}(\mathbf{r})$  et  $\dot{U}_l(\mathbf{r})Y_{lm}(\mathbf{r})$  sont orthogonales à chaque état du cœur, cette condition n'est jamais satisfaite exactement excepté pour le cas où les états du cœur ne possédaient 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 dernières sont facilement identifiées, elles ont une très petite dispersion et sont hautement localisées dans la sphère et ont un caractère  $l$  de l'état de cœur. Pour éliminer les bandes fantômes du spectre, on peut mettre le paramètre d'énergie  $E_l$  égal à l'énergie de l'état du cœur.

### II-1.6 Développement en orbitales locales

Le but de la méthode LAPW est d'obtenir des énergies de bande précises au voisinage des énergies de linéarisation  $E_l$  [4]. Dans la plupart des matériaux, il suffit de choisir ces énergies au voisinage du centre des bandes. Ceci n'est pas toujours possible et il existe des matériaux auxquels le choix d'une seule valeur de  $E_l$  n'est pas suffisant pour calculer toutes les bandes d'énergie, c'est le cas pour les matériaux ayant des orbitales 4f [8,9] et les métaux de transition [10,11]. C'est le problème fondamental de l'état de semi-cœur qui est intermédiaire entre l'état de valence et celui du



cœur. Pour pouvoir remédier à cette situation, on a recours soit à l'usage des fenêtres d'énergies multiples, soit à l'utilisation d'un développement en orbitales locales.

### a) La méthode LAPW+LO

Le développement de la méthode LAPW en orbitales locales consiste à modifier les orbitales de sa base pour éviter l'utilisation de plusieurs fenêtres en utilisant une troisième catégorie de fonctions de base. Le principe est de traiter l'ensemble des bandes à partir d'une seule fenêtre d'énergie. Singh [7] a donné ces orbitales notées « LO » sous forme d'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 :

$$\phi(\mathbf{r}) = \begin{cases} \mathbf{0} & r > R_{MT} \\ [A_{lm}U_l(r, E_{l,1}) + B_{lm}\dot{U}_l(r, E_{l,1}) + C_{lm}U_l(r, E_{l,2})]Y_{lm}(r) & r < R_{MT} \end{cases} \quad (II - 9)$$

Où les coefficients  $C_{lm}$  sont de la même nature que les coefficients  $A_{lm}$  et  $B_{lm}$  définis précédemment. Une orbitale locale est définie pour un  $l$  et un  $m$  donnés et également pour un atome donné (dans la cellule unitaire, tous les atomes étant considérés et non seulement les atomes inéquivalents). Ces orbitales locales peuvent également être utilisées au-delà du traitement des états de semi-cœur pour améliorer la base vis-à-vis des bandes de conduction.

Cette amélioration de la méthode LAPW est à l'origine du succès de la méthode de linéarisation basée sur la méthode LAPW dans la mesure où elle permet d'étendre cette méthode à une catégorie de composés beaucoup plus large.

### b) La méthode APW+lo

Dans cette méthode (APW) Le problème résultait en la dépendance en énergie de la base utilisée. Cette dépendance peut être écartée dans la méthode LAPW+Lo au prix de l'utilisation d'une base légèrement plus grande. Dans la méthode APW+lo abordée à présent, la base utilisée est indépendante de l'énergie tout en préservant une taille identique à celle de la méthode APW. Dans ce sens, la base APW+lo combine les meilleures caractéristiques de celle des APW et LAPW+Lo. Sjösted, Nordström et Singh [12] ont apporté une amélioration en réalisant une base qui combine les avantages de la méthode APW et ceux de la méthode LAPW+LO. Cette méthode est appelée « APW+lo » et correspond à une base indépendante de l'énergie (comme l'était la méthode LAPW+LO) et qui ne requiert qu'une énergie de coupure d'ondes planes très faiblement supérieure à celle nécessaire dans le cadre de la méthode APW. Elle consiste à utiliser une base APW standard mais en considérant  $U_l(r)$  pour une énergie  $E_l$  fixée de manière à conserver l'avantage apporté par la linéarisation du problème aux valeurs propres. Mais du fait qu'une base d'énergies fixes ne fournit

pas une description satisfaisante des fonctions propres, on y ajoute également des orbitales locales qui permettent d'assurer une flexibilité variationnelle au niveau des fonctions de base radiales.

Une base « APW+lo » est définie par l'association des deux types de fonctions d'ondes suivantes :

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

$$\phi(\mathbf{r}) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_{\mathbf{G}} C_{\mathbf{G}} e^{i(\mathbf{G}+\mathbf{K})\mathbf{r}} & \mathbf{r} > \mathbf{R}_{\alpha} \\ \sum_{lm} [A_{lm} U_l(\mathbf{r}) + B_{lm} \dot{U}_l(\mathbf{r})] Y_{lm}(\mathbf{r}) & \mathbf{r} < \mathbf{R}_{\alpha} \end{cases} \quad (\text{II} - 10)$$

- Des orbitales locales différentes de celles de la méthode LAPW+LO définies par :
- 

$$\phi(\mathbf{r}) = \begin{cases} 0 & r > R_{\alpha} \\ \sum_{lm} [A_{lm} U_l(r, E_l) + B_{lm} \dot{U}_l(r, E_l)] Y_{lm}(\mathbf{r}) & r < R_{\alpha} \end{cases} \quad (\text{II} - 11)$$

Dans un calcul, une base mixte LAPW et APW+lo peut être employée pour des atomes différents et même pour des valeurs différentes du nombre  $l$ . En général, on décrit les orbitales qui convergent plus lentement avec le nombre des ondes planes (comme les états 3d des métaux de transition) ou bien les atomes ayant une petite taille de sphère avec la base APW+lo et le reste avec une base LAPW [13].

### II-1.7 Le concept de la méthode FP-LAPW

Dans la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (Full Potential Linearized Augmented Plane Waves : FP-LAPW) [14] aucune approximation n'est faite pour la forme du potentiel ni de la densité de charge. Ils sont plutôt développés en harmoniques du réseau à l'intérieur de chaque sphère atomique, et en séries de Fourier dans les régions interstitielles, Ce qui est à l'origine du nom « Full – Potential ».

Cette méthode assure donc la continuité du potentiel à la surface de la sphère MT et  $l$  se développe sous la forme suivante :

$$V(\mathbf{r}) = \begin{cases} \sum_{lm} V_{lm}(\mathbf{r}) Y_{lm}(\mathbf{r}) & \text{à l'intérieure de la sphère} \\ \sum_{\mathbf{k}} V_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} & \text{à l'extérieure de la sphère} \end{cases} \quad (\text{II} - 12)$$

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

$$\rho(r) = \begin{cases} \sum_{\mathbf{k}} \rho_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}r} & r > R_{\alpha} \\ \sum_{lm} \rho_{lm}(r) Y_{lm}(r) & r < R_{\alpha} \end{cases} \quad (\text{II} - 13)$$

## II-2 Le code WIEN2k

La méthode FP-LAPW a été implémentée dans le code WIEN ; un ensemble de programmes élaborés par Blaha, Schwarz et leurs collaborateurs [2]. Ce code a permis de traiter avec succès les systèmes supraconducteurs à hautes températures [5], les minéraux [15], les surfaces des métaux de transition [7], les oxydes non ferromagnétiques [8], les molécules ainsi que le gradient du champ électrique [9]. Il existe plusieurs versions du code WIEN dont le WIEN97 [10] qui a été par la suite amélioré pour donner le WIEN2k [11]. L'organigramme de celui-ci est représenté schématiquement dans la figure (II.4). Les différents programmes indépendants que comprend le code WIEN sont liés par le C-SHELL SCRIPT. Ils peuvent être exécutés en utilisant soit une architecture séquentielle ou parallèle. La procédure de calcul passe par trois étapes :

### II-2.1 Initialisation

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

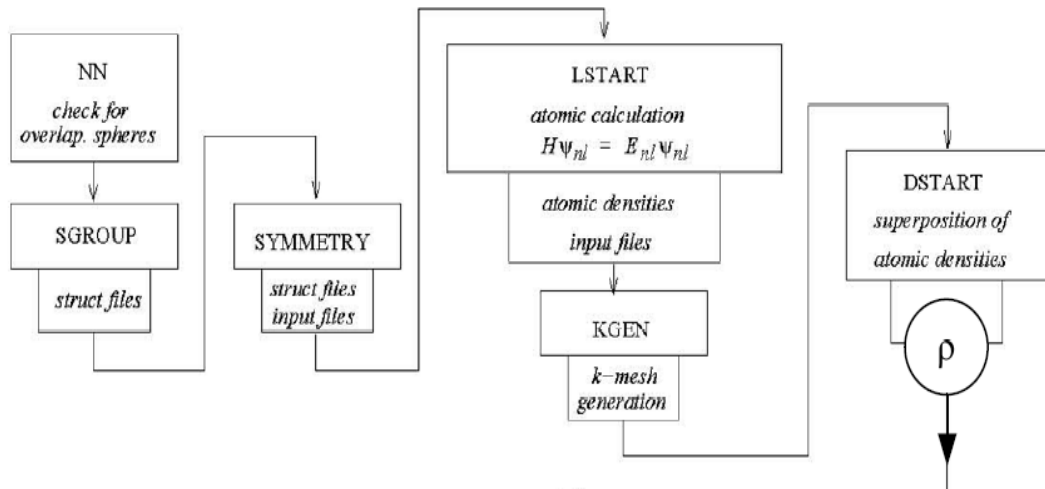
**NN** : un sous-programme permettant de vérifier les distances entre plus proches voisins et les positions équivalentes (le non chevauchement des sphères) ainsi que de déterminer le rayon atomique de la sphère.

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

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

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

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



**Figure II.3.**Initialisation

## II-2.2 Calcul auto-cohérent (ou self-consistant)

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

**LAPW0** :il génère le potentiel de Poisson pour le calcul de la densité.

**LAPW1** :il permet de calculer les bandes de valence, les valeurs propres et les vecteurs propres.

**LAPW2**:il calcule les densités de valence pour les vecteurs propres.

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

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

## II-2.3 Détermination des propriétés

Une fois le calcul auto-cohérent achevé, les propriétés de l'état fondamental (densité de charges, structure de bandes, propriétés optiques... etc.) sont alors déterminées.

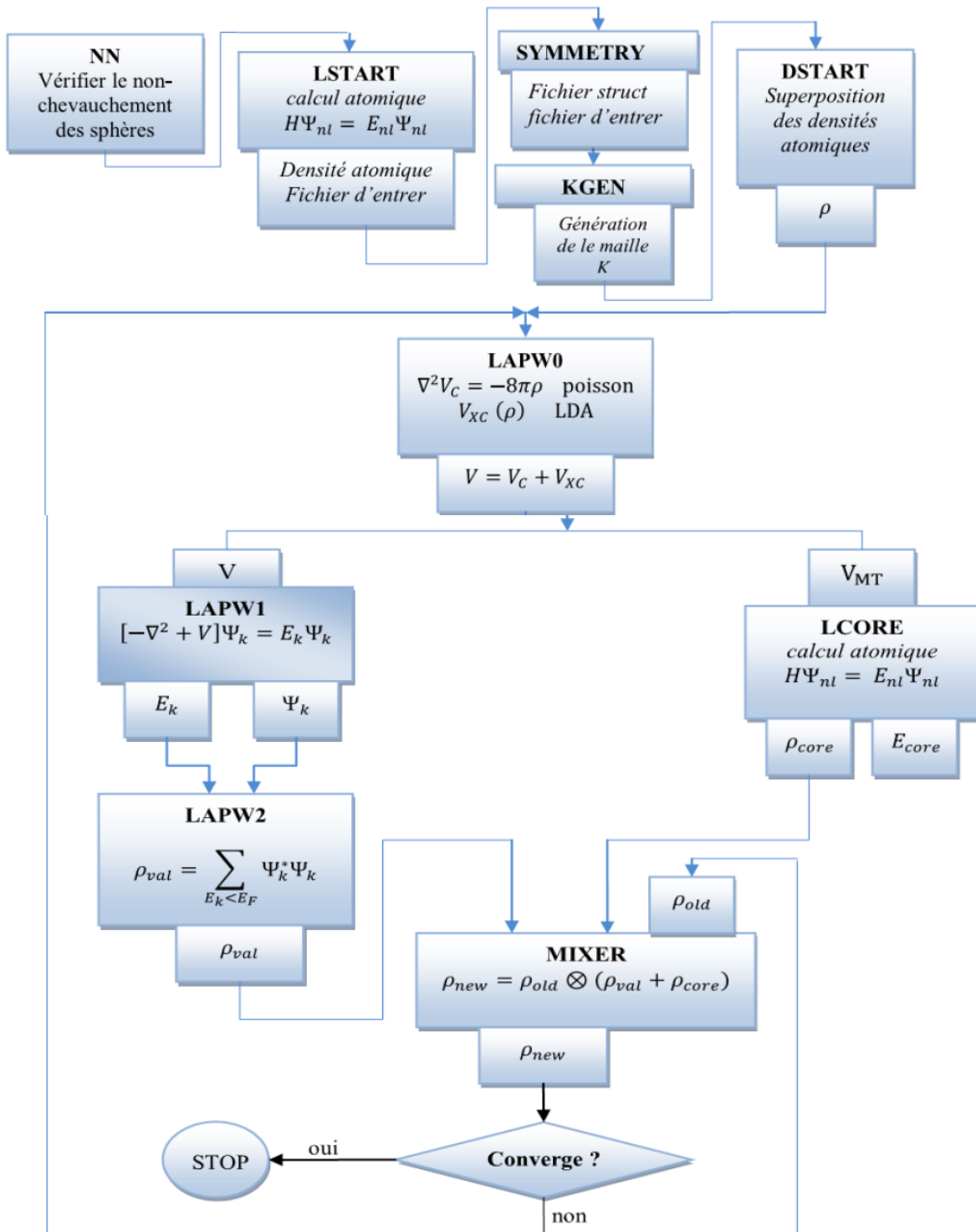


Figure II.4. L'organigramme du code WIEN2k.

**Références**

- [1] J. C. Slater, Wave functions in a periodic potential. *Physical Review*, 51(10), 846. (1937).
- [2] O. K. Andersen, Linear methods in band theory. *Physical Review B*, 12(8), 3060.(1975).
- [3] J.C. Slater, *Phys. Rev.* 51, 846 (1937).
- [4] J. C. Slater, Energy band calculations by the augmented plane wave method. In *Advances in quantum chemistry*. Academic Press.1, 35-58. (1964).
- [5] D. D. Koelling & G. O. Arbman, Use of energy derivative of the radial solution in an augmented plane wave method: application to copper. *Journal of Physics F: Metal Physics*, 5(11),2041 (1975).
- [6] T. Takeda & J. Kubler , *Phys. F* 5, 661 (1979).
- [7] D. Singh, Ground-state properties of lanthanum: Treatment of extended-core states. *Physical Review B*, 43(8), 6388.(1991).
- [8] D. J. Singh, Adequacy of the local-spin-density approximation for Gd. *Physical Review B*, 44(14), 7451.(1991).
- [9] S. Goedecker & K. Maschke, Alternative approach to separable first-principles pseudopotentials. *Physical Review B*, 42(14), 8858 (1990).
- [10] D. Singh & H. Krakauer , H-point phonon in molybdenum: Superlinearized augmented-plane-wave calculations. *Physical Review B*, 43(2), 1441 (1991).
- [11] D. J. Singh ,K. Schwarz & P. Blaha, Electric-field gradients in YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub>: Discrepancy between experimental and local-density-approximation charge distributions. *Physical Review B*, 46(9), 5849. (1992).
- [12] E. Sjöstedt ,L. Nordström & Singh, D. J. An alternative way of linearizing the augmented plane-wave method. *Solid state communications*, 114(1), 15-20 (2000).
- [13] G. K. Madsen, P. Blaha , K. Schwarz , E. Sjöstedt , & L. Nordström, Efficient linearization of the augmented plane-wave method. *Physical Review B*, 64(19), 195134 (2001).
- [14] D. R Hamann , *Phys. Rev. Lett.* 212, 662 (1979).
- [15] J. P. Perdew , in 'Electronic Structure of Solids', AcademieVerlag, Berlin, (1991).



## Chapitre III: Résultats & Discussions



« Ne tenez pour certain que ce qui est démontré »

*(Isaac Newton)*

### III.1. Détails de calcul

Dans cette thèse, nous avons effectué, des calculs de premiers principes basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [1] en utilisant la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) [2] et a potentiel total implémentée dans le code Wien2k [3]. Le potentiel d'échange et corrélation est évalué en utilisant l'approximation de la densité locale (LDA) paramétrée par Perdew et Wang [4] et par l'approximation du gradient généralisé (WC-GGA) paramétrée par Wu et Cohen [5] cependant pour les propriétés électroniques, en plus de l'approximation (GGA), celle développée par Engel et Vosko (EV-GGA) [6] a été également appliquée. Bien que la DFT de Kohn et Sham soit une méthode fiable et plus rapide pour calculer la structure électronique et les propriétés de l'état excité, elle est encore insuffisante parfois pour décrire correctement les propriétés électroniques de certains matériaux et ceci en sous-estimant fortement la valeur du gap énergétique. Pour cela nous avons utilisé une autre approximation celle de Tran et Blaha (mBJ) pour améliorer le calcul de l'énergie de gap. Il s'agit de la version modifiée du potentiel d'échange proposée par Becke et Johnson (mBJ-GGA) [7]. Ce potentiel apporte une correction au niveau de la densité électronique en fonction du spin et de son gradient ainsi que sur la densité de l'énergie cinétique des électrons dans le cristal.

La résolution des équations de Kohn et Sham dans le code Wien2k est effectué en deux étapes :

- l'initialisation.
- le cycle auto-cohérent.

L'initialisation se présente sous une série de programmes qui génèrent des fichiers d'entrée dans le but de définir une densité de départ, qui est utilisée dans le cycle auto-cohérent pour la détermination du potentiel et ainsi la résolution de l'équation de Schrödinger qui donne les valeurs propres et les fonctions propres. Par la suite, une nouvelle densité est générée à partir des fonctions propres calculées. Ce cycle est répété jusqu'à ce que la convergence soit atteinte. Les fonctions de base, sont développées en des combinaisons de fonctions d'harmoniques sphériques à l'intérieur des sphères non-chevauchées entourant les sites atomiques (sphères de muffin-tin) et en série de Fourier dans la région interstitielle. Dans la région de muffin tin, le développement radial en  $l$  du potentiel non-sphérique et de la densité de charge est effectué jusqu'à la valeur  $l_{\max}=10$ . Afin d'obtenir la convergence des valeurs propres, les fonctions d'ondes dans la région



interstitielle sont étendues en ondes planes avec une coupure à  $R_{mt} \cdot K_{max} = 9$  (où  $R_{mt}$  représente le plus petit rayon muffin tin et  $K_{max}$  le cutt-off des ondes planes). Dans nos calculs, l'optimisation structurale nécessite la détermination de l'état fondamental, donc le procédé d'itération est répété jusqu'à ce que le calcul de l'énergie totale du cristal converge à moins de 1mRyd. La norme du plus grand vecteur d'onde utilisé pour le développement en ondes planes de la densité de charge est  $G_{max} = 14(\text{Ry})^{1/2}$ . Nous avons également utilisé  $-6 \text{ Ry}$  comme énergie de coupure spécifiée dans la densité atomique libre générée pour séparer les états de noyau et de valence. Nous nous sommes intéressés à l'étude des propriétés structurales, thermodynamiques, électroniques, optiques et thermoélectriques des matériaux chalcogénures  $\text{SnZrCH}_3$  (CH=S et Se). Les configurations électroniques des éléments constituant notre composé sont décrites comme suit : Sn ( $5s^2 4d^{10} 5p^2$ ), Zr ( $5s^2 4d^2$ ), S ( $3s^2 3p^4$ ), Se ( $4s^2 3d^{10} 4p^4$ ).

### III.2. Test de convergence

Dans la méthode FP-LAPW, les paramètres les plus importants qui doivent être raffinés pour décrire parfaitement les systèmes étudiés sont : Les rayons des sphères muffin-tin (RMT), le cutoff  $R_{MT} \cdot K_{max}$  des ondes planes dans la région interstitielle et le nombre de point k dans la zone réduite de Brillouin.

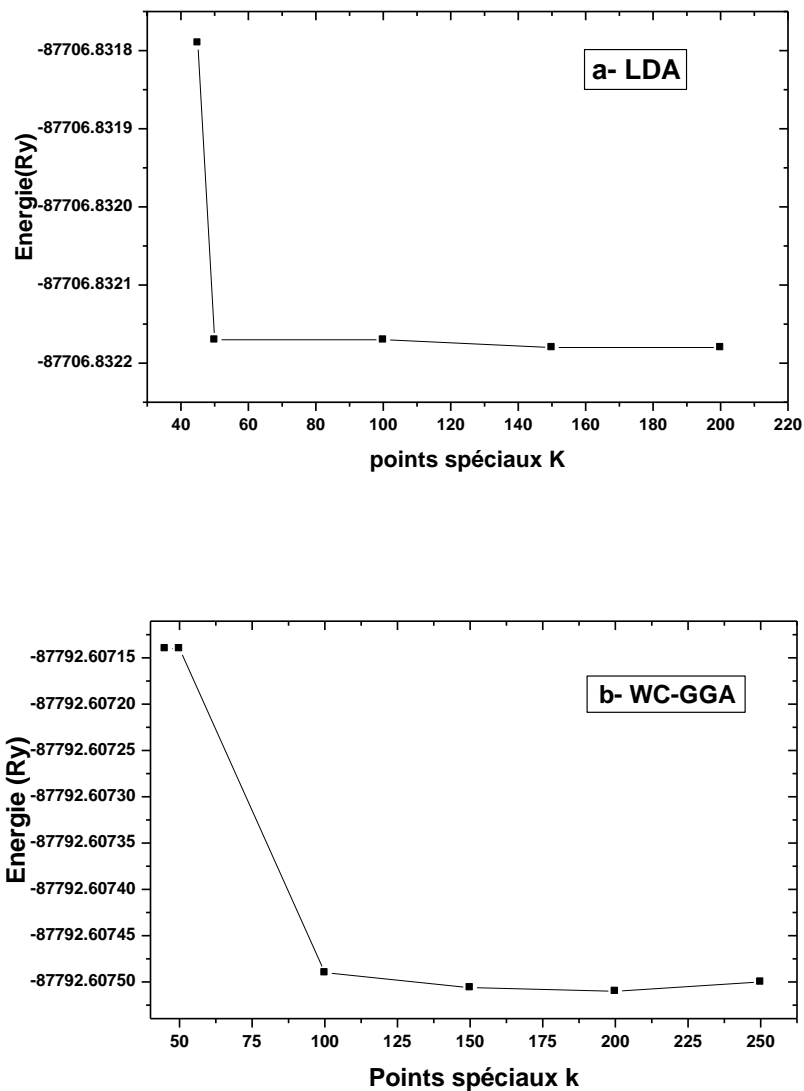
Avant de lancer des calculs, il est nécessaire d'optimiser les paramètres d'entrée qui gouvernent la densité initiale de calcul. En général, il y a deux ajustements à effectuer :

- La taille de la base (nombre d'ondes planes) par le choix de l'énergie de coupure qui permet une approximation correcte des fonctions propres.
- La qualité de l'échantillonnage de la zone de Brillouin, par la définition du nombre de points K

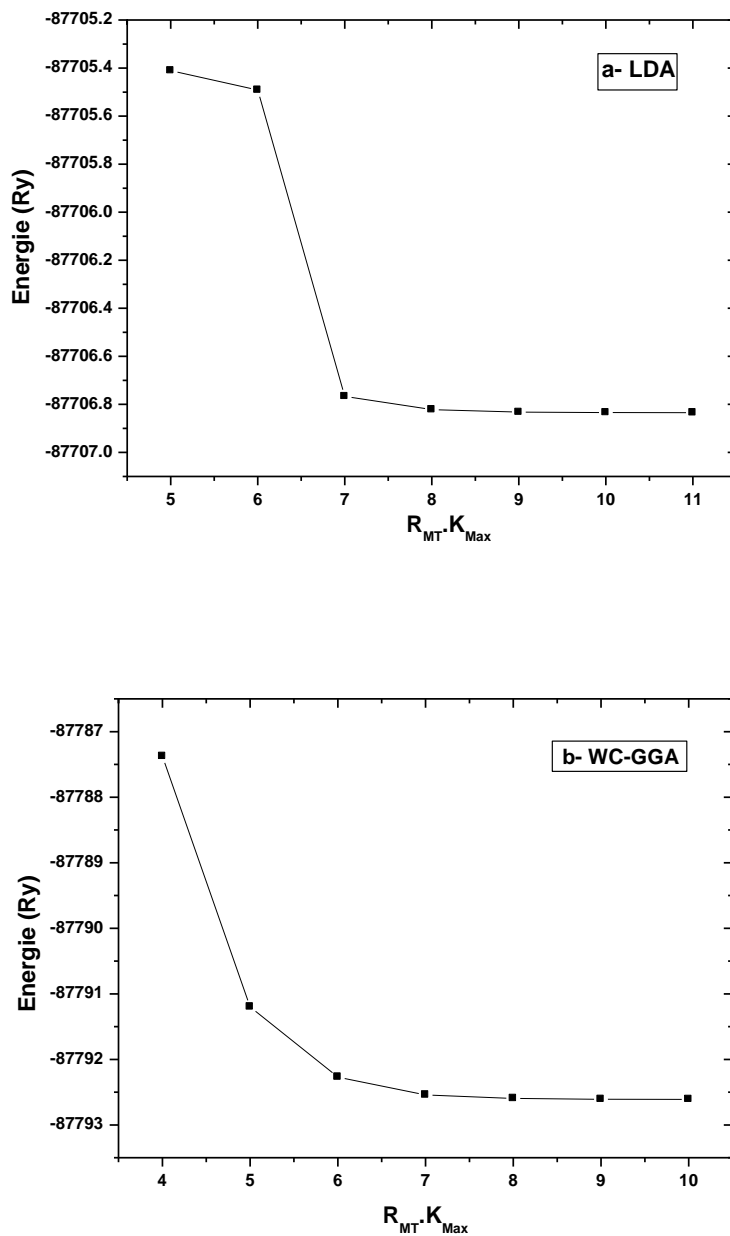
Afin de réaliser ces étapes nous avons procédé à une multitude de tests de convergence pour le composé  $\text{SnZrS}_3$  en utilisant les deux approximations LDA et WC-GGA. La procédure de calcul est effectuée de la manière suivante : On a fixé la valeur de  $R_{MT} \cdot K_{max}$  égale à 7 et on varie les valeurs de points K allant de 50 à 200 points. Pour chacune de ces valeurs on calcule l'énergie totale. La figure-III.1 représente la variation de l'énergie totale en fonction de NKpoint de  $\text{SnZrS}_3$ . D'après cette figure on remarque que l'énergie totale converge dans les limites de 150 K points.

Après la détermination du nombre de points K, on fixe cette dernière et on varie  $R_{MT} \cdot K_{max}$  de 5 à 11 avec un pas de 1. Pour chacune de ces valeurs on calcule l'énergie totale et on trace la

courbe de sa variation en fonction des valeurs de  $R_{MT} \cdot K_{max}$ . Les résultats illustrés par la figure-III.2 montrent que l'énergie diminue proportionnellement avec le  $R_{MT} \cdot K_{max}$  et converge dans les limites de 9. Les paramètres utilisés dans nos calculs sont rassemblés dans le tableau-III.1.



**Figure III-1.** Variation de l'énergie totale en fonction du nombre de points spéciaux K par la LDA (a) et la WC-GGA (b) pour le composé  $\text{SnZrS}_3$ .



**Figure III-2.** Variation de l'énergie totale en fonction de  $R_{MT} \cdot K_{max}$  calculés par la LDA(a) et WC-GGA(b) pour le composé  $SnZrS_3$ .

**Tableau III-1.** Paramètres constitutifs utilisés dans nos calculs par la méthode FP-LAPW pour les matériaux  $\text{SnZrS}_3$  et  $\text{SnZrSe}_3$ .

	Les rayons muffin-tin $R_{\text{MT}}$ en			$R_{\text{MT}} \cdot K_{\text{max}}$	Nombre des points spéciaux $K$	$G_{\text{max}}$ (Ryd) <sup>1/2</sup>
	u.a					
<b>SnZrS<sub>3</sub></b>	Sn=2.50	Zr=2.50	S=2.20	9	150	14
<b>SnZrSe<sub>3</sub></b>	Sn=2.50	Zr=2.45	Se=2.45	9	150	14

La compréhension profonde des propriétés physique des semi-conducteurs exige l'étude et la connaissance parfaite du milieu physique qui est le siège du déplacement des porteurs de charges, c'est-à-dire connaître la façon sous laquelle les atomes sont placés et disposés. A ce moment, la connaissance des propriétés structurales des matériaux est d'importance capitale dans les calculs pour la prédiction et la compréhension de leurs différentes propriétés physiques de point de vu microscopique. Dans une première partie on présente les propriétés structurales des composés  $\text{SnZrS}_3$  et  $\text{SnZrSe}_3$ .

### III.3. Propriétés Structurales

Dans un calcul ab-initio, la détermination des propriétés structurales est une première étape, très importante, pour avoir plus d'informations, du point de vue microscopique, sur les propriétés du matériau à étudier et ceci avant d'accéder aux autres propriétés physiques (électroniques, optiques, etc...).

#### III.3.1 Structure cristalline

Les composés  $\text{SnZrS}_3$  et  $\text{SnZrSe}_3$  se cristallise dans le système orthorhombique de groupe espace Pnma (62). Le composé prototype de cette structure est  $\text{NH}_4\text{CdCl}_3$ . Plusieurs d'autres chalcogénures de la forme  $\text{ABCh}_3$  se cristallisent dans cette structure. L'étain Sn à une valence +2 occupe le tétraèdre déformé formé par les atomes chalcogènes (S, Se). Le Zirconium Zr à une valence +4, occupe l'octaèdre formé par les atomes S et Se. Les octaèdres forment une double colonne qui partage deux extrémités, ces derniers sont reliés par les atomes de l'étain Sn. La structure est ainsi décrite par trois paramètres de maille a, b et c. Les figures (III-3) (a) et (b) représentent respectivement la structure cristalline de  $\text{SnZrS}_3$  et  $\text{SnZrSe}_3$ .

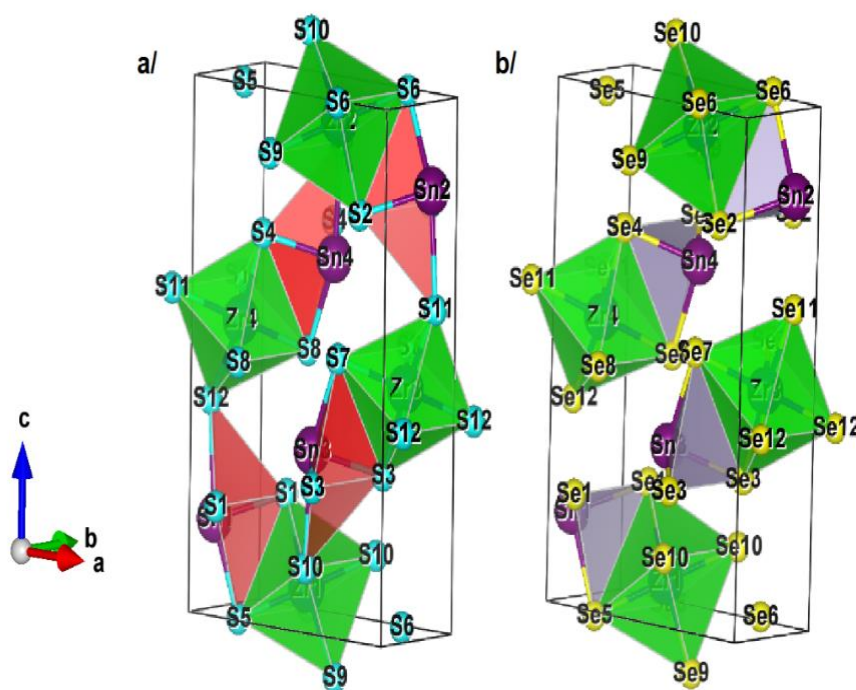


Figure III.3. La structure cristalline de SnZrS<sub>3</sub>(a) et SnZrSe<sub>3</sub>(b).

### III.3.2. L'optimisation géométrique ou structurale

Pour mener les calculs, on a commencé par la création du fichier (struct), à partir des données intrinsèques des éléments (méthode ab initio) qui constituent la maille élémentaire du matériau avec les données structurales (positions atomiques, groupe de symétrie spatial, rayon muffin-tin de chaque atome, et les paramètres du réseau). Après la définition de la structure, on a passé à l'étape d'initialisation du calcul qui consiste à vérifier le chevauchement entre les atomes, la symétrie de groupe, l'énergie de coupure ou séparation entre les états du cœur et les états de valence, ainsi que la détermination de paramètre  $R_{mt}K_{max}$ , le nombre de points k et le type du potentiel d'échange corrélation. Dans un premier temps on procède en la minimisation des paramètres internes (position atomique x, y, z). Dans notre calcul, le procédé d'itération est répété jusqu'à ce que la force résiduelle est moins de 0.01 eV/Å°. Une fois la structure est relaxée, on fait l'optimisation de la structure pour déterminer les paramètres de réseau (a, b et c). Puisque

la structure est orthorhombique ( $a \neq b \neq c$ ), il faut optimiser les paramètres ( $b/a$  et  $c/a$ ). L'optimisation s'effectue, en calculant l'énergie totale en fonction de trois variables  $b/a$ ,  $c/a$  et  $V$ . En premier lieu, on procède en la détermination du rapport  $b/a$  à l'équilibre (eq) pour un volume et un rapport  $c/a$  spécifique pour chaque structure. En deuxième étape, une fois le rapport  $(b/a)_{eq}$  est calculé, on optimise le rapport  $c/a$  pour obtenir le rapport  $(c/a)_{eq}$  à l'équilibre, l'optimisation de volume se fait une fois  $b/a$  et  $c/a$  optimisés (voir la figure-III.4 (a, b, c, d) et la figure-III-5 (a, b, c, d)).

Dans ces calculs, l'optimisation des paramètres structuraux nécessite la détermination de l'état fondamental, ainsi le procédé d'itération est répété jusqu'à ce que le calcul de l'énergie totale converge à moins de 1mRy, dans nos calculs en moyenne 11 itérations étaient nécessaire pour atteindre la convergence. Les paramètres de réseau à l'équilibre sont calculés en ajustant l'énergie totale en fonction de volume, par l'équation de Murnaghan [8] (EOS) qui donne un très bon fit de l'énergie en fonction du volume. Elle est donnée par l'expression suivante :

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

Où :

- $E_0$ : l'énergie d'équilibre.
- $V_0$ : le volume d'équilibre.
- $B$  : le module de compressibilité.
- $B'$  : Dérivée du module de compression par rapport à la pression à l'équilibre.

Le volume  $V_0$ , l'énergie  $E_0$  sont donnés par le minimum de la courbe  $E_{tot}(V)$ , le module de compressibilité est donné par la relation :

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

Nos premiers résultats d'optimisation des positions atomiques ( $x$ ,  $y$  et  $z$ ) de la structure de ces matériaux  $\text{SnZrS}_3$  et  $\text{SnZrSe}_3$  sont représentées sur le tableau-III.2. Nos calculs montrent un très bon accord avec les résultats expérimentaux obtenus par d'autres travaux.

**Tableau III-2.** Les positions atomiques relaxées pour les composés SnZrS<sub>3</sub> et SnZrSe<sub>3</sub>, calculées par la LDA et WC-GGA.

matériau	Atom	Nos calculs						Ref.[8]			Ref.[10]		
		LDA			WC-GGA			X	y	z	x	Y	z
SnZrS <sub>3</sub>	Sn	0.455	0.75	0.169	0.461	0.75	0.170	0.463	0.75	0.171			
	Zr	0.161	0.25	0.047	0.162	0.25	0.048	0.163	0.25	0.049			
	S1	0.270	0.25	0.215	0.272	0.25	0.216	0.274	0.25	0.216			
	S2	0.331	0.75	0.992	0.332	0.75	0.991	0.331	0.75	0.991			
	S3	0.010	0.25	0.892	0.011	0.25	0.891	0.012	0.25	0.892			
SnZrSe <sub>3</sub>	Sn	0.529	0.25	0.832	0.528	0.25	0.831				0.544	0.25	0.833
	Zr	0.162	0.25	0.048	0.162	0.25	0.048				0.160	0.25	0.049
	Se1	0.269	0.25	0.226	0.268	0.25	0.227				0.269	0.25	0.219
	Se2	0.158	0.25	0.480	0.157	0.25	0.479				0.168	0.25	0.487
	Se3	0.018	0.25	0.883	0.018	0.25	0.883				0.015	0.25	0.889

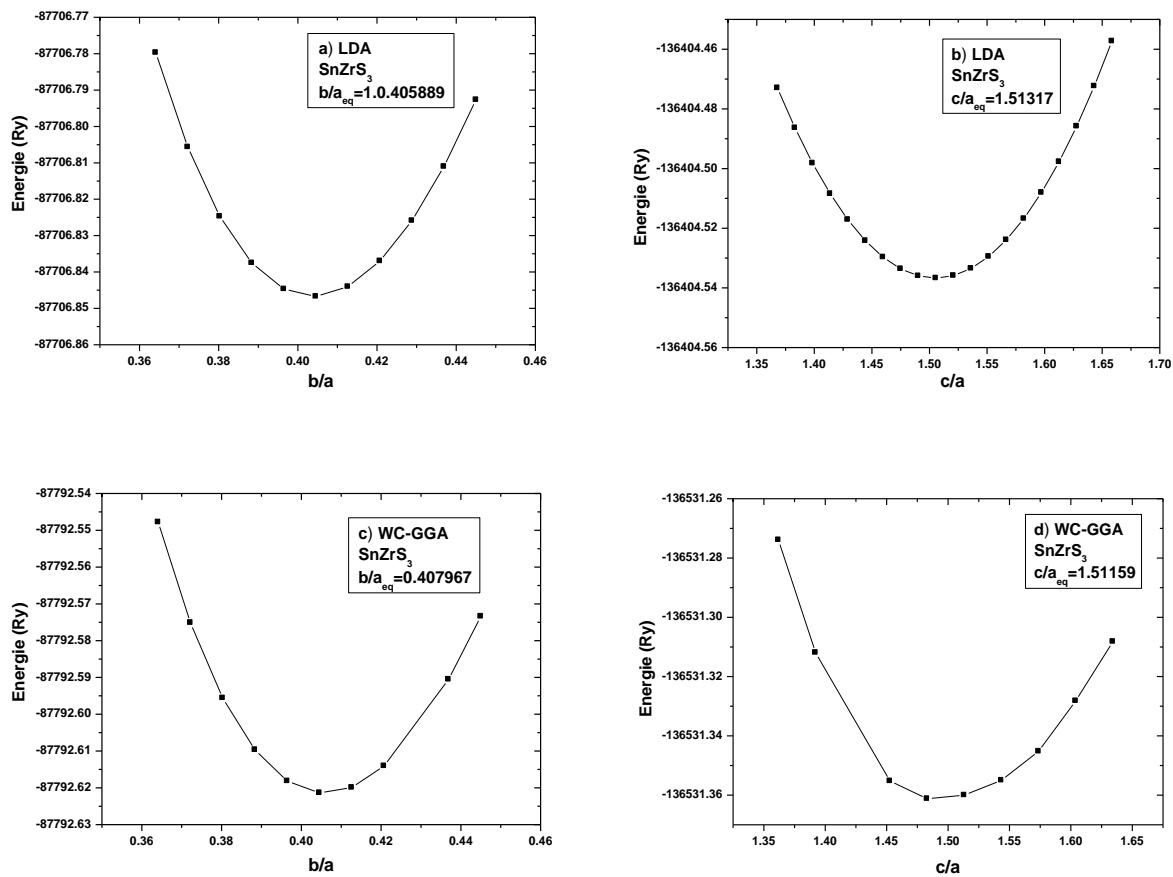
La figure-III.6 illustre la variation de l'énergie totale en fonction du volume. Les paramètres structuraux de l'état fondamental obtenus pour les deux matériaux SnZrS<sub>3</sub> et SnZrSe<sub>3</sub>, y compris le volume à pression nulle, les paramètres de réseau (a, b et c), le module de compressibilité (B) et sa dérivée par rapport à la pression (B') calculé à l'aide des deux approximations la LDA et la WC-GGA, sont résumés dans le tableau-III.3 et comparés aux résultats expérimentaux existants. Par comparaison, nous remarquons que nos paramètres de réseau calculés à partir de l'approximation LDA et WC-GGA sont sous-estimés par rapport à ceux de l'expérience. L'erreur de la sous-estimation est de l'ordre de 0.01% pour SnZrS<sub>3</sub> et 0.04% pour SnZrSe<sub>3</sub> en utilisant la LDA. Cependant, environ 0,01 % et 0,03 % en utilisant le WC-GGA pour SnZrS<sub>3</sub> et SnZrSe<sub>3</sub>, respectivement. Par la suite on peut dire que WC-GGA donne des bonnes valeurs des paramètres de réseaux par rapport à la LDA. Globalement, nos résultats sont en bonne concordance avec les résultats expérimentaux. Ce qui garantit la fiabilité du présent calcul ab-initio.

**Tableau III-3.** Les paramètres de réseaux a, b, et c (Å) à l'équilibre, le module de compressibilité B(GPa) et sa dérivée B' pour les composés SnZrCH<sub>3</sub> (CH= S et Se) calculés par la LDA et WC-GGA.

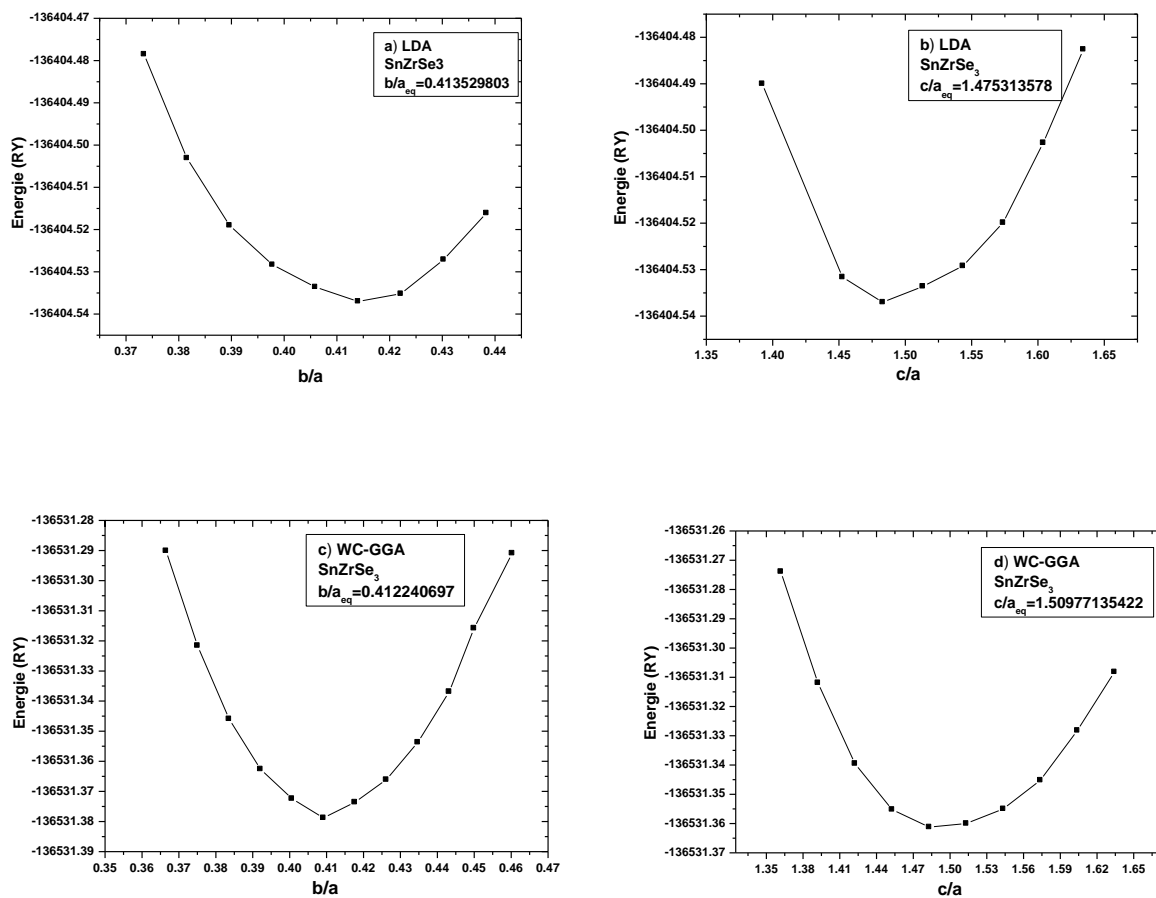
			<b>A</b>	<b>b</b>	<b>c</b>	<b>V</b>	<b>B</b>	<b>B'</b>
<b>SnZrS<sub>3</sub></b>	<b>Nos</b>	<b>LDA</b>	9.097	3.692	13.765	462.374	85.215	4.263
	<b>calculs</b>	<b>WC-GGA</b>	9.123	3.721	13.790	468.249	81.411	4.139
	<b>Exp<sup>a</sup></b>		9.183	3.719	13.829			
<b>SnZrSe<sub>3</sub></b>	<b>Nos</b>	<b>LDA</b>	9.247	3.824	13.643	482.482	72.800	4.999
	<b>calculs</b>	<b>WC-GGA</b>	9.254	3.815	13.974	493.336	71.493	3.936
	<b>Exp<sup>b</sup></b>		9.588	3.850	14.355	529.9		

<sup>a</sup> Ref. [9]; <sup>b</sup> Ref. [10]

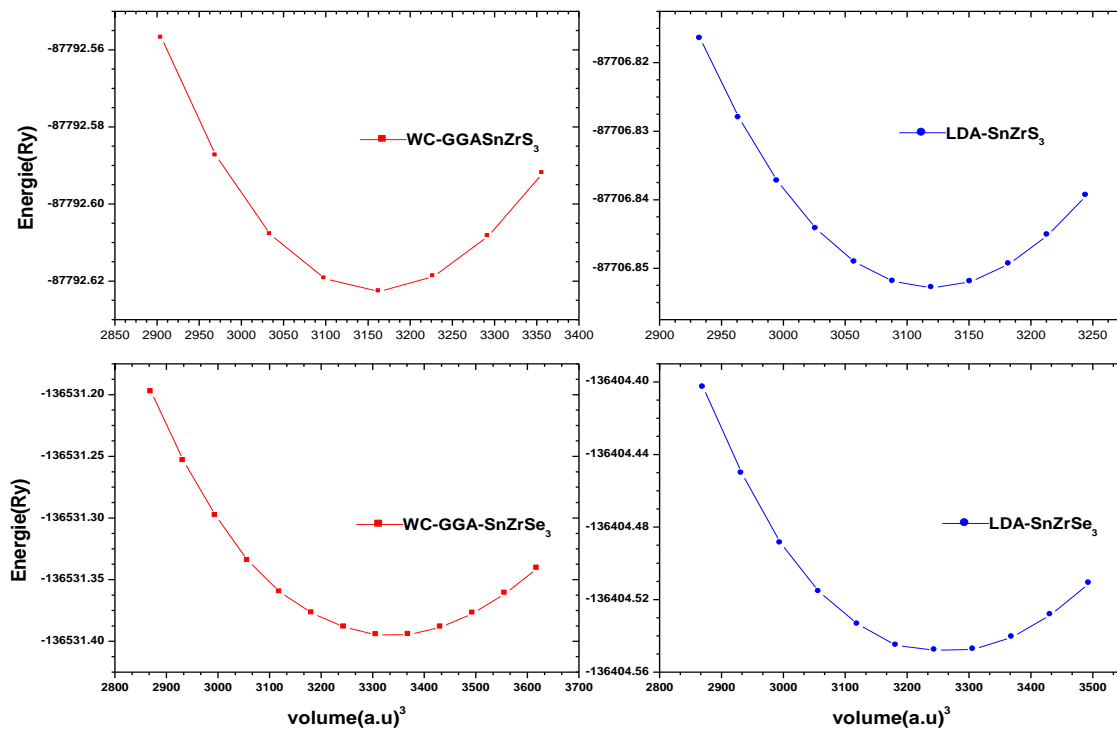




**FigureIII-4.** La Variation de l'énergie totale du SnZrS<sub>3</sub> en fonction du  $b/a$  (a -c) et en fonction du  $c/a$  (b-d) en utilisant l'approximation de LDA et WC-GGA respectivement.



**Figure III-5.** La Variation de l'énergie totale du SnZrSe<sub>3</sub> en fonction du b/a (a -c) et en fonction du c/a (b-d) en utilisant l'approximation de LDA et WC-GGA respectivement.



**Figure III-6.** Variation de l'énergie totale en fonction du volume pour les deux composés SnZrS<sub>3</sub> et SnZrSe<sub>3</sub> par l'approximation LDA et WC-GGA.

### III.4. Propriétés thermodynamiques

Les propriétés thermodynamiques des cristaux sont très importantes dans de nombreuses applications impliquant la haute pression et haute température. Bien que les méthodes ab-initio ont successivement prédit les propriétés structurales et électroniques de différents matériaux, ces calculs sont très souvent limités aux 0 K températures.

Par la suite, nous allons étudier les propriétés thermodynamiques à haute pression et température afin de fournir de plus amples travaux sur les composés SnZrS<sub>3</sub> et Sn ZrSe<sub>3</sub> en utilisant le modèle de quasi-harmonique de Debye [11], implémentés dans le pseudo-code Gibbs de BoltzmanTrap. La méthode des ondes planes augmentées et linéarisées (FP-LAPW) a été combinée avec le modèle quasi-harmonique de Debye. Dans ce modèle la fonction non-équilibre de Gibbs  $G^*(V ; P, T)$  peut s'écrire sous la forme suivante :

$$G^*(V; P ;T)= E(V)+PV+A_{\text{vib}}[\Theta_D ;T] \quad (\text{III-3})$$

Où  $E(V)$  est l'énergie totale par cellule unitaire,  $PV$  correspond à la condition de pression hydrostatique constante,  $\Theta_D$  est la température de Debye et  $A_{\text{vib}}$  est le terme vibrationnel qui peut être écrit en utilisant le modèle Debye de la densité d'états de phonons comme [12,13]:

$$A_{\text{vib}}[\Theta_D ;T]= nkT \left[ \frac{9\theta}{8T} + 3\ln(1-e^{-\theta/T}) - D\left(\frac{\theta}{T}\right) \right] \quad (\text{III-4})$$

Où « n » est le nombre d'atomes par unité de formule,  $D(\theta / T)$  représente l'intégrale de Debye, et pour un solide isotrope,  $\theta$  est exprimé par [12] :

$$\Theta_D = \frac{\hbar}{k} \left[ 6\pi^2 V^{\frac{1}{3}} n \right]^{\frac{1}{3}} f(\sigma) \sqrt{\frac{B_s}{M}} \quad (\text{III-5})$$

« M » étant la masse moléculaire par maille élémentaire,  $k$  est la constante de Boltzmann et  $B_s$  le module de volume adiabatique, approximé par la compressibilité statique [12] :

$$B_s \cong B(V) = V \frac{d^2 E(V)}{dV^2} \quad (\text{III-6})$$

$F(\sigma)$  est la fonction de mise à l'échelle qui dépend du coefficient de Poisson  $\sigma$  et qui est donnée par :

$$f(\sigma) = \left\{ 3 \left[ 2 \left( \frac{21+\sigma}{31-2\sigma} \right)^{\frac{3}{2}} + \left( \frac{11+\sigma}{31-\sigma} \right)^{\frac{3}{2}} \right]^{-1} \right\}^{\frac{1}{3}} \quad (\text{III-7})$$

Où  $\sigma$  est le coefficient de Poisson.

La capacité thermique  $C_V$  et le coefficient de dilatation thermique  $\alpha$  sont donnés par [12] :

$$C_V = 3nk \left[ 4D \left( \frac{\theta}{T} \right) - \frac{3\theta/T}{e^{\theta/T}-1} \right] \quad (\text{III-8})$$

$$\alpha = \frac{\gamma C_V}{B_T V} \quad (\text{III-9})$$

Où  $\gamma$  est le paramètre de Grüneisen, et  $B_T$  est le module de volume isotherme et qui sont exprimés comme suit:

$$\gamma = - \frac{d \ln \theta_D(V)}{d \ln V} \quad (\text{III-10})$$

$$B_T(P, T) = V \left( \frac{\partial^2 G^*(V; P, T)}{\partial V^2} \right) \quad (\text{III-11})$$

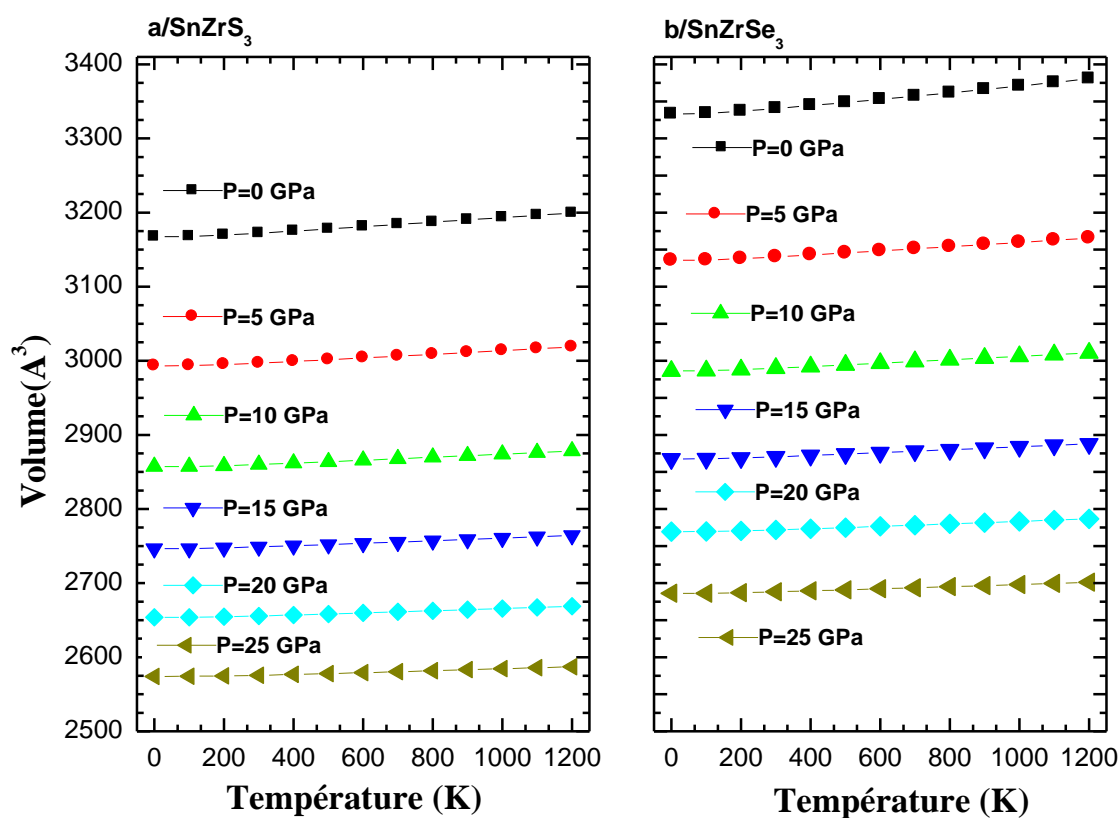
Donc à partir du modèle quasi harmonique de Debye, nous calculons les grandeurs thermiques pour toute température et pression à partir des données E-V (énergie-volume) calculées à  $T=0$  et  $P=0$  (cas statique) par le code Wien2k. Grâce au modèle quasi-harmonique de Debye, les propriétés thermodynamiques sont déterminées, dans l'intervalle de température de 0 à 1200 K, où le modèle de quasi-harmonique reste entièrement valable. L'effet de pression est étudié dans la gamme de 0 à 25 GPa. Dans tous les calculs nous avons utilisé un coefficient de poisson  $\sigma$  égale à 0.33.

### III.4.1. L'effet de la température sur les propriétés structurales

#### a- Paramètre du réseau

La relation entre le volume et la température à différentes pressions des deux matériaux, est présenté sur la Figure-III.10. Nous pouvons remarquer que lorsque la température  $T < 100\text{K}$ , le paramètre du réseau est presque constant pour toutes les pressions appliquées. Lorsque  $T > 100\text{K}$ , ce paramètre augmente avec la température pour une pression donnée, par contre lorsque la pression augmente, le paramètre cristallin diminue pour une température donnée. Le taux de

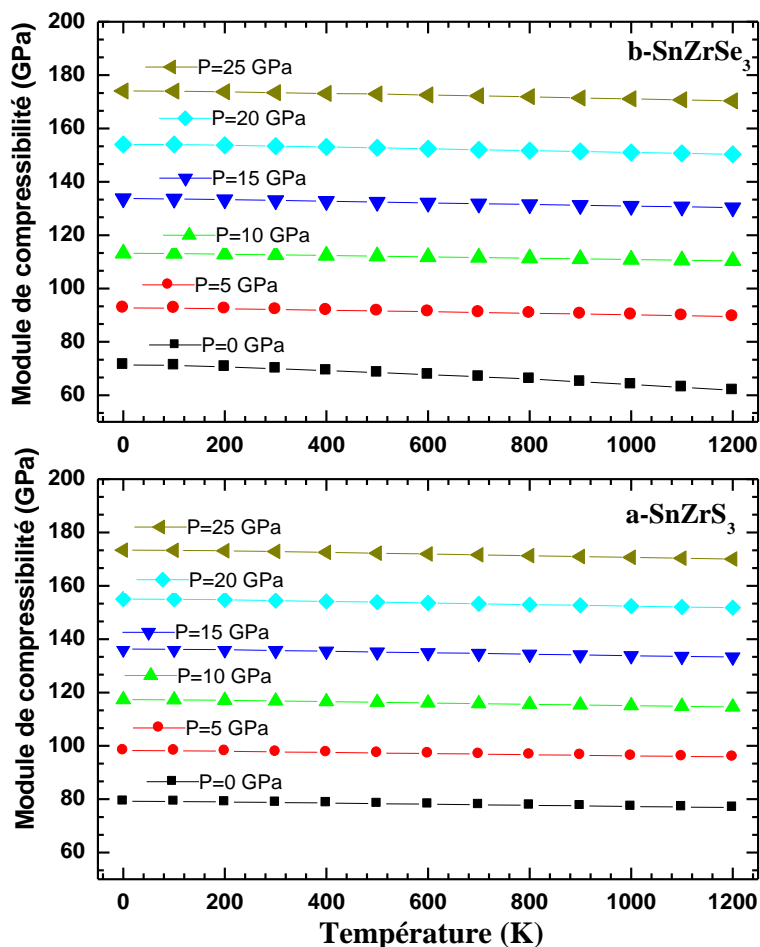
croissance du paramètre du réseau avec la température décroît lorsque nous faisons augmenter la pression. Généralement, on constate que la température fait augmenter le volume du matériau par contre la pression le diminue, d'où ces effets opposés de ces grandeurs. On peut noter les valeurs calculées pour le volume à température ambiante et à pression zéro sont:  $3172.22\text{\AA}^3$ , et  $3340.42\text{\AA}^3$ , pour  $\text{SnZrS}_3$  et  $\text{SnZrSe}_3$  respectivement.



**Figure. III-7.** La Variation du volume en fonction de la température à différente pression pour les matériaux  $\text{SnZrS}_3$ (a) et  $\text{SnZrSe}_3$  (b).

### b- Module de compressibilité

La figure-III.11 présente la variation du module de compressibilité  $B$  en fonction de la température sous l'effet de la pression. D'après cette figure, nous pouvons remarquer que pour une température  $T < 100\text{K}$ , le module de compressibilité est constant. Ce comportement a été observé pour le paramètre de réseau, et qui peut être expliqué par le fait que cette gamme de température est insuffisante pour faire augmenter le volume du matériau et par la suite, la compressibilité. Lorsque  $T > 100\text{K}$ , la compressibilité diminue de manière significative avec la température pour une pression donnée, indiquant qu'à partir de cette température, le volume de ces matériaux augmente considérablement. Une variation rapide du volume implique une diminution rapide du module de compressibilité. La décroissance est importante pour les faibles pressions. A une température donnée, la compressibilité augmente avec augmentation de la pression. Par la suite, la dureté de ces matériaux diminue avec la température et elle augmente avec la pression. Nous pouvons conclure, que la décroissance de la température et l'augmentation de la pression ont des effets similaires sur les matériaux. On peut noter, a la température  $T=300\text{ K}$  et à pression zéro, le module de compressibilité  $B$  est égale à  $78.76\text{GPa}$ , et  $69.93\text{GPa}$  pour les matériaux  $\text{SnZrS}_3$  et  $\text{SnZrSe}_3$ , respectivement.



**Figure.III-8.** La Variation du module de compressibilité  $B$  en fonction de la température à différente pression pour les matériaux  $\text{SnZrS}_3$ (a) et  $\text{SnZrSe}_3$  (b).

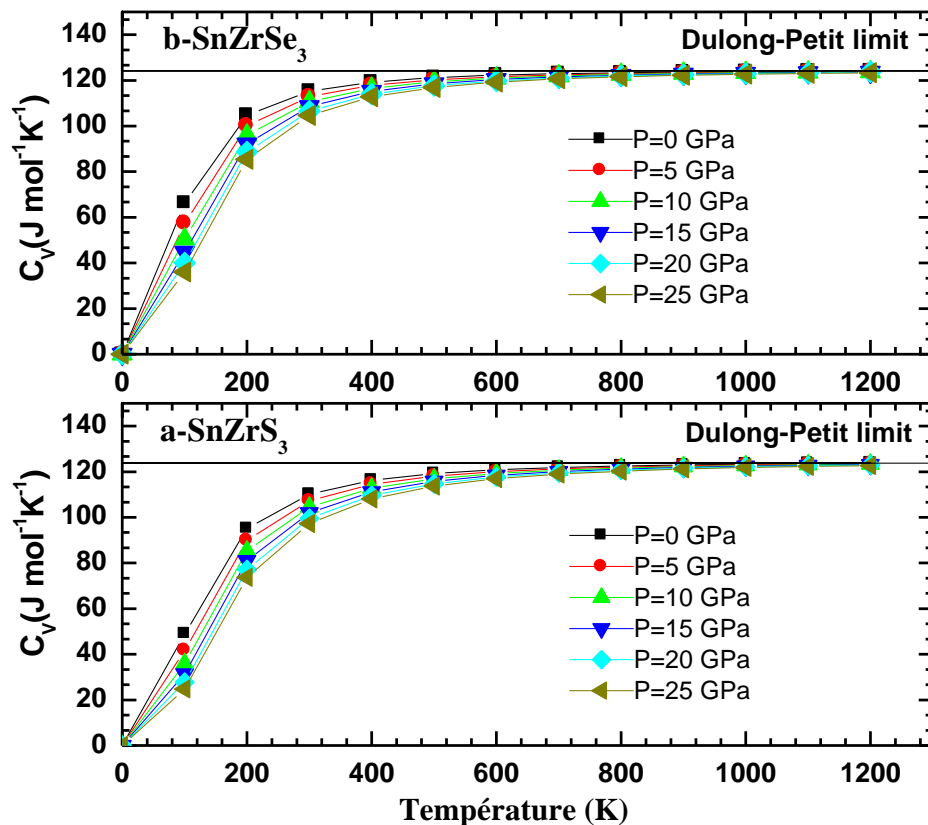
### III.4.2 Capacité calorifique

L'étude sur la capacité calorifique des cristaux est un vieux sujet de la physique de la matière condense. La connaissance de la capacité calorifique d'une substance donne un aperçu essentiel dans ses propriétés vibrationnelles et elle est également obligatoire pour des nombreuses applications. La variation de la capacité calorifique à volume constant  $C_v(T)$  en fonction de la température à différente pression pour les deux matériaux est illustrée sur la figure-III.12. Cette variation en fonction de la température suit deux loi. A haute température la capacité calorifique a volume constant ne dépend pas beaucoup de la température et elle tend



vers une constante appelée limite Dulong-Petit ( $C_v(T) \sim 3R$  pour les solides monoatomiques) [14]. Ceci est une propriété commune pour tous les solides à des températures élevées. A basse température,  $C_v$  est proportionnelle à  $T^3$  [15]. Dans notre cas pour les températures basses  $T < 800$  K, les caractéristiques de la variation des valeurs de  $C_v$  croit rapidement avec la température. Ceci met en évidence l'approximation du modèle de Debye utilisé ici. Cependant, l'effet anharmonique sur la capacité calorifique à volume constant  $C_v$  est éliminé aux températures élevées, la courbe de la capacité calorifique à volume constant  $C_v$  en fonction de la température pour les composés  $\text{SnZrS}_3$  et  $\text{SnZrSe}_3$  atteint un palier et  $C_v$  devient presque indépendante de la température et tend vers une sorte de saturation qui correspond à la valeur de 124.14 J/mol.K et 125.14 J/mol.K pour  $\text{SnZrS}_3$  et  $\text{SnZrSe}_3$  respectivement. A la pression zéro et à  $T=300$  K, la valeur de  $C_v$  est égale à  $110 \text{ J.mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$  et  $115 \text{ J.mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$  pour  $\text{SnZrS}_3$  et  $\text{SnZrSe}_3$  respectivement.

D'autre part, nous notons également que l'effet de la pression sur la capacité calorifique  $C_v$  est faible, pour une température donnée les valeurs de  $C_v$  pour différentes pressions sont très proches.

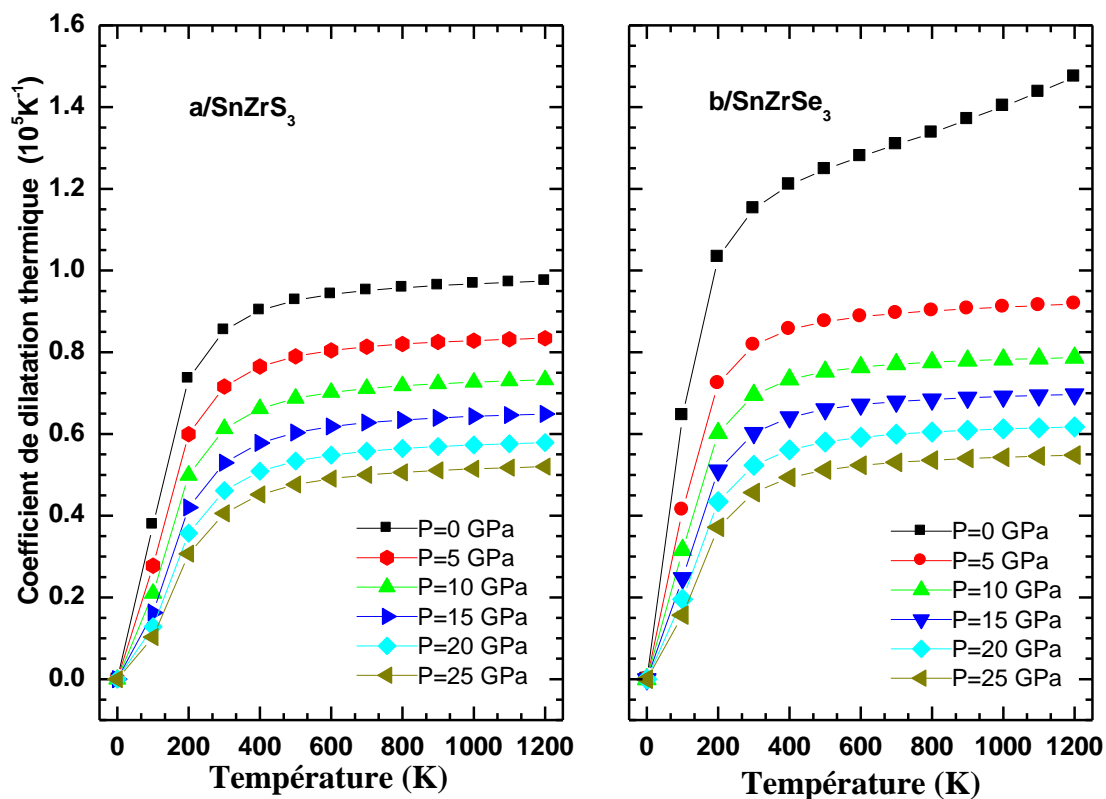


**Figure.III-9.** La variation de la capacité calorifique  $C_V$  en fonction de la température à différente pression pour les matériaux  $\text{SnZrS}_3$ (a) et  $\text{SnZrSe}_3$  (b).

### III.4.3. Coefficient de dilatation thermique

La dilatation thermique est l'expansion du volume d'un corps provoqué par son réchauffement. Le coefficient de dilatation thermique linéaire est lié à la force des liaisons atomiques. La liaison atomique forte a comme conséquence une plus petite dilatation thermique et des points de fusion élevée. La variation du coefficient de dilatation thermique en fonction de la température à différente pression  $P$ (GPa) pour  $\text{SnZrCH}_3$ ( $\text{CH} = \text{S}$  et  $\text{Se}$ ), est représentée sur la figureIII-13. A une pression donnée, nous pouvons constater que  $\alpha$  augmente rapidement avec la température  $T$  à des températures inférieures (environ  $T < 500$  K) et au-dessus de cette valeur (à

propos de  $T > 500$  K) le taux de l'augmentation diminue, la dépendance de  $\alpha$  avec la température est faible pour les hautes températures. En outre, en augmentant la pression le taux de diminution s'affaiblit. A pression nulle, la variation du coefficient de dilatation thermique avec la température est plus importante.

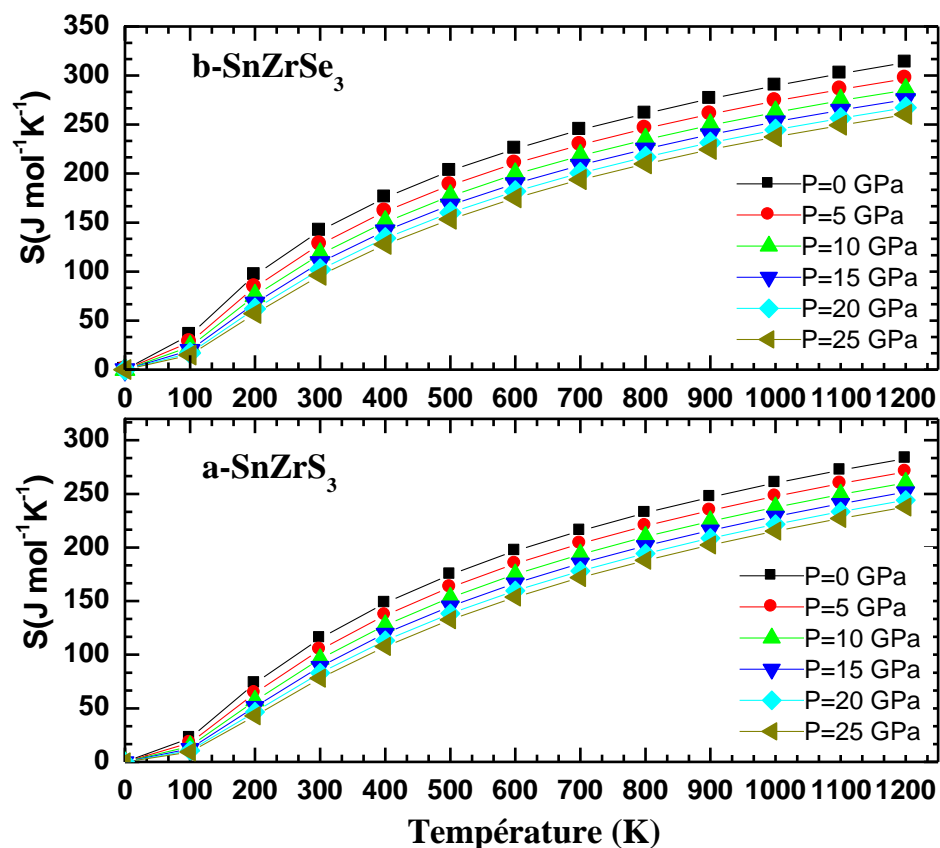


**Figure.III-10.** Variation du coefficient de dilatation thermique  $\alpha_v$  en fonction de la température à différente pression pour les matériaux SnZrS<sub>3</sub>(a) et SnZrSe<sub>3</sub> (b).

#### III.4.4. L'entropie

En thermodynamique, l'entropie est une fonction d'état extensive qui mesure le degré de désordre d'un système : plus l'entropie est élevée, moins ses éléments sont ordonnés, liés entre eux et capables de produire des effets mécaniques. Les variations de l'entropie  $S$  en fonction de

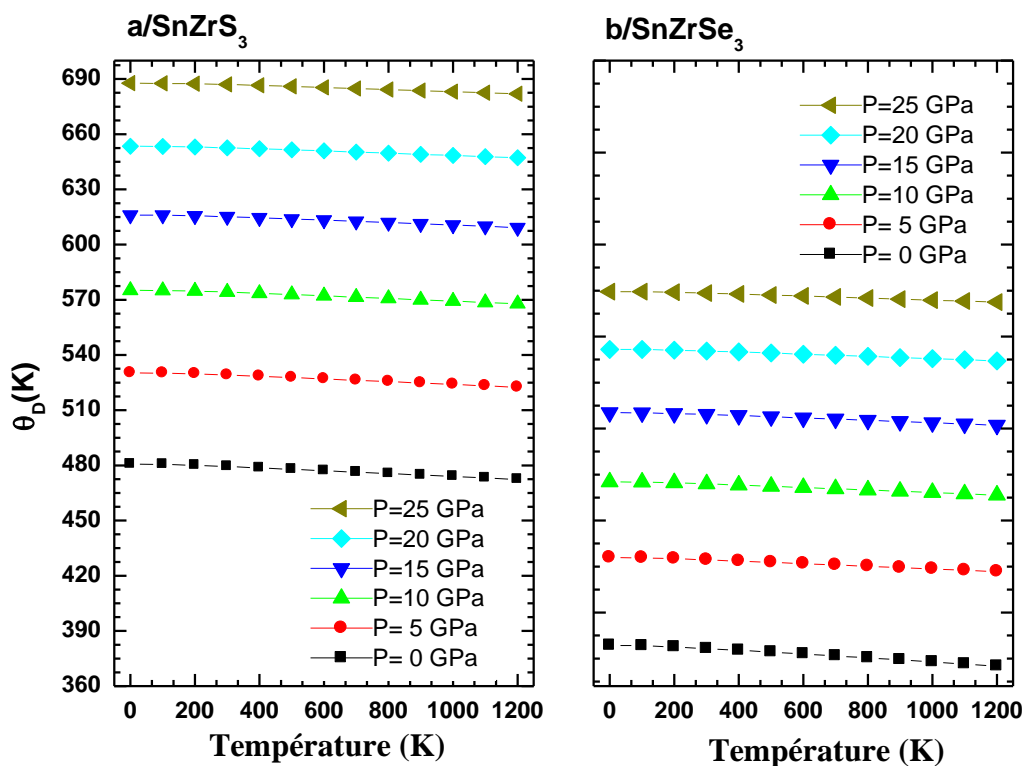
la température pour les deux composés  $\text{SnZrS}_3$  et  $\text{SnZrSe}_3$  sont illustrées sur la figur-III.14. Pour une pression donnée, l'entropie  $S$  augmente fortement lorsque la température augmente et diminue avec l'augmentation de la pression à une température donnée. On peut constater sur les figures que l'entropie  $S$  augmente rapidement avec la température et elle prend une valeur finie à basse température. Les entropies diminuent avec la pression croissante et augmente avec la température. De toute évidence, l'entropie est plus sensible à la température et à la pression.



**Figure.III-11.** Variation de l'entropie  $S$  en fonction de la température à différentes pressions pour les composés  $\text{SnZrS}_3$ (a) et  $\text{SnZrSe}_3$  (b).

### III.4.5. Température de Debye

La température de Debye ( $\theta_D$ ) est un paramètre important, caractéristique pour les propriétés thermiques des solides. C'est la température à laquelle le cristal se comporte classiquement, parce que les vibrations thermiques deviennent plus importantes que les effets quantiques. Donc elle caractérise la valeur maximale des énergies des vibrations. Nous présentons dans la figure-III.15, la variation de la température de Debye ( $\theta_D$ ) en fonctions de la température et à différente pression, pour nos matériaux. La figure-III.15 montre que ( $\theta_D$ ) décroît linéairement avec l'augmentation de la température a différente pression. Tandis que pour une température donnée, la température de Debye ( $\theta_D$ ) croît avec l'augmentation de la pression avec un taux de variation très faible. Les valeurs calculées de la température de Debye ( $\theta_D$ ) à la température ambiante et pression zéro sont égales à 480.62 K et 382.15 K, pour  $\text{SnZrS}_3$  et  $\text{SnZrSe}_3$  respectivement.



**Figure.III-12.** La variation de la température de Debye ( $\theta_D$ ) en fonction de la température à différente pression pour les matériaux for  $\text{SnZrS}_3$ (a) et  $\text{SnZrSe}_3$ (b).

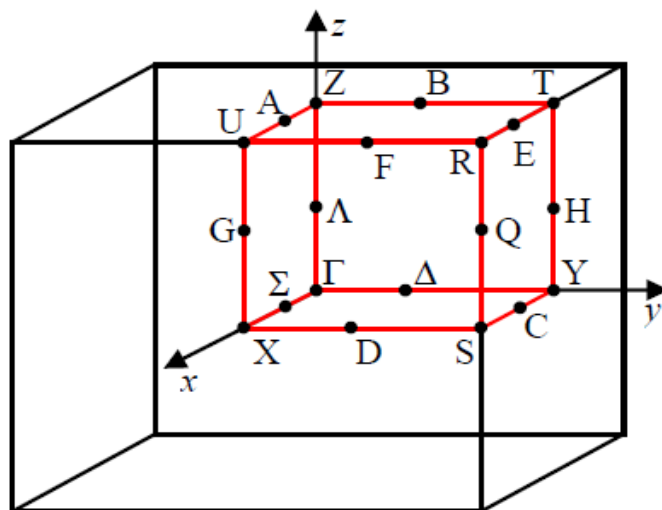
### III.5. Propriétés électroniques

L'importance des propriétés électroniques d'un matériau réside dans le fait qu'elles nous permettent d'analyser et de comprendre la nature des liaisons qui se forment entre les différents éléments qui entrent dans la composition de ce matériau, par la suite, les différents phénomènes qui entrent en jeu pour la définition de ces propriétés physiques. Ces propriétés comprennent les structures de bandes, les densités d'états électronique partiel et total (PDOS et TDOS) de matériaux  $\text{SnZrS}_3$  et  $\text{SnZrSe}_3$  à l'état fondamental.

#### III.5.1. Structure de bande

La structure de bandes électroniques des solides révèle les valeurs propres associées aux bandes de conduction et de valence suivant des directions spécifiques dans la zone de Brillouin d'une structure particulière de cristal. Une des raisons les plus importantes pour calculer la structure de bandes électroniques est de déterminer la bande interdite (le gap d'énergie), la différence entre les valeurs des énergies de la bande de valence supérieure et de la bande de conduction inférieure, car cela peut donner une idée sur les utilisations potentielles pour les applications de dispositifs optiques. Afin de déterminer la structure de bandes électroniques d'un tel matériau, un calcul d'énergie à un point (single-point energy calculation) est d'abord effectué pour déterminer la densité self-consistante de l'état fondamental. Ceci fixe la forme de l'hamiltonien de Kohn et Sham, qui est résolu pour donner les valeurs propres de Kohn et Sham correspondantes. Les valeurs propres sont calculées à un plus grand nombre de points-K, le long des directions spécifiques dans la zone de Brillouin, que celle utilisée dans le calcul de l'énergie. Les valeurs propres obtenues par la résolution des équations de Kohn et Sham permettent de généraliser les diagrammes de structure de bandes d'énergie et de la densité d'états électroniques. Dans les systèmes périodiques, l'énergie d'une bande varie en fonction de K. Les minima et maxima énergétiques de chaque bande se trouvent généralement sur les points et les axes de haute symétrie de réseau réciproque. La structure de bandes électroniques est obtenue en reliant pour chaque point K la valeur propre associée à une bande donnée. On obtient ainsi une courbe  $E_{\text{band}} = f(d_k)$  avec  $d_k$  la distance séparant les différents points-k. La figure-III.7 montre la zone de Brillouin liée à la structure orthorhombique avec les points-k de haute symétrie, utilisées dans les calculs de structure de bande exécutés dans la présente étude. Les points K de haute symétrie

associées au réseau orthorhombique de groupe espace Pnma sont :  $\Gamma$  (0, 0, 0), Z (0, 0, 0.5), T (-0.5, 0, 0.5), Y (-0.5, 0, 0), S (0, 0.5, 0) et U (0, 0.5, 0.5).



**Figure III-13.** La zone de Brillouin zone du système orthorhombique de groupe d'espace Pnma.

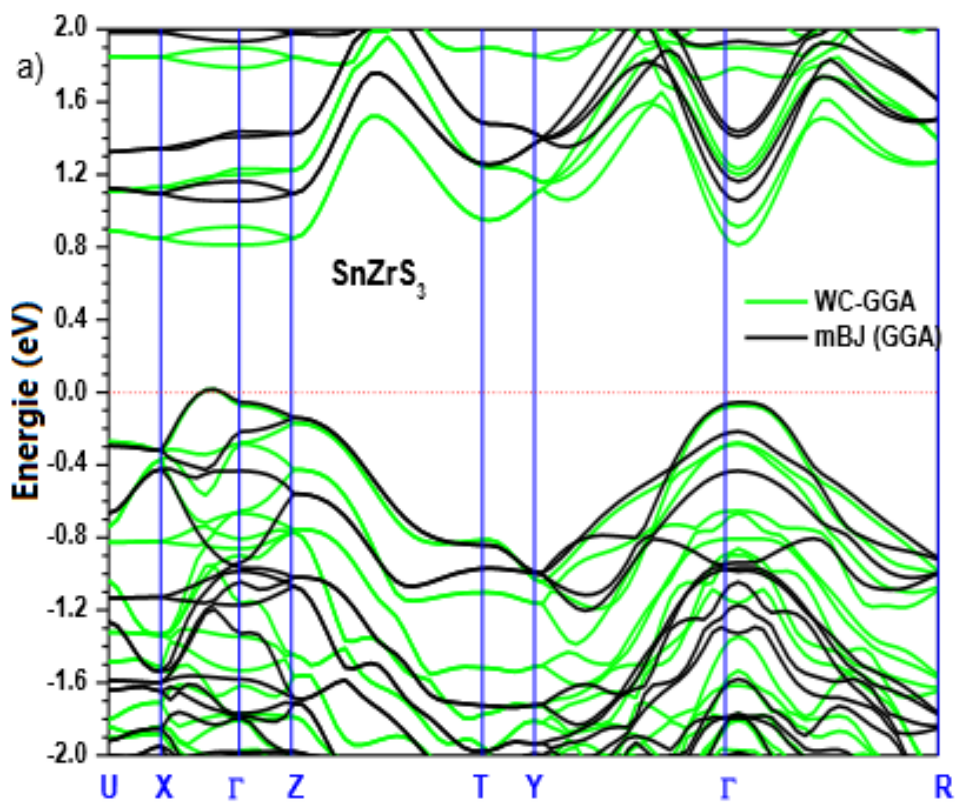
Le calcul des structures de bandes des composés  $\text{SnZrS}_3$  et  $\text{SnZrSe}_3$  a été réalisé par la méthode FP-LAPW en se basant sur les approximations : LDA, WC-GGA, EV-GGA (d'Engel et Vosko) et mBJ-GGA. Etant donné que les structures de bandes obtenues par LDA, WC-GGA et EV-GGA ont des allures très similaires avec seulement un léger déplacement des bandes de conduction, Nous nous présentons donc que les courbes obtenues par mBJ-GGA et WC-GGA pour chaque matériau (Figure-III.8 (a, b)). Nous constatons que les deux matériaux  $\text{SnZrS}_3$  et  $\text{SnZrSe}_3$  présentent un gap indirect : le maximum de la bande de valence des deux composés se situe entre les points X et  $\Gamma$  (X- $\Gamma$ ), quant aux minimum de la bande de conduction, il se situe au point de haute symétrie  $\Gamma$ . D'après le tableau-III.4 on remarque que les valeurs des gaps énergétiques obtenues en utilisant les approximations LDA, WC-GGA et EV-GGA sont sous-estimées par rapport aux valeurs expérimentales. Le désaccord avec l'expérience s'explique par une déficience connue de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) pour les semi-conducteurs et qui consiste en la sous-estimation du gap, c'est dû au fait que ces approximations ont des formes simples qui ne permettent pas de reproduire de manière précise le potentiel d'échange et de corrélation. La DFT n'est pas conçue pour les états excités. Cependant, une nette amélioration des gaps est observée lorsque nous avons utilisé de la fonctionnelle modifié de

Becke et Johnson (mBJ), ces derniers concordent mieux avec l'expérience en comparaison avec la WC-GGA, la LDA et la EV-GGA. La version modifiée de la fonctionnelle de Becke et Johnson construite par Tran et Blaha a amélioré le résultat du gap énergétique, sans toutefois être comparables à l'expérience.

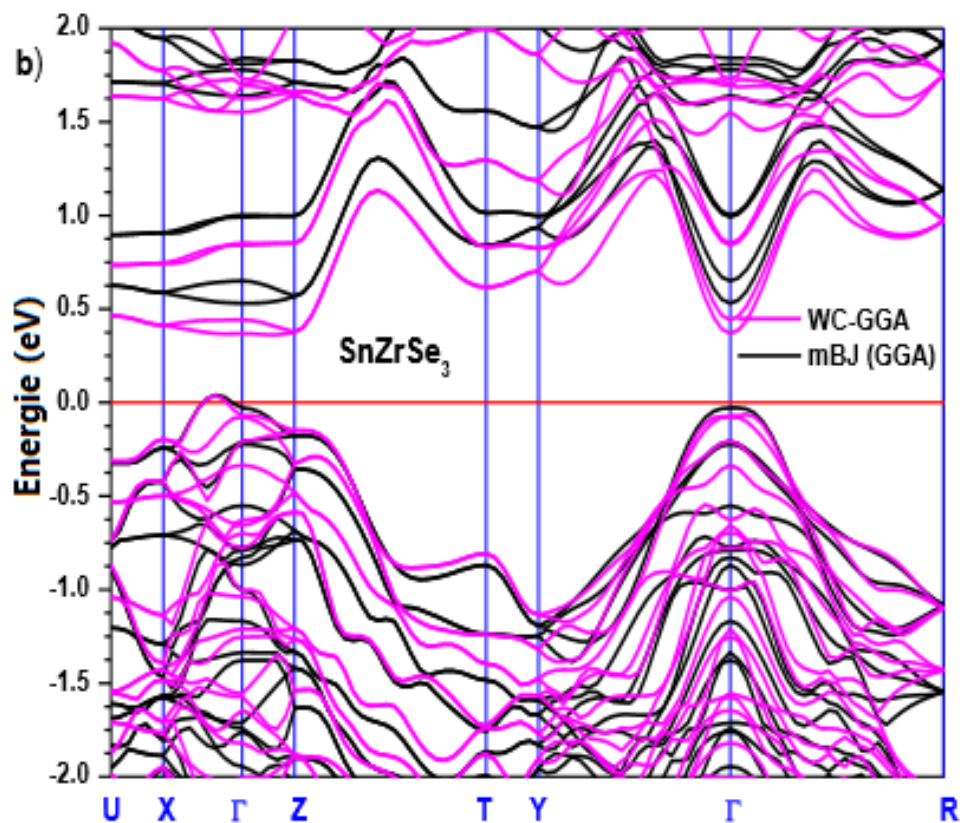
**Tableau.III-4.** Valeurs des gaps d'énergie (en eV) calculées par la LDA, WC- GGA, EV-GGA et mBJ-GGA pour les composés SnZrS<sub>3</sub>et SnZrSe<sub>3</sub>.

	LDA	GGA	EV-GGA	mBJ-GGA	Autre travail	Exp.
SnZrS <sub>3</sub>	0.781	0.811	0.855	1.054	0.80, 0.93 <sup>a</sup>	1.18 <sup>a</sup>
SnZrSe <sub>3</sub>	0.375	0.363	0.388	0.531	0.55, 0.65 <sup>a</sup>	0.86 <sup>a</sup>

<sup>a</sup> Ref. [10]







**Figure.III-14.** Structure de bandes calculée dans l'approche WC-GGA et mBJ-GGA. Des composés (a)SnZrS<sub>3</sub> et (b) SnZrSe<sub>3</sub>

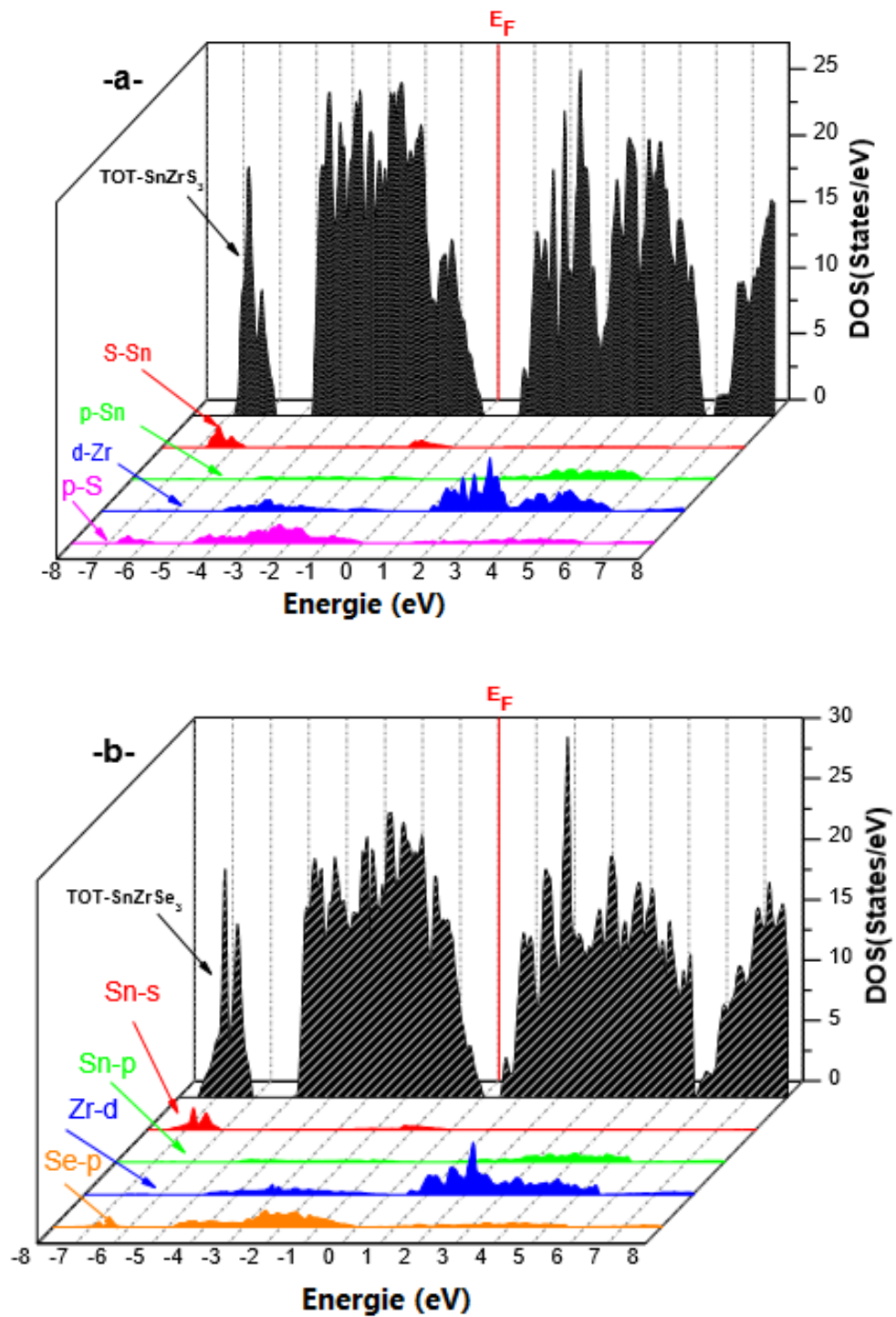
### III.5.2. La densité d'état

On peut définir le caractère des états de bande pour ces matériaux par le calcul des densités d'état totales et partielles (TDOS, PDOS) qui nécessite un grand nombre de points spéciaux dans la zone irréductible de Brillouin. Pour nos systèmes, puisque les approximations LDA, WC-GGA et EV-GGA, mBJ-GGA donnent des propriétés électroniques très similaires, alors on s'est limiter à présenté que les courbes calculés par l'approche mBJ-GGA.

La figure-III-9 présente les densités d'état totales (TDOS) et partielle (PDOS) des composés SnZrS<sub>3</sub> et SnZrSe<sub>3</sub> calculées en utilisant l'approche mBJ-GGA. À partir des courbes des densités d'états, nous pouvons remarquer :

- ✓ Le profil de la densité d'états est similaire pour les deux composés et montre un caractère semi-conducteur, indiquant ainsi la ressemblance de leurs propriétés électroniques et les propriétés des liaisons chimiques.
- ✓ Qu'il y a un gap de bande pour les deux matériaux ce qui atteste le caractère semi-conducteur pour ces composés.

A partir de l'origine des énergies, nous pouvons distinguer deux régions de valences importantes appelées : VB1 et VB2 et deux régions de conduction dite : CB1 et CB2 se trouvent après le gap énergétique de chaque composé. La première région de valence VB1 est composée principalement par les états Sn(5s) avec une faible contribution des états d'états CH (3p/4p) des atomes chalcogènes (S(3p) et Se(4p) respectivement) dans la gamme d'énergie entre  $-8$  eV à  $-6$  eV. La deuxième région de valence VB2 est dominée par les états Zr(4d)-CH(3p/4p) autour de  $[-1.5, 0]$  eV. Les états Sn(5p) et Zr(4d) participent essentiellement à la première région de conduction CB1 avec une contribution visible des états S(3p) ou Se (4p) des atomes de chalcogène. La région supérieure de la bande de conduction CB2 dans la gamme d'énergie au-dessus de  $6,5$  eV est principalement constitué des états Zr(4d).



**Figure. III-15.** Densité d'états totale et partielle calculée dans l'approche mBJ-GGA des composés SnZrS<sub>3</sub>(a) et SnZrSe<sub>3</sub>(b).

### III.6. Propriétés optiques

Le SnZrS<sub>3</sub> et SnZrSe<sub>3</sub> sont des matériaux semi-conducteurs qui montrent un grand intérêt pour les applications optoélectroniques. Pour cela on a calculé ses propriétés optiques telles que la fonction diélectrique, la réflectivité, l'indice de réfraction, le coefficient d'extinction, la perte d'énergie et le coefficient d'absorption, avec l'utilisation de la méthode mBJ-GGA qui donne une bonne description des transitions énergétiques entre le sommet de la bande de valence et le bas de la bande de conduction. Le calcul de ces propriétés exige une précision très élevée, ce qui nous a amené à augmenter le nombre de points spéciaux dans la première zone de Brillouin. Nous avons déterminé l'évolution des différentes grandeurs optiques dans une gamme d'énergie allant de 0 à 45 eV. Le calcul est mis en œuvre à l'aide du code Wien2K, ainsi après le calcul de la structure électronique par auto-cohérence (« self consistent field », SCF), pour un très grand nombre de points k, la routine « optic » calcule alors, pour chaque point k et pour chaque combinaison bande occupée / bande vide, les composantes de la matrice du moment dipolaire (équation : III.12), ensuite le calcul des composantes de  $\epsilon_2$  et l'intégration sur la zone de Brillouin sont effectués par la routine « joint ».

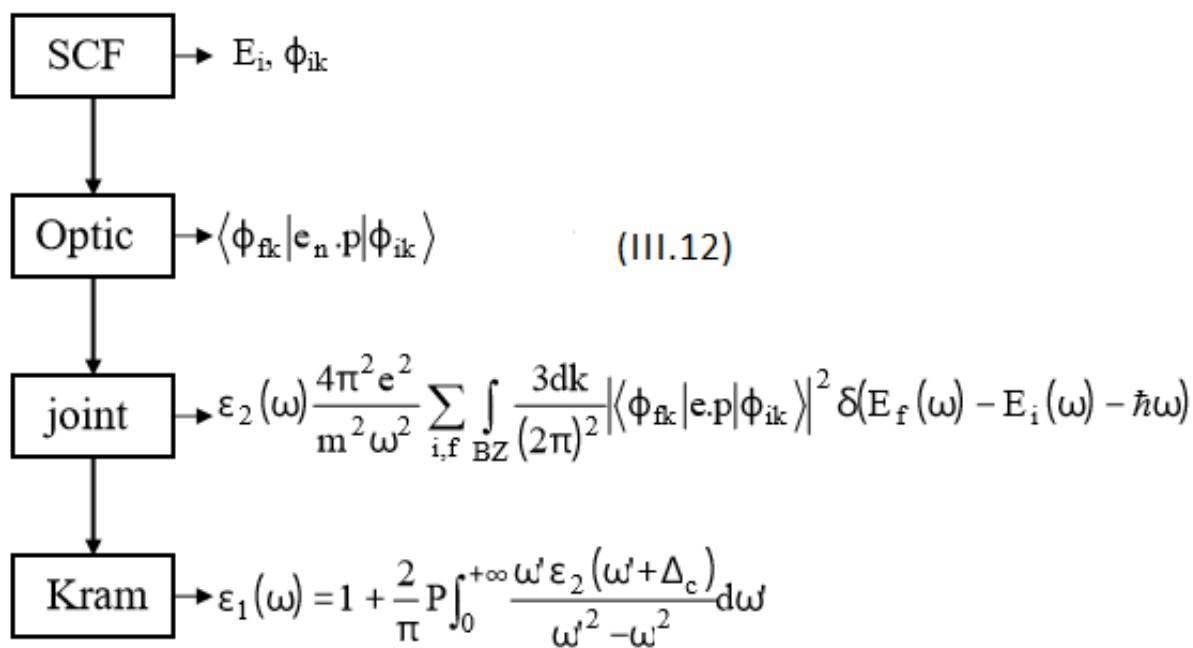


Figure. III-16. Etapes du calcul du constant diélectrique complexe par le code WIEN2K.

### III.6.1. La fonction diélectrique

La fonction diélectrique est déterminée par les transitions électriques entre les bandes de conduction et les bandes de valence. Elle est calculée en évaluant les éléments matriciels en représentation de l'impulsion. Elle met en contribution une partie réelle et une partie imaginaire (la fonction diélectrique complexe) exprimée comme suit :

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i \epsilon_2(\omega) \quad (\text{III-13})$$

Ceci est lié à l'interaction des photons avec les électrons [16]. La partie imaginaire  $\epsilon_2(\omega)$  de la fonction diélectrique pourrait être calculée à partir des éléments de la matrice d'impulsion des transitions optiques entre les fonctions d'ondes électroniques occupées et inoccupées [17-18] :

$$\epsilon_2(\omega) = \frac{2\pi^2 e^2}{\Omega \epsilon_0} \times \sum_{i \in c, f \in v} \sum_k |\langle \Psi_k^c | \hat{\mu}, r | \Psi_k^v \rangle|^2 \delta[E_k^c - E_k^v - \hbar\omega] \quad (\text{III-14})$$

Avec : « e » est la charge de l'électron et  $\Omega$  est le volume du cristal et  $\Psi_k^c$  et  $\Psi_k^v$  sont les fonctions d'onde de la bande de conduction (BC) et de la bande de valence (BV) à k, respectivement.

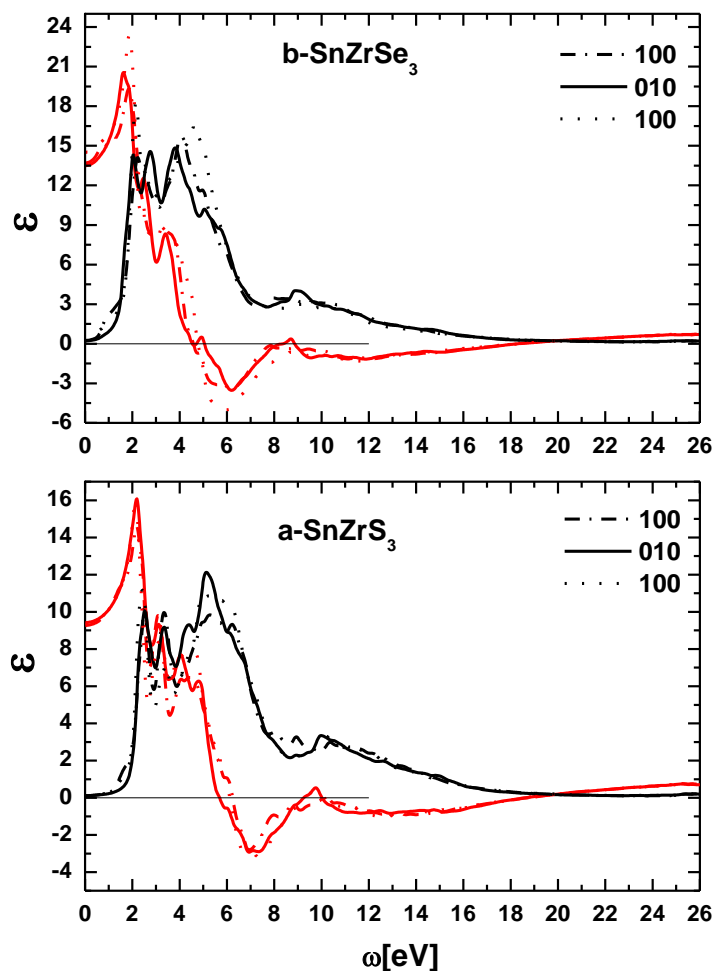
La partie réelle de la fonction diélectrique  $\epsilon_1(\omega)$  peut être évaluée à partir de la partie imaginaire  $\epsilon_2(\omega)$  via les relations de Kramers – Kronig et qui est donnée par [17-18] :

$$\epsilon_1(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} \int_0^\infty \frac{\omega'^2 \epsilon_2(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \quad (\text{III-15})$$

Les fonctions diélectriques sont résolues en trois composantes  $\epsilon_{xx}(\omega)$ ,  $\epsilon_{yy}(\omega)$  et  $\epsilon_{zz}(\omega)$  correspond à la polarisation de la lumière le long de la direction x, y et z respectivement. La figure-III.17 présente la variation des trois composantes de la partie réelle  $\epsilon_1$  et imaginaire  $\epsilon_2$  de la fonction diélectrique en fonction de l'énergie pour les matériaux SnZrS<sub>3</sub> et SnZrSe<sub>3</sub>. Nos résultats montrent clairement que les deux parties de la fonction diélectrique presque similaires suivant les trois directions [100], [010] et [001] à l'exception d'un léger comportement anisotrope le long de l'axe y. La valeur statique de  $\epsilon_1(0)$  est déterminée par ses trois composantes ses valeurs correspondent à 9,27, 9,43 et 9,35 pour le composé SnZrS<sub>3</sub> et à 13,7, 13,5 et 14,5 pour le composé SnZrSe<sub>3</sub> le long des trois directions principales [100], [010] et [001] respectivement. De plus, la partie réelle de la fonction diélectrique s'annule aux valeurs d'énergie de 5,47 eV et 4,24 eV, respectivement pour SnZrS<sub>3</sub> et SnZrSe<sub>3</sub>. La grandeur  $\epsilon_1$  reflète la dispersion et que son passage à la valeur zéro signifie l'inexistence de la diffusion. Au-delà cette valeur d'énergie, les

courbes de  $\epsilon_1$  avec ses trois composantes admettent un minimum pour se stabiliser à partir d'une énergie égale à 13 eV pour les deux matériaux SnZrS<sub>3</sub> et SnZrSe<sub>3</sub>.

A partir de la même figure-III.17, l'évolution en fonction de l'énergie de la partie imaginaire de la fonction diélectrique  $\epsilon_2$  avec ses trois composantes  $\epsilon_{2xx}$ ,  $\epsilon_{2yy}$  et  $\epsilon_{2zz}$  est aussi représentée. La variation de cette grandeur nous renseigne sur les différentes transitions optiques dans les matériaux. D'après les courbes, la première transition inter-bande commence à la gamme d'énergie d'environ 0,9 eV et 0,38 eV pour les composés SnZrS<sub>3</sub> et SnZrSe<sub>3</sub> respectivement. Ces valeurs énergétiques correspondent aux gaps optiques indirects transition  $(X-\Gamma)_v \rightarrow \Gamma_c$  pour les deux composés. Le pic principal qui reflète le maximum de transitions énergétiques de  $\epsilon_x(\omega)$ ,  $\epsilon_y(\omega)$  et  $\epsilon_z(\omega)$  correspondent aux valeurs énergétiques de 2,38 eV, 2,16 eV et 2,21 eV pour le SnZrS<sub>3</sub>, et de 3,74 eV, 3,66 eV et 4,5 eV pour le SnZrSe<sub>3</sub> le long des trois directions mentionnées [100], [010] et [001] respectivement. A partir de ces deux parties de la fonction diélectrique, nous pouvons extraire facilement le reste des paramètres optiques tels que l'indice de réfraction  $n(\omega)$ , le coefficient d'absorption  $\alpha(\omega)$ , la réflectivité  $R(\omega)$ , le coefficients d'extinction  $k(\omega)$  et la perte d'énergie  $L(\omega)$ .

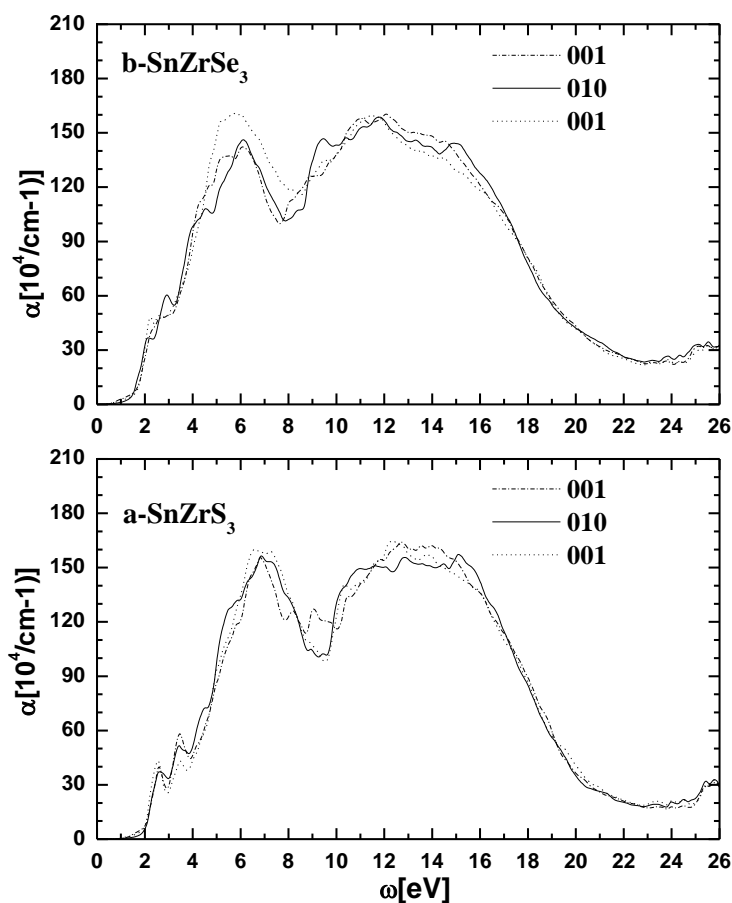


**Figure.III-17.** La partie réelle  $\epsilon_1(\omega)$  (en rouge) et imaginaire  $\epsilon_2(\omega)$  (en noire) de la fonction diélectrique (suivant les trois directions x, y et z) pour  $\text{SnZrS}_3$ (a) et  $\text{SnZrSe}_3$ (b).

### III.6.2 Le coefficient d'absorption

Le phénomène d'absorption se produit lorsque l'énergie de la bande interdite est inférieure à l'énergie du photon incident. Les spectres de la variation du coefficient d'absorption en fonction de l'énergie pour les composés  $\text{SnZrS}_3$  et  $\text{SnZrSe}_3$  suivant les trois directions [100], [010] et [001] sont représentées sur la figures-III.18. Les profils de ces spectres sont d'une manière générale similaire pour les deux composés. Pour ces matériaux, on constate que le début de l'absorption comporte une remontée de l'allure du spectre aux énergies correspondantes au gap d'optique. Ce fait indique que les deux composés ont le même mécanisme de transitions

optiques à ces positions d'énergies. Toutefois, on observe que les spectres d'absorption, se trouve principalement dans la région [2–3 eV] et la région [3,1–12 eV], pour les deux matériaux. Ces derniers correspondent à la région visible et ultraviolette, respectivement. De plus, les spectres d'absorption  $\alpha(\omega)$  révèlent qu'il existe trois pics principaux aux énergies 3,0 eV, 6,1 eV et 13,6 eV pour  $\text{SnZrS}_3$  et à 3,5 eV, 6,8 eV et 11,3 eV pour  $\text{SnZrSe}_3$ . D'après l'analyse PDOS, nous constatons que ces transitions correspondent aux orbitales Se(4p) et S(3p) (au MBV) et aux orbitales 4d de Zr (au MBC). L'absorbance des photons dans la région visible et UV pour les deux composés, prouvent l'utilisation de ces matériaux comme couche absorbante pour les cellules solaires et leur utilisation dans les écrans plats.



**Figure.III-18.** Le Coefficient d'absorption en fonction de l'énergie pour les composés  $\text{SnZrS}_3$ (a) et  $\text{SnZrSe}_3$ (b) (suivant les trois directions x, y et z).



### III.6.3. L'indice de réfraction $n(\omega)$ et le coefficient d'extinction $K(\omega)$

Une autre grandeur complexe liée à  $\varepsilon$  est utilisée pour décrire le milieu, c'est l'indice de réfraction complexe qui est égale à :

$$\begin{cases} \varepsilon = N^2 \\ N = n + ik \end{cases} \quad (\text{III-16})$$

Où «  $n$  » est l'indice de réfraction et «  $k$  » est le coefficient d'absorption.

Il est possible de relier les parties réelles et imaginaires entre elles selon les formules suivantes :

$$\varepsilon_1 = n^2 - k^2 \quad (\text{III-17})$$

$$\varepsilon_2 = 2nk \quad (\text{III-18})$$

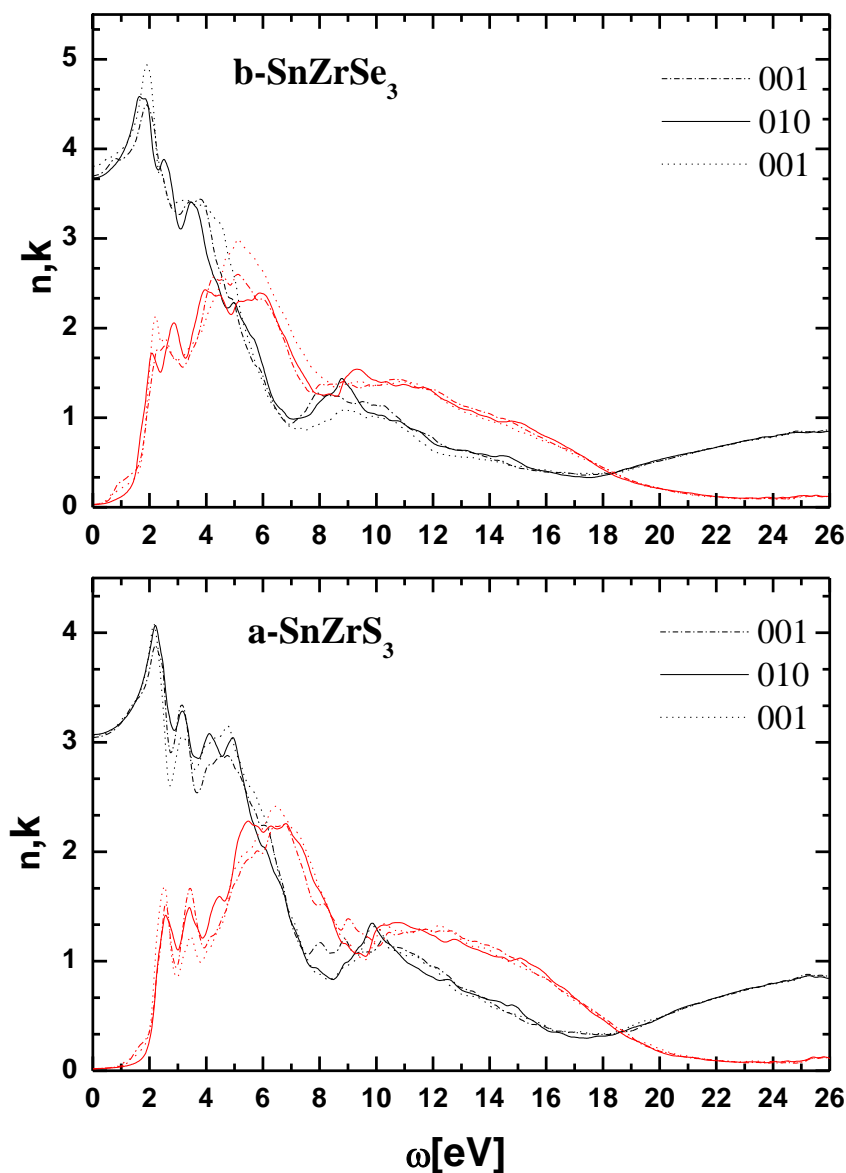
Et de la même façon on peut avoir les relations suivantes : [19-20]

$$n(\omega) = \left\{ \frac{\varepsilon_1(\omega)}{2} + \frac{\sqrt{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)}}{2} \right\}^{\frac{1}{2}}$$

$$k(\omega) = \left\{ \frac{\sqrt{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)}}{2} - \frac{\varepsilon_1(\omega)}{2} \right\}^{1/2} \quad (\text{III-19})$$

L'indice de réfraction  $n(\omega)$  est un paramètre optique important lié à l'interaction atomique microscopique. Ce dispositif a un impact indispensable sur les propriétés optoélectroniques. En fait, ce paramètre peut mesurer la transparence des matériaux semi-conducteurs par rapport aux rayonnements spectraux énergétique du spectre solaire. L'indice de réfraction, définis par ses trois composantes suivant les trois direction (x, y et z), et sa variation en fonction de l'énergie pour les deux composés  $\text{SnZrS}_3$  et  $\text{SnZrSe}_3$  est illustrée sur la figure-III.19. D'après la figure, nous voyons trois pics, Le pic principal se trouve à 1,98 eV pour  $\text{SnZrS}_3$  et 1,75 eV pour  $\text{SnZrSe}_3$ , montrant que  $n(\omega)$  atteint une valeur maximale dans la région de la lumière visible. Dans la même figure-III.19, nous avons également présenté le comportement du coefficient d'extinction  $k(\omega)$  pour les deux composés  $\text{SnZrS}_3$  et  $\text{SnZrSe}_3$ . Le coefficient d'extinction  $k(\omega)$

mesure l'atténuation (amortissement) de rayonnements d'énergie électromagnétique lors du passage à travers un matériau. D'après la figure, nous notons qu'il s'agit de quatre pics provenant du déplacement des électrons de la bande de valence vers la bande de conduction. Les valeurs maximales de  $k(\omega)$  pour  $\text{SnZrS}_3$  est 5,6 eV et 4,72 eV pour  $\text{SnZrSe}_3$ .



**Figure. III-19.** La variation de l'indice de réfraction  $n(\omega)$  (en noire) et le coefficient d'extinction  $k(\omega)$  (en rouge) en fonction de l'énergie (suivant les trois directions x, y et z) pour  $\text{SnZrS}_3$ (a) et  $\text{SnZrSe}_3$ (b).

### III.6.4. Le coefficient de réflexion

De plus, le coefficient de réflexion  $R(\omega)$  est l'un des paramètres les plus indispensables dans les calculs optiques linéaires qui peut être déduite de l'indice complexe. Ce paramètre important caractérise la partie d'énergie réfléchie à l'interface du solide, il est défini par la relation suivante :

$$R = \left| \frac{N-1}{N+1} \right|^2 = \frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 - k^2} \quad (\text{III-21})$$

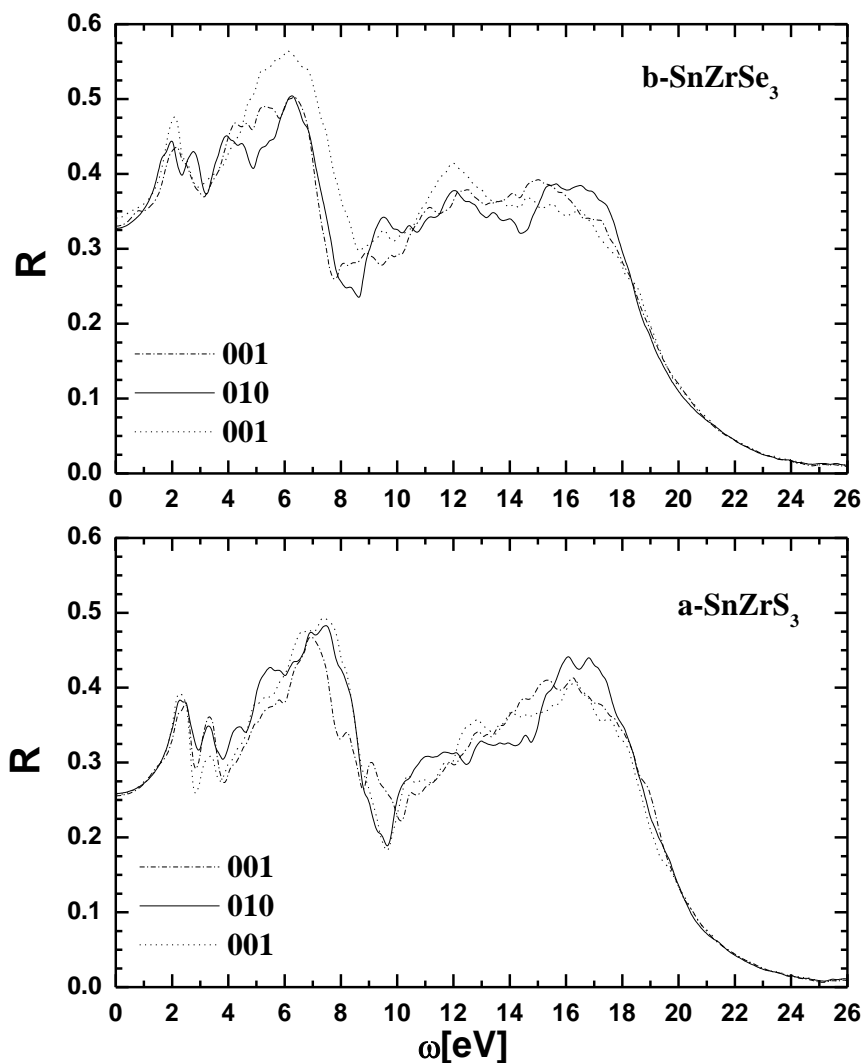
Où :

$N$  : est l'indice de réfraction complexe

$n$  : est l'indice de réfraction.

$k$  : est le coefficient d'extinction

La variation des spectres de réflectivité  $R(\omega)$  de  $\text{SnZrCH}_3$  (où  $\text{CH} = \text{S}$  et  $\text{Se}$ ) en fonction de l'énergie photonique est illustrée sur la figure-III.20. D'après l'analyse, du spectre on peut voir que les valeurs du paramètre de réflectivité  $R(0)$  à fréquence nulle sont de 0,30 eV et 0,38 eV pour les composés  $\text{SnZrS}_3$  et  $\text{SnZrSe}_3$ , respectivement. On voit aussi sur cette courbe que les valeurs maximales de  $R(\omega)$  sont positionnées à 7,09 eV et 6,14 eV, respectivement pour  $\text{SnZrS}_3$  et  $\text{SnZrSe}_3$  correspondant à la longueur d'onde maximale autour de 0,164  $\mu\text{m}$  et 0,179  $\mu\text{m}$  pour  $\text{SnZrS}_3$  et  $\text{SnZrSe}_3$ .

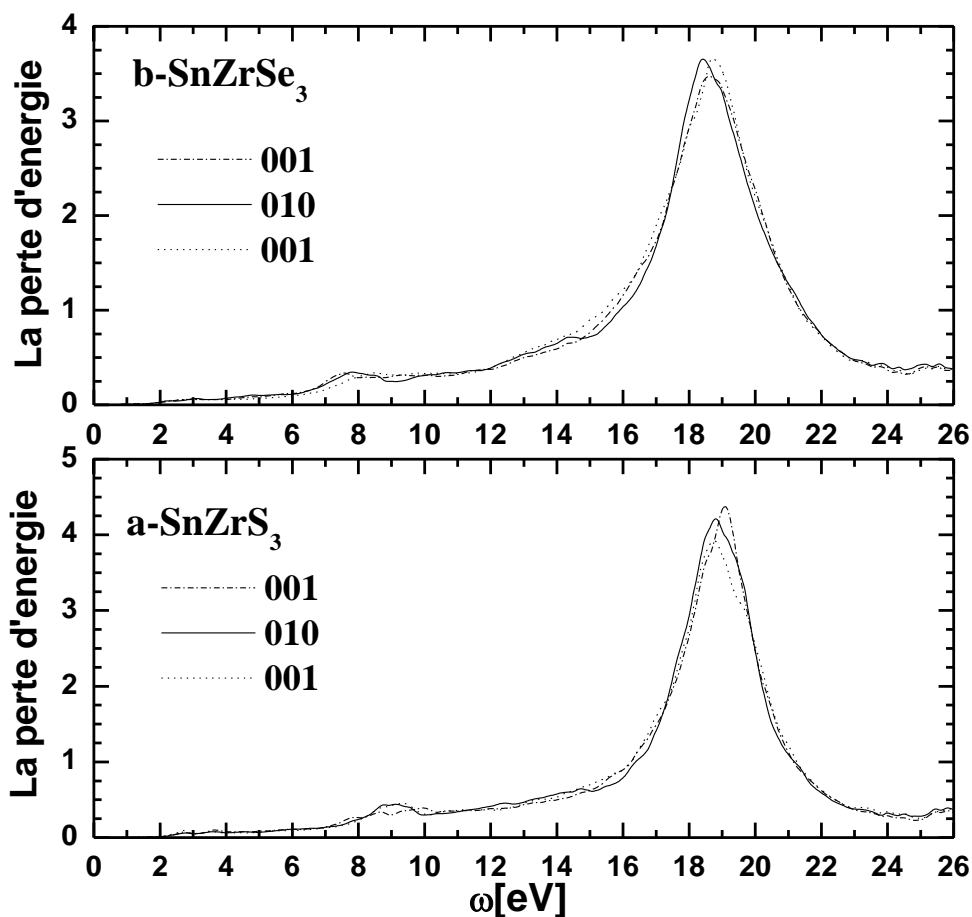


**Figure. III-20.** La variation des spectres de réflectivité  $R(\omega)$  en fonction de l'énergie pour les composés  $\text{SnZrS}_3$ (a) et  $\text{SnZrSe}_3$ (b) (suivant les trois directions x, y et z).

### III.6.5. La perte d'énergie

La fonction de perte d'énergie des électrons  $L(x)$  peut aider à décrire la perte d'énergie d'un électron rapide traversant un matériau. Cette fonction est calculée à partir de la fonction diélectrique complexe. La figure-III.21 représente les spectres de la variation de la perte

d'énergie en fonction d'énergie  $L(x)$  obtenus pour les composés,  $\text{SnZrS}_3$  et  $\text{SnZrSe}_3$  suivant les trois directions ( $[100]$ ,  $[010]$ ,  $[001]$ ). D'une manière générale, les pics les plus importants dans les spectres de la fonction de perte d'énergie sont identifiés comme étant des pics de plasma (à 18,76 eV, 18,38 eV et 18,43 eV pour  $\text{SnZrS}_3$  et à 18,38 eV, 18,16 eV et 18,62 eV pour  $\text{SnZrSe}_3$  suivant les trois directions (x, y, z) respectivement), indiquant les excitations collectives de la densité de charge électronique du cristal.



**Figure. III-21.** La perte d'énergie des électrons  $L(x)$  en fonction de l'énergie pour le  $\text{SnZrS}_3$ (a) et  $\text{SnZrSe}_3$ (b) (suivant les trois directions x, y et z).

### III.7. Propriétés Thermoélectriques

Un matériau thermoélectrique est capable de transformer la chaleur en électricité, ou déplacer des calories par l'application d'un courant électrique, donc il fait une transformation d'énergie électrique en énergie thermique et vice versa. Après les nombreuses études des années 60 sur la thermoélectricité (matériaux, propriétés et applications), et qui ont eu un succès extraordinaire. Et on est devant une évolution exponentielle du nombre des études pour subvenir à une demande très forte d'une catégorie de matériaux avec des propriétés très spécifiques pour les nouveaux champs d'application qui s'ouvrent et qui sont très prometteurs, allant de la climatisation et la réfrigération en passant par le photovoltaïque et les énergies renouvelables,,etc. Les matériaux thermoélectriques sont caractérisés par trois paramètres :

- La conductivité électrique (S/s.m ou  $\Omega^{-1}.m^{-1}$ )

$$\sigma = e^2 \int dE \left( \frac{\partial f_0}{\partial E} \right) \Sigma(E) \quad (III.22)$$

-Le coefficient Seebeck (V/K) :

$$S = \frac{e}{\sigma T} \int dE \left( - \frac{\partial f_0}{\partial E} \right) \Sigma(E) (E - \mu) \quad (III.23)$$

- La conductivité thermique (W/m. K) :

$$k_e = \frac{1}{T} \int dE \left( - \frac{\partial f_0}{\partial E} \right) \Sigma(E) (E - \mu)^2 \quad (III.24)$$

Avec :

$$\left( - \frac{\partial f_0}{\partial E} \right) = \frac{1}{K_B T} \frac{\exp\left(\frac{\varepsilon - \mu}{K_B T}\right)}{\left(\exp\left[\frac{\varepsilon - \mu}{K_B T}\right] + 1\right)^2} \quad (III.25)$$

Et  $\Sigma(E)$  est la fonction de distribution de transport est donnée par (Mahan, 2016):

$$\Sigma(E) = \frac{2}{3} \int \frac{d^3k}{(2\pi)^3} v_k^2 \tau(k) \delta\left(E - E_c - \frac{\hbar^2 k^2}{2m_e^*}\right) \quad (III.26)$$

Avec,  $v_k$  et  $m_e^*$  sont respectivement la vitesse de l'électron et sa masse effective dans la bande de conduction.  $E_c$  est l'énergie minimale de la bande de conduction.

Pour le calcul des propriétés thermoélectriques des composés  $\text{SnZrS}_3$  et  $\text{SnZrSe}_3$ , on a utilisé le code BoltzTraP [21], qui se base sur le modèle de Boltzmann, par l'intermédiaire de l'équation de transport de Boltzmann. Pour le calcul des paramètres de transport, il est très recommandé de faire un calcul de très grand nombre de points k. Pour ce faire, on a utilisé une grille de  $25 \times 25 \times 25$  points k. On a effectué le calcul de la conductivité électrique ( $\sigma/\tau$ ), la conductivité thermique ( $\kappa/\tau$ ), le coefficient Seebeck (S) et facteur de mérite ZT pour différentes valeurs de températures (de 20 à 1220 K).

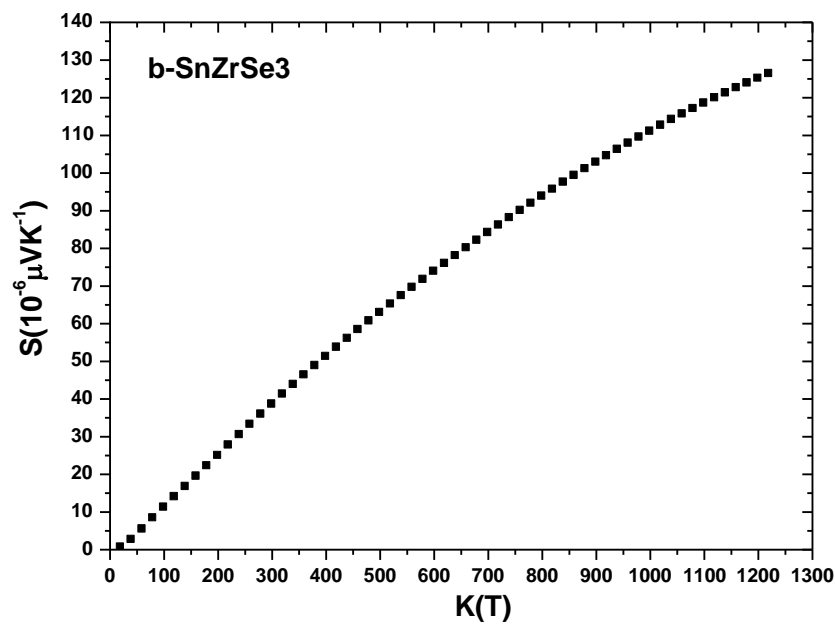
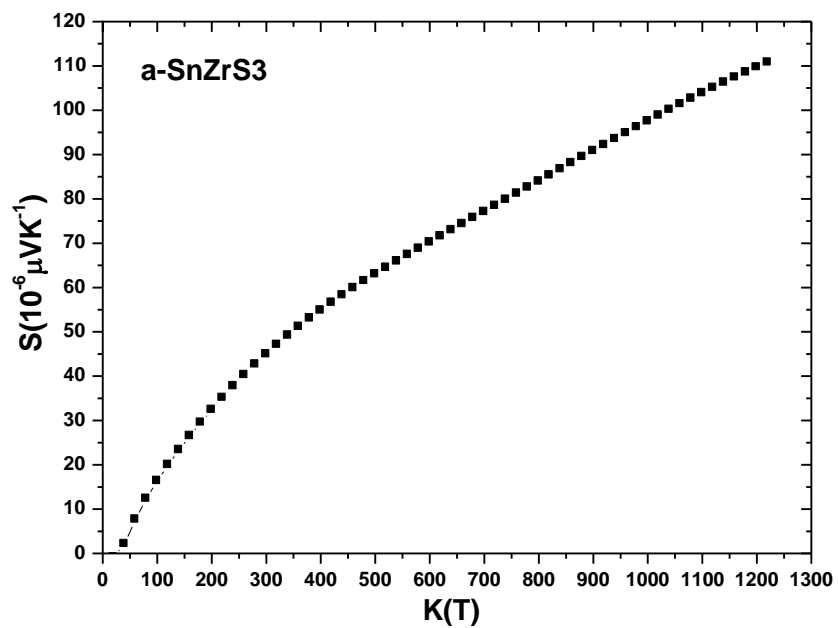
### III.7.1 Le coefficient Seebeck

Le premier des effets à être découvert est l'effet Seebeck du nom du physicien allemand Thomas Johann Seebeck qui le découvrit en 1821 [22]. Le coefficient de Seebeck ou pouvoir thermoélectrique, permet de quantifier le rapport entre le potentiel électrique et le potentiel thermique. Un Seebeck positif reflète un type-p de porteurs (trous) tandis qu'un Seebeck négatif reflète un type-n de porteurs (les électrons).

Les résultats de la dépendance en température de coefficient Seebeck (S) des composés  $\text{SnZrS}_3$  et  $\text{SnZrSe}_3$  sont rassemblées sur la figure-III.22. Nous observons que S est positif sur toute la gamme de température pour les deux composés, ce qui indique que nos semi-conducteurs sont de type p. Le coefficient Seebeck ayant un comportement similaire pour les deux matériaux. La valeur absolue du coefficient Seebeck à la température 300K pour les deux composés est indiquée dans le tableau-III.5.

**Tableau.III-5.** Les valeurs de coefficient Seebeck (S) et facteur de mérite (ZT) à la température 300K.

	Coefficient Seebeck S( $10^{-6}\mu\text{VK}^{-1}$ )	Facteur de merit ZT
<b>SnZrS<sub>3</sub></b>	44.918	0.0805
<b>SnZrSe<sub>3</sub></b>	38.538	0.0579

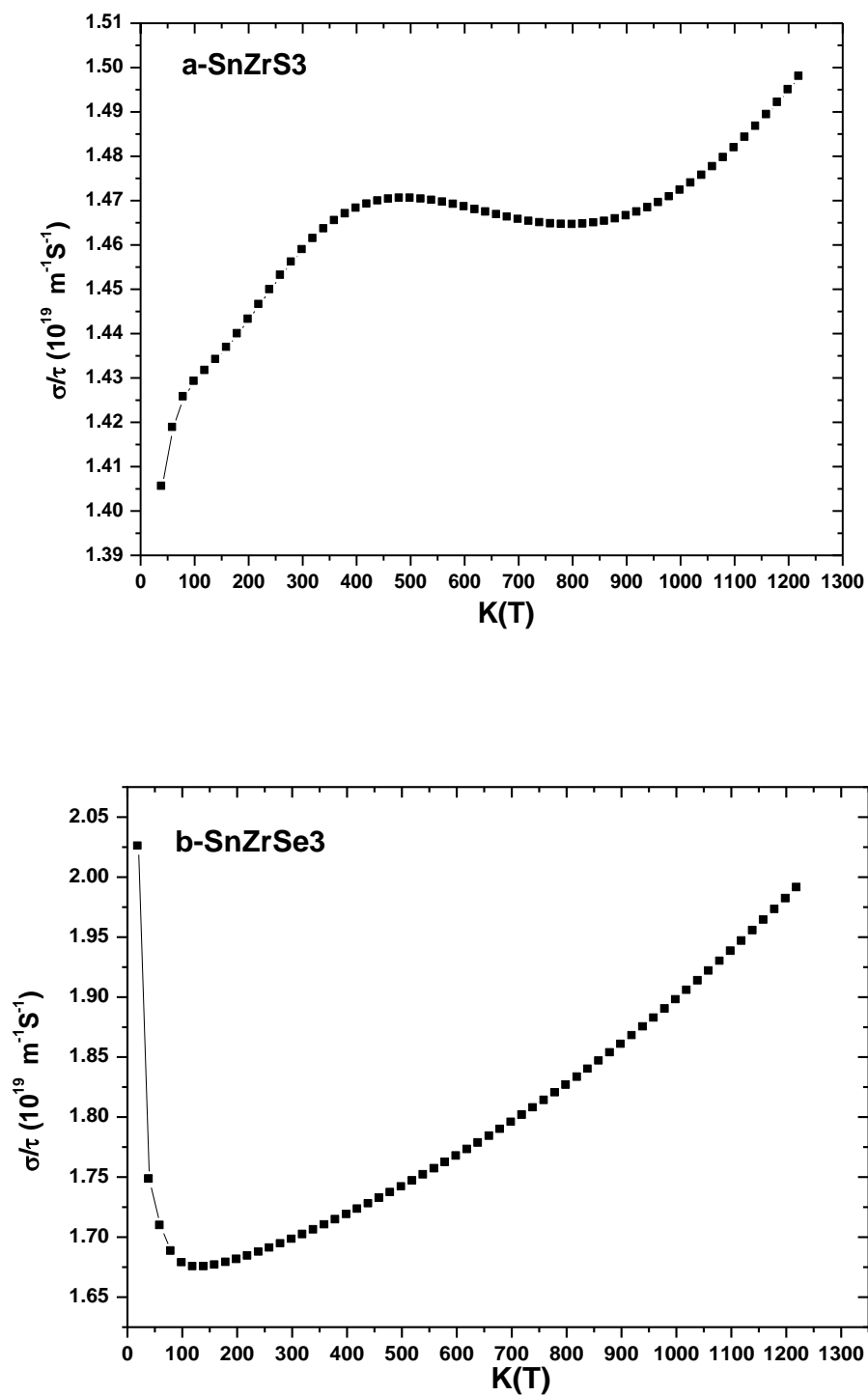


**Figure.III-22.** La variation du coefficient de Seebeck pour  $\text{SnZrS}_3$ (a) et  $\text{SnZrSe}_3$ (b) en fonction de la température.



### III.7.2. La conductivité électrique ( $\sigma/\tau$ )

On sait bien que pour une meilleure performance thermoélectrique, le matériau doit posséder une grande conductivité électrique et une faible conductivité thermique. La figure-III.23 représente la variation de la conductivité électrique ( $\sigma/\tau$ ) en fonction de la température pour les composés  $\text{SnZrS}_3$  et  $\text{SnZrSe}_3$ . De toute évidence, la conductivité électrique augmente avec l'augmentation de la température dans une gamme comprise entre 20 K et 1220 K, c'est un comportement typique des semi-conducteurs puisque la résistivité électrique diminue. Les électrons de la bande de valence gagnent suffisamment d'énergie en augmentant la température et en créant un courant électrique. Aussi, on remarque de grandes valeurs de  $\sigma/\tau$  et par conséquent une conductivité électrique élevée, ce qui a rendu le  $\text{SnZrS}_3$  et  $\text{SnZrSe}_3$  très intéressants en microélectronique et en photovoltaïque.

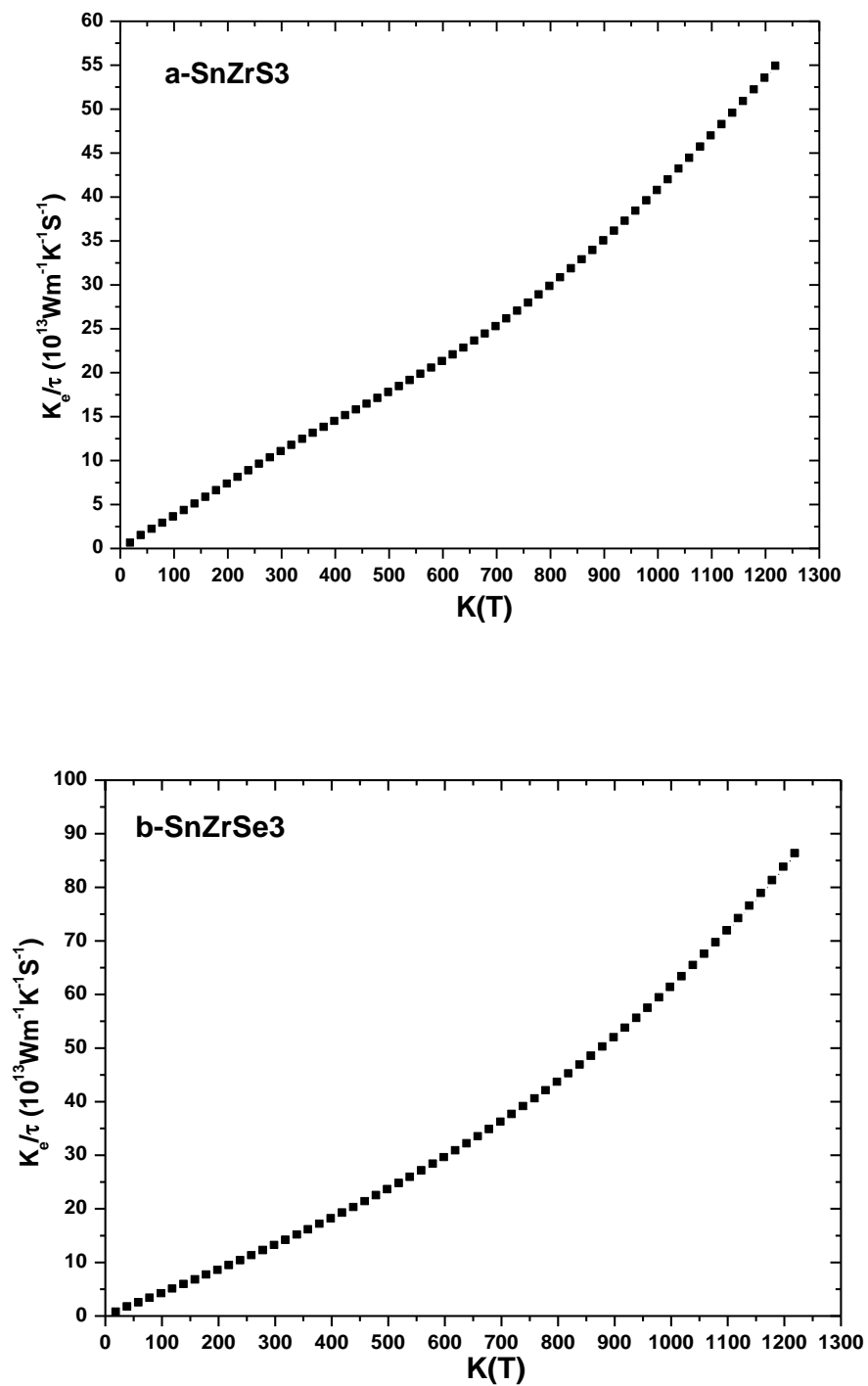


**Figure. III-23.**La conductivité électrique  $\sigma / \tau$  ( $10^{19} / \Omega \text{ ms}$ ) en fonction de la température pour  $\text{SnZrS}_3$ (a) et  $\text{SnZrSe}_3$ (b).

### III.7.3. La conductivité thermique

La conductivité thermique est la capacité d'un matériau à transférer de la chaleur en réponse à un gradient thermique. Ce transfert de chaleur est permis grâce à deux contributions : la conductivité thermique électronique qui s'effectue par déplacement des charges et la conductivité thermique de réseau qui s'effectue par les vibrations du réseau appelées aussi phonons. La conductivité thermique  $k$  est la somme de ces deux contributions.

Plus la densité du matériau est élevée, plus les atomes seront proches. Lorsqu'une excitation thermique est fournie à un atome de matériau dense, son énergie de vibration augmente et dynamise les atomes adjacents, transmettant ainsi de l'énergie sous la forme de l'énergie cinétique des atomes. Les métaux et les semi-conducteurs ont une densité plus élevée que les isolants. Nous présentons sur la figure-III.24(a-b) la variation de la conductivité thermique  $k_e/\tau$  en fonction de la température pour les deux composés  $\text{SnZrS}_3$  et  $\text{SnZrSe}_3$ . D'après ces résultats, nous pouvons voir clairement que la conductivité thermique  $k_e/\tau$  augmente avec l'augmentation de la température. L'augmentation de  $k_e/\tau$  provient du chauffage du matériau qui augmente les vibrations atomiques à une limite telle qu'elles transmettent de l'énergie sous forme d'énergie cinétique.



**Figure. III-24.** La variation de la conductivité thermique  $K_e/\tau$  ( $10^{13} \text{ W / mKs}$ ) en fonction de la température pour  $\text{SnZrS}_3$ (a) et  $\text{SnZrSe}_3$ (b).

### III.7.4. Le facteur de mérite

L'efficacité thermoélectrique de l'appareil peut être décrite en termes de facteur de mérite. Cette quantité déterminée pour mesurer la performance thermoélectrique globale des matériaux. Il est donné par la relation suivante :

$$ZT = \frac{\sigma S^2}{K_e + K_l} T \quad (\text{III-27})$$

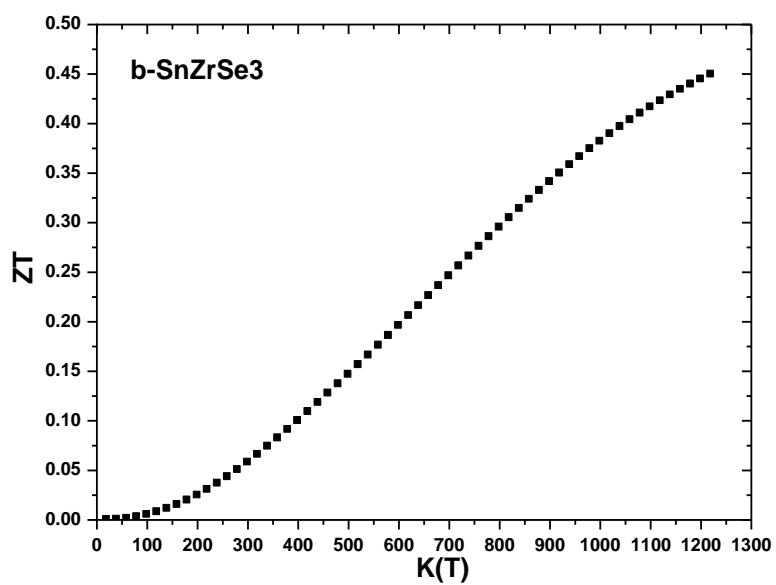
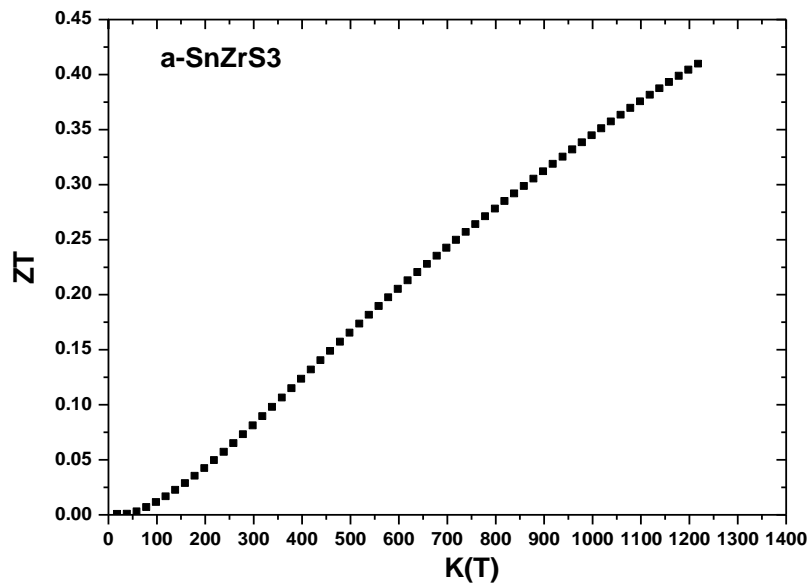
S : coefficient de Seebeck ( $\mu\text{V/K}$ )

$\sigma$  : conductivité électrique ( $\mu\Omega\text{m}$ )

$K_l$ : conductivité thermique du réseau ( $\text{W/mK}$ )

$K_e$ : conductivité thermique électronique ( $\text{W/mK}$ ).

A partir des résultats obtenus pour les trois propriétés de transport (S ,  $\sigma$  et  $K_e$  ), nous avons calculé le facteur de mérite ZT des composés  $\text{SnZrS}_3$  et  $\text{SnZrSe}_3$  (figure-III.25). La variation du coefficient ZT en fonction de la température des composés  $\text{SnZrS}_3$  et  $\text{SnZrSe}_3$ , montre que pour les deux composés, le facteur de mérite augmente avec l'augmentation de la température dans une gamme comprise entre 20 K et 1220 K. On note que les composés  $\text{SnZrS}_3$  et  $\text{SnZrSe}_3$  présente un facteur ZT maximal au voisinage de 0.42 et 0.45 à 1220 K pour  $\text{SnZrS}_3$  et  $\text{SnZrSe}_3$  respectivement. Le tableau-III.5, montre les valeurs de ZT à température ambiante (300 K) pour les deux composés.



**Figure. III-25.**Facteur de mérite  $ZT$  en fonction de la température pour  $\text{SnZrS}_3$ (a) et  $\text{SnZrSe}_3$ (b).

## Références

- [1] P. Hohenberg & W. Kohn, Inhomogeneous electron gas, *Phys. Rev.* 136 B864 (1964).
- [2] G.K.H. Madsen, P. Blaha, K. Schwarz, E. Sj ostedt & L. Nordstr om, Efficient linearization of the augmented plane-wave method, *Phys. Rev. B* 64, 195134 (2001).
- [3] K. Schwarz, P. Blaha & G.K.H. Madsen, Electronic structure calculations of solids using the WIEN2k package for material sciences, *Comput. Phys. Commun.* 147, 71–76 (2002).
- [4] J.P. Perdew & Y. Wang, Accurate and simple analytic representation of the electron- gas correlation energy, *Phys. Rev. B* 45 .13244 (1992).
- [5] Z. Wu & R.E. Cohen, More accurate generalized gradient approximation for solids, *Phys. Rev. B* 73, 235116 (2006).
- [6] E. Engel & H.S. Vosko, Exact exchange-only potentials and the virial relation as microscopic criteria for generalized gradient approximations, *Phys. Rev. B* 47, 13164 (1993).
- [7] F. Tran & P. Blaha, Accurate band gaps of semiconductors and insulators with a semi local exchange-correlation potential, *Phys. Rev. Lett.* 102, 226401 (2009).
- [8] F.D. Murnaghan, The compressibility of media under extreme pressures, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A* , 244–247 (1944).
- [9] A. Meetsma, G. A. Wiegers & J.L. de Boer, Structure determination of SnZrS<sub>3</sub>, *Acta Cryst.* C49 .2060–2062 (1993).
- [10] A.P. Richard, Single Crystal Growth, Powder Synthesis and Characterization of Layered Chalcogenide Semiconductors. (Published Doctoral Dissertation in Chemistry), Corvallis, Oregon State University, United States, <https://ir.libra ry.oregonstate.edu/> (2011).
- [11] M. A. Blanco, E. Francisco & V. Luana, GIBBS: isothermal-isobaric thermodynamics of solids from energy curves using a quasi-harmonic Debye model. *Computer Physics Communications*, 158(1), 57-72 (2004).
- [12] M. A. Blanco, A. M. Pend as, E. Francisco, J. M. Recio & R. Franco, Thermodynamical properties of solids from microscopic theory: applications to MgF<sub>2</sub> and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, 368, 245-255 (1996).

- [13] E. Francisco, M. A. Blanco & G. Sanjurjo, Atomistic simulation of Sr F 2 polymorphs. *Physical Review B*, 63(9), 094107 (2001).
- [14] I. R. Shein, K. I. Shein, N. I. Medvedeva & A. L. Ivanovskii, *phys. stat. sol. (b)* 243, No. 6, R44–R46 (2006).
- [15] N. V. Smith, *Phys. Rev. B* 3, 1862 (1971).
- [16] D. Errandonea, M. Somayazulu & D. Häusermann, Phase transitions and amorphization of CaWO<sub>4</sub> at high pressure. *physica status solidi (b)*, 235(1), 162-169 (2003).
- [17] P. Y. Yu & M. Cardona, *Fundamentals of Semiconductor*. Springer, Berlin (1996).
- [18] J. F. Nye, *Physical properties of crystals: their representation by tensors and matrices*. Oxford university press (1985).
- [19] A. Delin, O. Eriksson, R. Ahuja, B. Johansson, M. S. S. Brooks, T. Gasche & J. M. Wills, Optical properties of the group-IVB refractory metal compounds. *Physical Review B*, 54(3), 1673 (1996).
- [20] M. Dressel & G. Grüner, *Electrodynamics of solids: optical properties of electrons in matter* (2002).
- [21] G. K. H. Madsen & D. J. Singh, *Computer Physics Communications*, 175, 67-71 (2006).
- [22] T. J. Seebeck, *Magnetische polarisation der metalle und erze durch temperatur differenz*. *Abhandlungen der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin*, 1822, 265.





## CONCLUSION GÉNÉRALE



« La seule chose absolue dans un monde comme le nôtre, c'est  
l'humour »

Albert Einstein

## Conclusion Générale

Ce travail ayant pour objectif l'étude détaillée des propriétés physiques des matériaux chalcogénures  $\text{SnZrCH}_3$  ( $\text{CH} = \text{S}, \text{Se}$ ) dans leurs structures orthorhombiques en utilisant la méthode des ondes planes linéairement augmentées avec potentiel total (FP-LAPW) dans le cadre de la théorie fonctionnelle de la densité (DFT). Cette méthode a fait preuve d'une efficacité par rapport aux autres méthodes de calculs rencontrées dans la physique du solide. Pour traiter le potentiel d'échange-corrélation, on a utilisé quatre approximations différentes (LDA, WC-GGA, EV-GGA et mBJ-GGA).

Avant d'entreprendre l'étude de ces matériaux, nous avons effectué l'étude des propriétés structurales. Nous avons tout d'abord calculé les propriétés de l'état fondamentale pour les deux composés tels que le volume d'équilibre  $V_0$ , les constantes du réseau ( $a$ ,  $b$  et  $c$ ), le module de compressibilité  $B_0$  et sa dérivé. Les résultats obtenus sont en bon accord avec ceux déterminés par les mesures expérimentales disponible.

Pour mieux comprendre le rôle des propriétés thermique, le modèle quasi harmonique de Debye nous a permis d'étudier les propriété thermique avec l'évolution des paramètres de nos matériaux étudiés précédemment c'est à dire l'évolution de plusieurs paramètres en fonction de la température telle que le paramètre cristallin, le module de compression  $B$ , la capacité calorifique  $C_v$ , le coefficient de dilatation  $\alpha$ , la température de Debye ( $\theta_D$ ), et l'entropie  $S$  dans la gamme de température allant de 0 à une très grand valeur de température avec six valeurs de pression 0, 5, 10, 15, 20 et 25GPa. Les résultats obtenus sont prédictifs vu l'absence de données expérimentales et théoriques relatives à ces propriétés dans la littérature.

D'un autre côté, les résultats obtenus sur l'énergie de la bande interdite montrent que les composés étudiés présentent un comportement semi-conducteur avec une bande interdite indirecte. Le minimum de la bande de conduction (MBC) est situé au point  $\Gamma$ , quand pour le maximum de bande de valence est situé le long de la direction  $X-\Gamma$  pour  $\text{SnZrS}_3$  et  $\text{SnZrSe}_3$ . L'approche mBJ-GGA prouve son efficacité d'une manière particulière pour l'estimation de l'énergie du gap. Les gaps énergétiques calculés par l'approximation mBJ-GGA concordent bien avec ceux calculés expérimentalement pour ces composés. Ce dernier, donne de meilleurs résultats par rapport à la LDA, WC-GGA, et EV-GGA.

Les calculs PDOS de  $\text{SnZrCH}_3$  ont montré que le minimum de la bande de conduction est dominé par les états Zr ( $d$ ), quand aux états  $p$  de l'atome chalcogène avec des contributions des états Sn( $S$ ) occupent le maximum de la bande de valence.

## Conclusion Générale

En ce qui concerne les propriétés optiques, l'analyse qualitative de la fonction diélectrique, de la réflectivité, de l'indice de réfraction et des coefficients d'extinction a également été présentée. L'absorbance de ces matériaux à la lumière visible et ultraviolette (UV) mettent en évidence leur utilisation pour la synthèse des couches minces absorbantes dans les cellules solaires et leur utilisation dans les écrans plats.

En dernière partie, nous avons étudié les propriétés thermoélectriques de  $\text{SnZrCH}_3$  par le modèle semi-classique de Boltzmann (le code BoltzTraP) tel que le coefficient de Seebeck, la conductivité électrique, la conductivité thermique et le facteur de mérite à différentes températures. Ces propriétés révèlent très intéressantes et prometteuses en raison de la faible conductivité thermique, du coefficient de Seebeck élevé et de la conductivité électrique élevée des deux matériaux, concrétisés en cela par le facteur de mérite se rapprochant de demi unité. Par la suite, le dopage de ces matériaux peut améliorer d'autant plus les propriétés thermoélectriques.

Comme aucune donnée expérimentale n'a été rapportée à ce jour concernant ces composés, nos prévisions théoriques des propriétés électroniques, thermodynamiques et thermoélectriques sont susceptibles d'être vérifiées et réalisées expérimentalement, dans une perspective de synthétiser ces matériaux afin de concrétiser ces calculs par l'obtention d'un prototype de matériau performant pour des applications idoines.

Le  $\text{SnZrS}_3$  et  $\text{SnZrSe}_3$  sont d'une extrême importance pour les champs d'application allant de la microélectronique, à la plasmatique en passant par photovoltaïque.

## Résumé

Les calculs de premier principe ont été effectués sur les composés  $\text{SnZrS}_3$  et  $\text{SnZrSe}_3$  qui ont été intéressants en raison de leurs propriétés physiques technologiquement importantes. Les propriétés structurales, électroniques, thermiques, optiques et thermoélectriques de ces composés ont été étudiées grâce à la méthode des ondes planes linéairement augmentées avec potentiel total (FP-LAPW) dans le cadre de la théorie fonctionnelle de la densité (DFT). Le potentiel d'échange et de corrélation est traité par l'approximation de la densité locale (LDA) et l'approximation du gradient généralisé telle qu'elle est développée par Wu et Cohn (WC-GGA). En plus de cela, l'approche d'Engel Vosko du GGA nommé (EV-GGA) et l'approche de Becke Johnson modifiée par Tran Blaha récemment développée (mBJ-GGA) est également utilisée pour obtenir des résultats fiables des propriétés électroniques et optiques. Les propriétés de l'état fondamental calculées dans la structure orthorhombique sont en bon accord avec les données publiées antérieurement. Nous avons également étudié la structure de bande électronique de ces composés qui montre le comportement semi-conducteur avec une bande interdite indirecte de 1,054 eV et 0,531 eV pour  $\text{SnZrS}_3$  et  $\text{SnZrSe}_3$ , respectivement suivant la direction  $(X-\Gamma)-\Gamma$  par l'approche mBJ-GGA. Les effets de la pression et la température sur les constantes de réseau, les capacités calorifiques, les coefficients de dilatation thermique, l'entropie et la température de Debye sont également explorés à l'aide du modèle de Debye quasi-harmonique. En outre, les propriétés optiques telles que la fonction diélectrique complexe, l'indice de réfraction, le coefficient d'absorption et les spectres de réflectivité des composés titrés ont été étudiés pour les ondes électromagnétiques incidentes dans une gamme d'énergie allant jusqu'à 26 eV. La théorie semi-classique de Boltzmann a été considérée pour le calcul des propriétés thermoélectriques. Les résultats obtenus du coefficient de Seebeck, la conductivité électrique, la conductivité thermique et le facteur de mérite montrent que nos matériaux possèdent des caractéristiques attrayantes.

**Mots Clés :** DFT, FP-LAPW, LDA, WC-GGA, EV-GGA, mBJ-GGA, WIEN2K, calcul ab initio, propriétés optoélectroniques, propriétés thermoélectriques, propriétés thermodynamiques, SnZrS<sub>3</sub>, SnZrSe<sub>3</sub>, chalcogène.

## **ABSTRACT**

First principles calculations were carried out on the SnZrS<sub>3</sub> and SnZrSe<sub>3</sub> compounds, which has been of interest owing to its technologically important physical properties. The structural, electronic, optical, thermal and thermoelectric properties of these compounds have been studied using the full potential linearized augmented plane wave method (FP-LAPW) within the framework of density functional theory (DFT). The exchange and correlation potential is treated by the local density approximation (LDA) and the generalized gradient approximation of Wu and Cohen (WC-GGA). Besides that, Engel Vosko's approach of GGA named as (EV-GGA) and Becke-Johnson modified form of exchange-correlation potential (mBJ-GGA) is also used to obtain reliable results of the electronic and optical properties. The calculated ground state properties in the orthorhombic structure are found to be in good accord with previously published data. We have also studied the electronic band structure and density of states of both compounds which shows the semiconducting behavior with an indirect band gap of 1.054 eV and 0.531 eV for SnZrS<sub>3</sub> and SnZrSe<sub>3</sub>, respectively, along the (X- $\Gamma$ )- $\Gamma$  direction at the level of mBJ-GGA. The pressure effects on the lattice constants, heat capacities, thermal expansion coefficients, entropy, and Debye temperature are also explored using the quasi-harmonic Debye model. Furthermore, optical properties such as complex dielectric function, refractive index, absorption coefficient and reflectivity spectra of the titled compounds were studied for incident electromagnetic waves in an energy range up to 26 eV. The semi-classical Boltzmann theory was used for the calculation of thermoelectric properties. The results obtained from the Seebeck coefficient, the electrical conductivity, the thermal conductivity and the figure of merit show that our materials have attractive characteristics.

**Keywords:** DFT, FP-LAPW, LDA, WC-GGA, EV-GGA, mBJ-GGA, WIEN2K, ab initio calculations, optoelectronic properties, thermoelectric properties, thermodynamic properties, SnZrS<sub>3</sub>, SnZrSe<sub>3</sub>, chalcogen.

## ملخص

يتركز عملنا على إجراء الحسابات المبادئ الأولى على مركبين  $\text{SnZrSe}_3$  و  $\text{SnZrS}_3$  اللذان كانا موضع اهتمام نظرًا لخصائصهما الفيزيائية المهمة من الناحية التكنولوجية. حيث تمت دراسة الخصائص البنيوية، الحرارية، الإلكترونية، الضوئية والكهروحرارية لهذين المركبين باستخدام طريقة الأمواج المستوية المعززة خطيًا مع كيون كلي (FP-LAPW) في إطار نظرية الكثافة الوظيفية (DFT) و التي تم برمجتها في Wien2k. تم حساب كيون التبادل والارتباط بالتقريب الكثافة المحلية LDA والتقريب التدرج المعمم (WC-GGA) بالإضافة إلى ذلك، تم اعتماد التقريب التدرج المعمم المسمى (EV-GGA) المعدل من طرف Engel Vosko و طريقة Becke Johnson (mBJ-GGA) المعدل مؤخرًا من طرف Tran Blaha، من أجل الحصول على نتائج جيدة للخصائص الإلكترونية و الضوئية. لقد وجدنا أن نتائج حساب الخصائص الحالة البنيوية تتوافق جيدًا مع البيانات التجريبية المنشورة مسبقًا. قمنا أيضًا بدراسة بنية النطاق الإلكتروني لهذا المركب والتي تُظهر سلوك أشباه الموصلات بفجوة نطاق غير مباشرة تبلغ  $1.054 \text{ eV}$  و  $0.531 \text{ eV}$  لكل من  $\text{SnZrSe}_3$  و  $\text{SnZrS}_3$ ، على التوالي باستخدام mBJ-GGA. تم حساب الخصائص الديناميكية الحرارية المختلفة بما في ذلك معامل تمدد الحجم الحراري والسعات الحرارية باستخدام نموذج شبه التوافقي ل Debye. إضافة إلى ذلك، تمت دراسة الخصائص الضوئية مثل دالة العزل، معامل الانكسار، معامل الامتصاص والأطياف الانعكاسية للموجات الكهرومغناطيسية الساقطة في نطاق طاقة يصل إلى  $26 \text{ eV}$ . كما قمنا أيضًا باستخدام نظرية بولتزمان شبه الكلاسيكية لحساب مختلف الخواص الكهروحرارية.

**الكلمات مفتاحية:** DFT، FP-LAPW، LDA، WC-GGA، EV-GGA، mBJ-GGA، WIEN2K، حسابات المبادئ الأولى (ab initio)، الخصائص الكهروضوئية، الخصائص الكهروحرارية، الخصائص الديناميكية الحرارية،  $\text{SnZrSe}_3$ ،  $\text{SnZrS}_3$ .



# Structural, optoelectronic and thermodynamic characteristic of orthorhombic $\text{SnZrCH}_3(\text{CH}=\text{S}, \text{Se})$ compounds: Insights from DFT computations

N. Ben Bellil<sup>a</sup>, F. Litimein<sup>a,\*</sup>, H. Khachai<sup>a,\*</sup>, R. Khenata<sup>b,\*</sup>, A. Abdiche<sup>b,c</sup>, E. Güler<sup>d</sup>, R. Ahmed<sup>e,f</sup>, A. Bouhemadou<sup>g</sup>, S. Bin Omran<sup>h</sup>, Jamil M. Khalifeh<sup>i</sup>

<sup>a</sup> Laboratory of Study of Materials and Instruments of Optics (LEMIO), Université Djillali Liabès de Sidi-Bel-Abbès, Algeria

<sup>b</sup> Laboratoire de Physique Quantique et de Modélisation Mathématique de la matière (LPQ3M), Université de Mascara, 29000, Mascara, Algeria

<sup>c</sup> Department of Electrical Engineering, University of Ibn Khaldoun, 14000, Tiaret, Algeria

<sup>d</sup> Ankara Hacı Bayram Veli University, Department of Physics, 06900, Ankara, Turkey

<sup>e</sup> Centre for High Energy Physics, University of the Punjab, Quaid-e-Azam Campus, 54590, Lahore, Pakistan

<sup>f</sup> Department of Physics, Faculty of Science, University Teknologi Malaysia, 81310, Johor Bahru, Johor, Malaysia

<sup>g</sup> Laboratory for Developing New Materials and their Characterization, University of Setif 1, 19000, Setif, Algeria

<sup>h</sup> Department of Physics and Astronomy, College of Science, King Saud University, P.O. Box 2455, Riyadh, 11451, Saudi Arabia

<sup>i</sup> Department of Physics, University of Jordan, Amman, 11942, Jordan

## ARTICLE INFO

### Keywords:

DFT  
FP-LAPW  
 $\text{SnZrS}_3$   
 $\text{SnZrSe}_3$   
Optoelectronic properties  
Thermodynamic properties

## ABSTRACT

In this research work, a study on the structural, optoelectronic, and thermodynamics properties of the  $\text{SnZrCH}_3(\text{CH}=\text{S}, \text{Se})$  compounds is presented. The study is performed by the “full potential linearized augmented plane wave plus local orbitals (FP-(LAPW + lo)) method framed within density functional theory (DFT). To treat with exchange-correlation energy/potential, different approximations; local density approximation (LDA), generalized approximation (GGA) by Wu and Cohen (WC) named as (WC-GGA) are used to estimate structural properties such as lattice constants, bulk moduli, and related results of pressure derivative. Besides that Engel Vosko’s approach of GGA named as (EV-GGA) and Becke-Johnson modified form of exchange-correlation potential (mBJ-GGA) is also used to obtain reliable results of the electronic and optical properties. Our calculations of electronic band structures and density of states endorse both compounds of indirect bandgap nature with bandgap energy 1.054 eV and 0.531 eV for  $\text{SnZrS}_3$  and  $\text{SnZrSe}_3$ , respectively at the level of mBJ-GGA. Our calculations of the optical absorption parameters show the highest values of absorption coefficients in the ultraviolet (UV) region, attributed to localized Zirconium states lying in the lower region of the conduction band. Hence, our findings show that both  $\text{SnZrS}_3$  and  $\text{SnZrSe}_3$  compounds are potential candidates for photovoltaic applications. Moreover, the pressure effects on the lattice constants, heat capacities, thermal expansion coefficients, entropy, and Debye temperature are also explored using the quasi-harmonic Debye model.

## 1. Introduction

Rapidly increasing demand for energy consumption worldwide and the adverse effects of fossil fuel on the environment require alternative sustainable energy resources and technologies. Although a lot of research is being done on alternative energy resources and more recently remarkable improvements have been seen in solar energy technologies at all levels, the world is about halfway to achieve goals including recent noteworthy advances because of materials problems

like efficiency, cost, and toxic pollution. However, researchers have sought new types of photovoltaic materials alternative to silicon that are better to process solar energy, offer large area flexibility and fabrication, transparency, solution processibility, and tunable energy levels. Research and discovery of these optimal materials for a specific application is an important task that requires the examination of enormous compositional and configuration distribution of different structures. In this regard, computational approaches contributing a lot to predict novel structures and optimize the structural properties of the materials.

\* Corresponding authors.

E-mail addresses: [h\\_khachai@yahoo.fr](mailto:h_khachai@yahoo.fr) (H. Khachai), [khenata\\_rabah@yahoo.fr](mailto:khenata_rabah@yahoo.fr) (R. Khenata).

<https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2021.102427>

Received 9 February 2021; Received in revised form 30 April 2021; Accepted 30 April 2021

Available online 8 May 2021

2352-4928/© 2021 Elsevier Ltd. All rights reserved.

In the last decades, varieties of materials have been studied by various experimental and theoretical methods. In the early 1974s, Muller and Roy, show the relationship of cation-anion ionic radii and their structures to classify experimentally found ternary compounds corresponding to the material families  $A_2BX_4$ ,  $ABX_4$ , and  $AB_2X_4$ . More recently Muller and Roy's results [1] were verified with the latest available systems. However, other materials like  $ABX_3$  compounds still are under debate and their structure is not very well known may be missing accurate data about their crystal structures.

Recently, transition metal chalcogenide perovskite sulfides and selenides have been successfully synthesized. They have also shown their energy bandgap in a range from infrared to visible region, promising high absorption coefficient values, small effective masses, and high luminescence efficiency in recent experimental and theoretical studies, indicating their suitability for electronic, optical, and energy conversion technologies. Moreover,  $AZrS_3$  ( $A = Ba, Sr$ ),  $LaYS_3$ , and  $Ba_3Zr_2S_7$  compounds have shown experimentally their direct bandgap nature with bandgap energy in a range of 1.3 eV–2.0 eV, high absorption coefficient values, small values of the effective mass, and higher luminescence efficiency [2–7].

$SnMS_3$  ( $M = V, Ti, Nb, \dots$ ) materials were investigated by single-crystal and X-ray diffraction techniques almost before half-century and their crystalline structures of  $BaZrS_3$ ,  $BaHfS_3$ ,  $SnHfS_3$ ,  $PbHfS_3$ , and many other materials related to this class were explored by vapor transport technique and found like  $NH_4CdCl_3$  structure alongside demonstrating suitable response for thermoelectrics and transport properties as well [8]. However, more recently, polycrystalline pressed samples of the  $SnTiS_3$  demonstrated orthorhombic ( $Pnma$ ) structure where the samples of  $Sn_{1.2}Ti_{0.8}S_3$  displayed their semiconducting nature regarding temperature-dependent electrical resistivity alongside showing negative Seebeck coefficient values as well at room temperature. Moreover, the substitution of  $Nb^{+5}$  at the octahedral sites for  $Sn^{+4}$  increases the electron carrier concentration, resulting in the improvement in the value of the thermoelectric power factor. However, further investigations between the dimensionalities of the crystal structure and its impact on their electronic structure and thermoelectric properties are needed further to explore these sulfides and chalcogenides [9]. Other studies [10,11] also confirm that  $SnMS_3$  and  $SnMSe_3$  ( $M = Zr, Hf$ ) materials show symmetrical doping potential as p- and n-type semiconductors which results in their suitability for homojunction photovoltaic applications. Because in homojunction systems, defects are sufficiently eliminated due to purging the interfacing mismatching and the performance of the PV cells enhanced. Although some other studies are reported in the literature, their potential is scarcely explored comprehensively. Similarly, the crystal structure of  $SnZrS_3$  has also been studied [12], but very small is found about its physical properties in literature as there is no study found to be reported concerning the bandgap, optical properties, and thermodynamic properties of  $SnZrS_3$  which are too important to understand a material potential for its optoelectronic, photovoltaic applications.

In this study, we investigate the optoelectronic and thermodynamics properties of the  $SnZrS_3$  and  $SnZrSe_3$  compounds. The only research topics found about these materials and can be cited as bibliographies are the dissertation of Hersh [10] and Annette Pauline Richard [11]. Recently, Hersh reported further two novel materials,  $SnZrS_3$  and  $SnHfS_3$  as promising absorber materials [10] as both materials demonstrate their bandgap energy values of 1.5 eV and 1.6 eV respectively. In his dissertation, the first time Annette Pauline Richard reported the growth of the single-crystal structures of  $Sn_{1.78}Zr_{0.22}S_3$  and  $SnZrSe_3$  [11]. The measured onset of optical absorption for these materials is shown in a range from 0.8 eV – 1.4 eV. Consequently, investigations of the optical properties of both  $SnZrS_3$  and  $SnZrSe_3$  compounds are crucial from the viewpoint of device applications as well as fundamental physics as well. The knowledge of the thermodynamic properties, Debye temperature, specific heat capacity, coefficients of thermal expansion under high pressure and high-temperature conditions is also essential for device

fabrication. Keeping in view these matters of fundamental importance, we investigate in detail structural, electronic, optical, and thermodynamic properties, on novel chalcogenide  $SnZrCH_3$  ( $CH = S$  and  $Se$ ) compounds. The relation of physical properties for these materials is investigated for the first time.

## 2. Computational details

In this research work, our interest has focused on the study of the structural, optical, electronic, and thermodynamics properties of  $SnZrS_3$  and  $SnZrSe_3$  compounds. This study has been carried out within the DFT framed FP-LAPW + lo computational method [13–15] realized in the first principles computational package WIEN2K [16]. This is also known as an all-electron full-potential method—one of the precise methods available today for the computation of the physical properties. In this approach of calculations, the optimized simulated unit cell is divided into two parts saying Muffin tin spheres and interstitial regions and in each region, expansion of the wave function is done differently meaning that different basis sets are used to expand wave function in these regions. In the nonoverlapping muffin tin spheres around the atomic sites, the wave function, potential, charge density are expanded via spherical harmonic functions where the plane-wave basis set is used in the interstitial region. To perform our calculations used configurations for valence electrons is as follows:  $Sn(5s^2 4d^{10} 5p^2)$ ,  $Zr(5s^2 4d^2)$ ,  $S(3s^2 3p^4)$ ,  $Se(4s^2 3d^{10} 4p^4)$ . To obtain the convergence of eigenvalues, in the interstitial region, wave functions are expanded in plane-wave with a cutoff parameter  $R_{MT}K_{max}$  of value equal to 9 (where  $R_{MT}$  are the smallest values of radii used for muffin tin atomic spheres and  $K_{max}$  is the largest value of the wave vector used for plane-wave development of eigenfunctions). This product represents the largest vector of  $K$  in the extension of plane waves describing the interstitial region. The maximum value of the  $l$  quantum number for the expansion of the wave functions inside muffin spheres is limited to  $l_{max} = 10$ . However, charge density is expanded into Fourier series up to  $G_{max} = 14$  (Ry) $^{1/2}$ , where  $G_{max}$  represents the largest Fourier expansion vector. The radii values of the muffin tin spheres ( $R_{MT}$ ) around atoms are defined for each compound as follows:

- For  $SnZrS_3$ : Sn, Zr, and S are 2.5, 2.5, and 2.2 a.u, respectively.
- for  $SnZrSe_3$ : Sn, Zr, and Se are 2.5, 2.45, and 2.45 a.u, respectively.

In the calculations, the structural optimization is performed to determine the ground-state properties, so the iteration process was repeated till the convergence of the total energy becomes less than 1 mRy. In this approach, the exchange-correlation potential was evaluated using the WC-GGA [17] and LDA [18] approaches. Besides this EV-GGA formalism [19] and the Trans-Blaha approach of modified Becke-Johnson potential (TB-mBJ) [20] was also applied to obtain reliable results of electronic band structures as well as the optical properties. To understand the behaviour of the solids under the severe conditions of pressure and temperatures (which are of great interest and significance for their technological applications as well as for the understanding of fundamental physics), pressure and temperature effects on the structural parameters, volume, bulk moduli, isochoric heat capacity, volume expansion coefficients, and Debye temperature on both compounds of interest were explored within the quasiharmonic Debye model as realized in the Gibb program [21].

## 3. Results and discussion

### 3.1. Equilibrium structural properties

The structure of both compounds  $SnZrS_3$  ( $SnZrSe_3$ ) are found to be crystallized in an orthorhombic structure with space group  $62/Pnma$  as shown in Fig. 1. From the figure, one can see that the structure is the type of  $NH_4CdCl_3$  with edge-sharing double columns zirconium



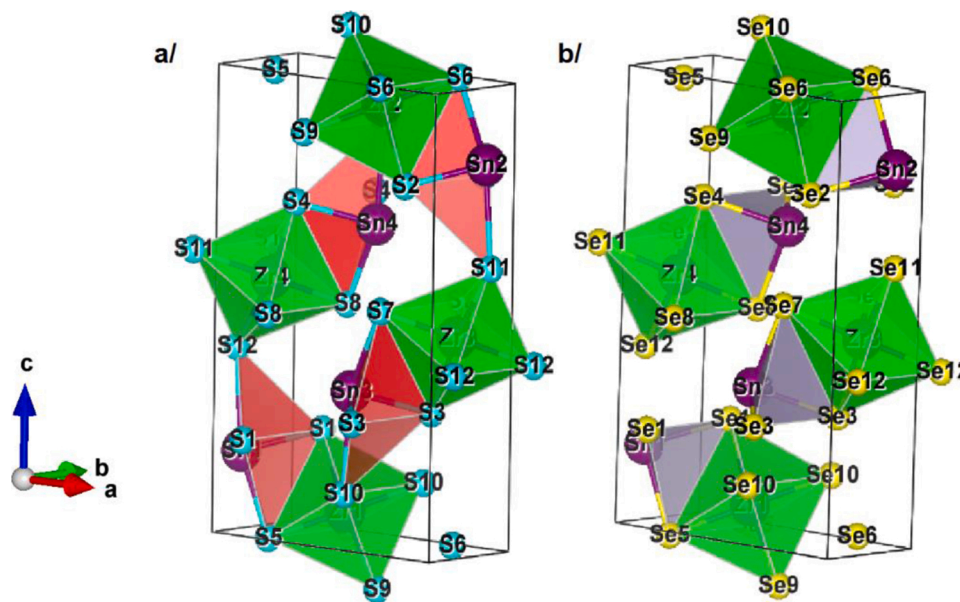


Fig. 1. Schematic illustration of crystalline structures of SnZrS<sub>3</sub>(a) and SnZrSe<sub>3</sub>(b).

octahedral structure. The columns are connected via Sn atoms and are coordinating to four S(Se) atoms whereas Zr is nearly coordinated octahedrally with six S(Se) atoms [12].

The calculations of the total energies of both compounds versus total volume as well as (c/a) and (b/a) ratios were obtained and carried out for both SnZrS<sub>3</sub> and SnZrSe<sub>3</sub> compounds. In these calculations, the optimization of the structural parameters requires fundamentally the determination of the ground state. The equilibrium lattice constants were computed by fitting total energy data as a function of volume in the “Birch–Murnaghan equation state (EOS)” [22]. Our obtained results of the relaxed atomic positions for both (SnZrS<sub>3</sub> and SnZrSe<sub>3</sub>) compounds are quoted in Table 1. Our calculated results show a good agreement with reported experimental data. Fig. 2 shows the variation of the total energy according to the volume for both SnZrS<sub>3</sub> and SnZrSe<sub>3</sub> compounds. The equilibrium lattice constants (a, b, c), bulk moduli (B) results, and its pressure derivative B' at P = 0 GPa, computed within LDA and WC-GGA approaches for SnZrCH<sub>3</sub> (CH = S and Se) compounds are shown in Table 2 in combination with available results from experimental studies. By comparison, we notice that our results of the lattice parameters calculated within both approaches are a little underestimated with regard to those of the experiment values. The underestimation is about 0.01 % for SnZrS<sub>3</sub> and 0.04 % for SnZrSe<sub>3</sub> by using the LDA. However, about 0.01 % and 0.03 % by using the WC-GGA for SnZrS<sub>3</sub> and SnZrSe<sub>3</sub>, respectively. One can say that WC-GGA gives better results with regard to the LDA. To date, no theoretical data is found to be reported in

the literature for comparison. Generally, our computed values of the lattice parameters are in nice agreement with the available experimental measurements, which ensures the reliability of the present ab-initio calculation.

### 3.2. Electronic properties

The determination of the electronic band structure of the materials is central because it bridges the structure and properties of a material. This subsection deals with the discussion of the results of the electronic properties of both, SnZrS<sub>3</sub> and SnZrSe<sub>3</sub> compounds predicted at the level of LDA, WC-GGA, EV-GGA, and mBJ-GGA approximations as implemented in the WIEN2k computational package. The predicted electronic band structures at the level of mBJ-GGA of both (SnZrS<sub>3</sub> and SnZrSe<sub>3</sub>) compounds in the first Brillouin zone [23] along high symmetry directions, at equilibrium volume, are displayed in Fig. 3. The Fermi level is referred to as zero energy. From the plot of the band structure, one can see that the top of the valence band coincides with the zero-energy level, highlighting the semiconductor nature of both compounds under investigation. From the figure, it can also be seen that the maxima of the valence band (MVB) for both compounds is along X-Γ whereas the conduction band minima (CBM) is located to be at Γ point. This shows that the indirect nature of the energy bandgap with gap energy, E<sub>g</sub> = 1.05 eV, and E<sub>g</sub> = 0.53 eV respectively for SnZrS<sub>3</sub> and SnZrSe<sub>3</sub>. The obtained results of the fundamental energy gap for both SnZrS<sub>3</sub> and

Table 1

Relaxed atomic positions (using LDA and WC-GGA) for the SnZrS<sub>3</sub> and SnZrSe<sub>3</sub> compounds compared with the available theoretical and experimental data.

Atom	Present work						Ref. [12] <sup>a</sup>			Ref. [11] <sup>b</sup>		
	LDA			WC-GGA			x	y	z	x	Y	z
	x	y	z	x	y	z						
SnZrS <sub>3</sub>	Sn	0.45582	0.75	0.16985	0.46110	0.75	0.17063	0.46328	0.75	0.17150		
	Zr	0.16136	0.25	0.04747	0.16264	0.25	0.04838	0.16377	0.25	0.04954		
	S1	0.27017	0.25	0.21513	0.27273	0.25	0.21657	0.27420	0.25	0.21656		
	S2	0.33158	0.75	0.99231	0.33266	0.75	0.99184	0.33181	0.75	0.9918		
	S3	0.01098	0.25	0.89203	0.01161	0.25	0.89131	0.01227	0.25	0.89239		
SnZrSe <sub>3</sub>	Sn	0.52935	0.25	0.83203	0.52814	0.25	0.83188			0.5446	0.25	0.8338
	Zr	0.16289	0.25	0.04892	0.16282	0.25	0.04899			0.1609	0.25	0.0496
	Se1	0.26913	0.25	0.22637	0.26823	0.25	0.22725			0.2696	0.25	0.2194
	Se2	0.15850	0.25	0.48030	0.15774	0.25	0.47940			0.1681	0.25	0.4874
Se3	0.01820	0.25	0.88384	0.01894	0.25	0.88333			0.0152	0.25	0.8893	

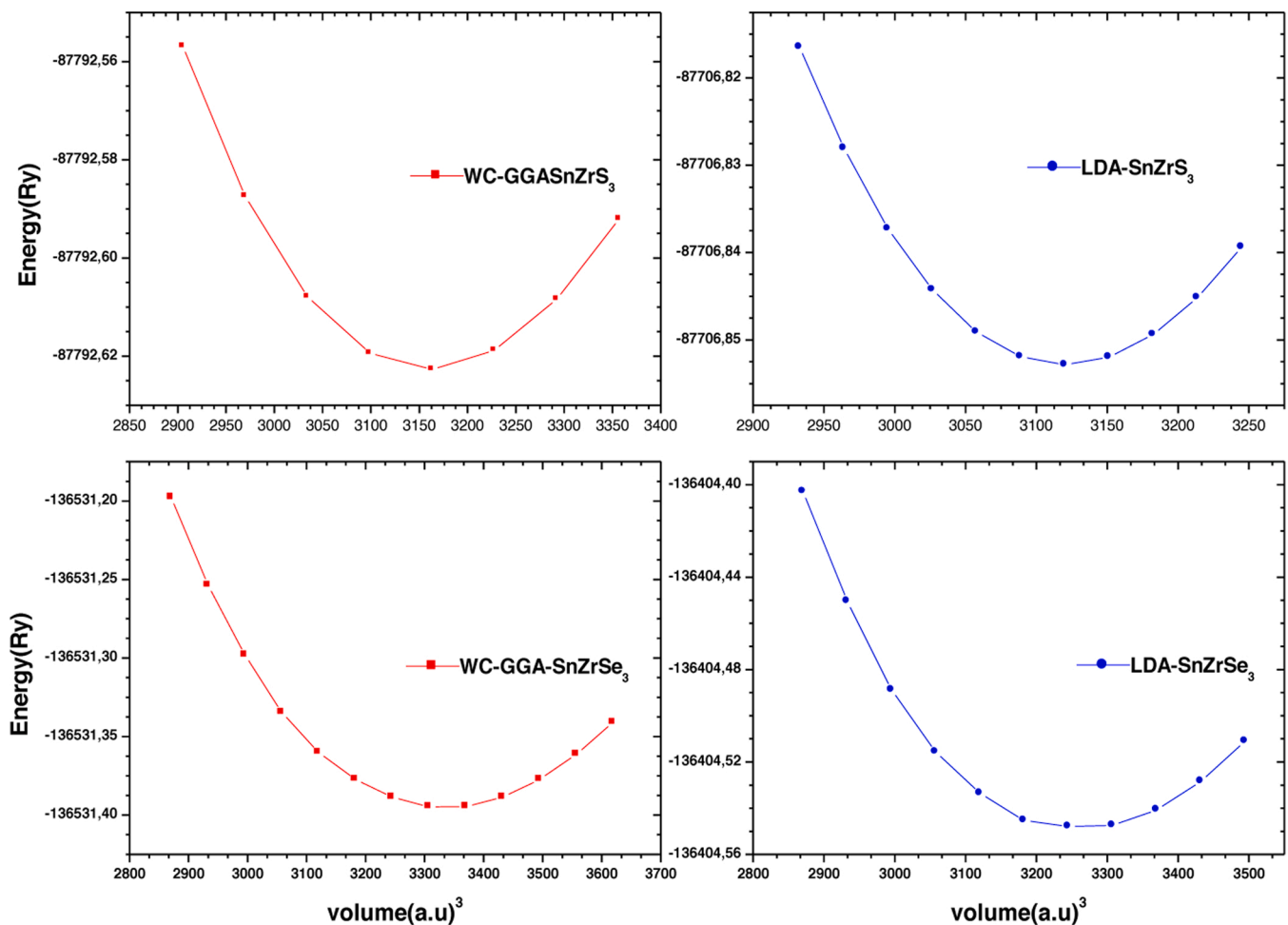


Fig. 2. LDA and WC-GGA calculated total energy of  $\text{SnZrS}_3$  and  $\text{SnZrSe}_3$  as a function of volume. The energy versus volume curves are fitted by the third-order Birch–Murnaghan equation of state (EOS).

Table 2

Equilibrium lattice constant  $a$ ,  $b$  and  $c$  (in Å), unit cell volume  $V$  (in Å<sup>3</sup>), bulk modulus  $B$  (in GPa) and its pressure derivative  $B'$  for the  $\text{SnZrCH}_3$  (where CH = S and Se) compounds within the LDA and the WC-GGA.

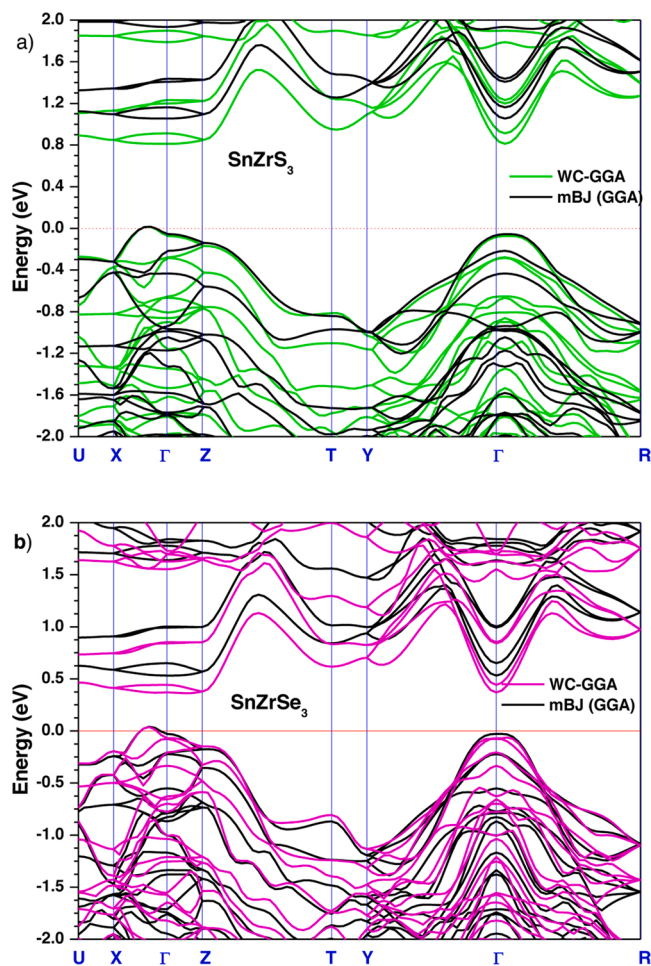
			$a$	$b$	$c$	$V$	$B$	$B'$
$\text{SnZrS}_3$	Present work	LDA	9.0970	3.6924	13.7653	462.3740	85.2159	4.2632
		WC-GGA	9.1230	3.7219	13.7903	468.2499	81.4119	4.1390
	Exp <sup>a</sup>		9.183	3.7195	13.829			
$\text{SnZrSe}_3$	Present work	LDA	9.2476	3.8242	13.6434	482.4824	72.8004	4.9992
		WC-GGA	9.2547	3.8151	13.9742	493.3368	71.4938	3.9365
	Exp <sup>b</sup>		9.588	3.8504	14.355	529.9		

<sup>a</sup> Ref. [12].

<sup>b</sup> Ref. [11].

$\text{SnZrSe}_3$  compounds are summarized in Table 3. From Table 3, we found that our computed results of the bandgap values at the level of the mBJ approach are in nice agreement with the available experimental result. We note here that experimentally results are not too rich. Hence our calculations, at the level of mBJ-GGA, possibly provide an alternative to model the electronic energy bandgap structure correctly for both  $\text{SnZrS}_3$  and  $\text{SnZrSe}_3$  compounds with a discrepancy of about 11 % for  $\text{SnZrS}_3$  and 38 % for  $\text{SnZrSe}_3$ . Furthermore, we can describe their electronic energy band character by plotting their total DOS and partial DOS profiles of both compounds. Fig. 4 displays the TDOS and PDOS of both  $\text{SnZrS}_3$  and  $\text{SnZrSe}_3$  compounds. From the profile plots, one can see that both the electronic structures are similar to each other except for the numerical values of the bandgap energy. In a general way, we notice that the profiles of the total density of states present, for both compounds,

four regions. From the PDOS profiles, we can define the character of every region of these compounds can be portrayed as; the deepest region of the valence band is dominated by the contribution of the Sn 5 s states and a small amount of CH 3p/4p states of the chalcogen atoms in the energy range from  $-7$  eV to  $-6$  eV. In the second region (VBM) which is situated below the Fermi level  $E_F$ , there is a clear separation between the Zr(4d)–CH(3p/4p) bonding interactions around  $-2.5$  eV and Sn(5 s)–CH(3p/4p) bonding interactions around  $-1$  eV. Just above the Fermi level  $E_F$ , it is prevailed by states Sn 5p and Zr 4d and a small contribution of the S 3p or Se 4p states of the chalcogen atoms. The upper region of the conduction band in the energy range above  $6.5$  eV is mainly dominated by the Zr 4d States. The gap between the VBM and CBM represents the bandgap forbidden in these semiconductors.



**Fig. 3.** Electronic band dispersion curves of SnZrS<sub>3</sub>(a) and SnZrSe<sub>3</sub> (b), along with high symmetry directions of the Brillouin zone. The Fermi level is set to zero.

**Table 3**

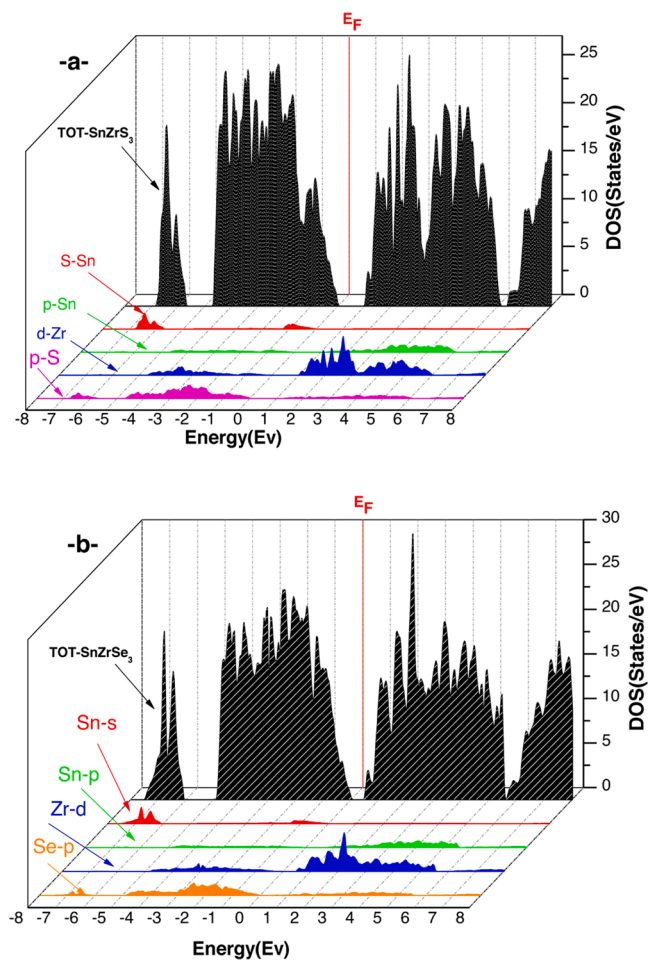
Band gap (in eV) as calculated with different exchange–correlation potentials of SnZrS<sub>3</sub> and SnZrSe<sub>3</sub> compared to experimental data.

	LDA	GGA	EV-GGA	mBJ-GGA	Otherwork	Exp.
SnZrS <sub>3</sub>	0.781	0.811	0.855	1.054	0.80, 0.93 <sup>a</sup>	1.18 <sup>a</sup>
SnZrSe <sub>3</sub>	0.375	0.363	0.388	0.531	0.55, 0.65 <sup>a</sup>	0.86 <sup>a</sup>

<sup>a</sup> Ref. [11].

### 3.3. Optical properties

This section deals with the results and discussion of the investigations concerning the optical properties of SnZrS<sub>3</sub> and SnZrSe<sub>3</sub> at the level of different approximations of exchange–correlation functional i.e LDA, WC-GGA, EV-GGA, and mBJ-GGA. As we noticed from our results of bandgap energy for both compounds as well as from previous literature that mBJ reproduces more reliable results of bandgap energy, therefore, we show here the obtained results of the optical properties at the level of mBJ-GGA. By considering the orthorhombic crystal structure of both compounds, SnZrS<sub>3</sub> and SnZrSe<sub>3</sub>, the dielectric tensor is depicted by three common  $\epsilon_{xx}$ ,  $\epsilon_{yy}$ , and  $\epsilon_{zz}$ , nontrivial diagonal elements. Other optical parameters like dielectric constants  $\epsilon(\omega)$ , the refractive index  $n(\omega)$ , absorption coefficients  $\alpha(\omega)$ , reflectivity  $R(\omega)$ , extinction coefficient  $k(\omega)$ , and electron loss function (ELF) are also evaluated and discussed here. Our results of the optical parameters, as we have not found any report on both compounds available in the literature, are the first



**Fig. 4.** Total and partial density of states of SnZrS<sub>3</sub>(a) and SnZrSe<sub>3</sub>(b). The Fermi level is aligned to zero.

one on both compounds. Fig. 5 represents a real  $\epsilon_1(\omega)$  and imaginary part  $\epsilon_2(\omega)$  of the dielectric function,  $\epsilon(\omega)$  of both compounds, SnZrS<sub>3</sub> and SnZrSe<sub>3</sub> for incident light for range from 0–20 eV. The profile of the plotted figure shows that both parts of the dielectric constant show almost similar responses along all three principal axes except a slight anisotropic behavior along the y-axis. For  $\epsilon_1(\omega)$ , we note that at zero energy,  $\epsilon_1(0)$  called as static dielectric constant values are 9.27, 9.43 and 9.35 for SnZrS<sub>3</sub> compound and 13.7, 13.5, and 14.5 for the SnZrSe<sub>3</sub> compound along the three principal directions [100], [010] and [001] respectively, indicating the dielectric nature of both compounds. Furthermore, we see from the curves, dielectric function (real part) nullifies for energy values 5.47 eV and 4.24 eV, respectively for SnZrS<sub>3</sub> and SnZrSe<sub>3</sub>. The size of the  $\epsilon_1(\omega)$  reflects the dispersal and its passage in the zero value means the non-existence of the diffusion. Beyond this value of energy, the curves of  $\epsilon_1(\omega)$  with their three components ([100], [010], & [001]) admit a minimum to stabilize at 35 eV for both materials. From the same figure, one can also see that  $\epsilon_2(\omega)$  also gives information about some optical transitions in materials. As can be seen from the plot of the imaginary part that the first interband transitions begin in the energy range of about 0.9 eV and 0.38 eV, respectively for both compounds SnZrS<sub>3</sub> and SnZrSe<sub>3</sub>, corresponding to direct optical bandgaps transition i.e.  $\Gamma_V \rightarrow \Gamma_C$  for both compounds. The main peak which reflects the maximum of energy transitions of  $\epsilon_x(\omega)$ ,  $\epsilon_y(\omega)$  and  $\epsilon_z(\omega)$  correspond to the energy values of 2.38 eV, 2.16 eV and 2.21 eV for the SnZrS<sub>3</sub>, and of 3.74 eV, 3.66 eV and 4.5 eV for the SnZrSe<sub>3</sub> along the three mentioned directions, [100], [010] and [001], respectively. With the help of  $\epsilon(\omega)$ , we can easily extract the rest other optical parameters such as  $\alpha(\omega)$ ,  $R(\omega)$ ,  $n(\omega)$ ,  $L(\omega)$ , and  $k(\omega)$ .

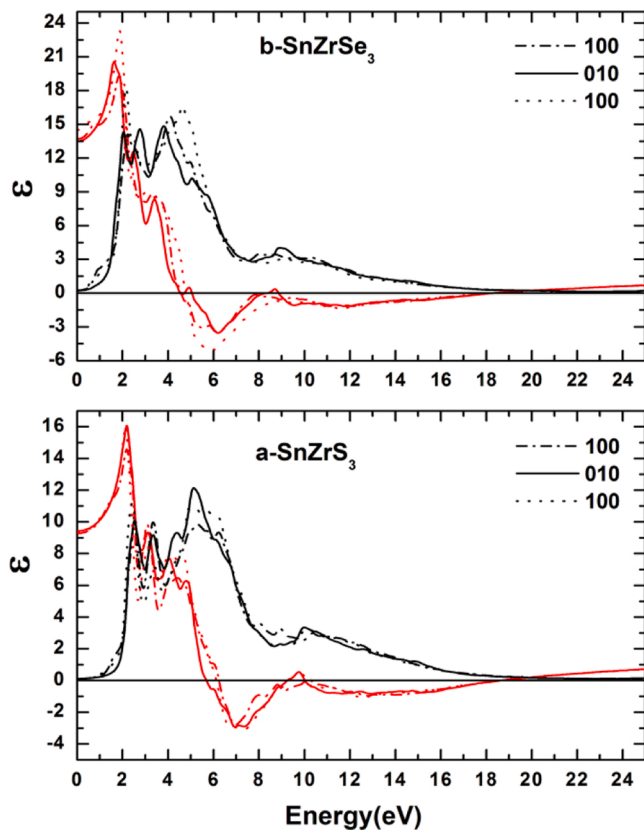


Fig. 5. Real part  $\epsilon_1(\omega)$  (red character) and imaginary part  $\epsilon_2(\omega)$  (black character) of the complex dielectric function  $\epsilon$ , for three different polarizations of incident radiations (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.).

The absorption phenomenon occurs when the energy of the bandgap is lower than the incident photon energy. Fig. 6 displays the spectral components of the absorption coefficient  $\alpha(\omega)$  for both materials. With three components (x, y, and z), the profiles of these spectra, in general, are similar for our compounds. From the feature of the curves, we notice that the beginning of the absorption contains an ascent of the spectra in the energies corresponding to the optical gap. However, we observe that the spectra of absorption are mainly found in the region [2–3 eV] and region [3.1–12 eV], for both materials corresponding mostly to the visible and ultraviolet region, respectively. Moreover the absorption spectra,  $\alpha(\omega)$  reveal that there are three main peaks in the profiles at energies 3.0 eV, 6.1 eV and 13.6 eV for  $\text{SnZrS}_3$  and at 3.5 eV, 6.8 eV, and 11.3 eV for  $\text{SnZrSe}_3$ . From the PDOS analysis, we see, these transitions are corresponding to Se 4p-orbitals and S 3p-orbitals (at VBM) and the 4d orbitals of Zr (at the CBM). The transparency of the visible light and absorbance of the ultraviolet (UV) light photons for both compounds, highlight their suitability for window layer of solar cells and flat-panel displays.

The refractive index is,  $n(\omega)$  an important parameter which is concerned with microscopic atomic interaction which measures the semiconductor materials transparency as a function of solar spectrum energy radiation whereas the extinction coefficient,  $k(\omega)$  measure lessening (damping) of the electromagnetic energy radiations while passing through a material. The refractive index, and the extinction coefficient results described for three directions (x, y, and z) with respect to photon energy for both compounds  $\text{SnZrS}_3$  and  $\text{SnZrSe}_3$  are illustrated in Fig. 7. From the figure, we see three main peaks. The principal peak is found at 1.98 eV for  $\text{SnZrS}_3$  and 1.75 eV for  $\text{SnZrSe}_3$ , showing that  $n(\omega)$  approaches its maximum value in the region of visible light. In the same figure, we also see the behavior of the extinction coefficients  $k(\omega)$  for

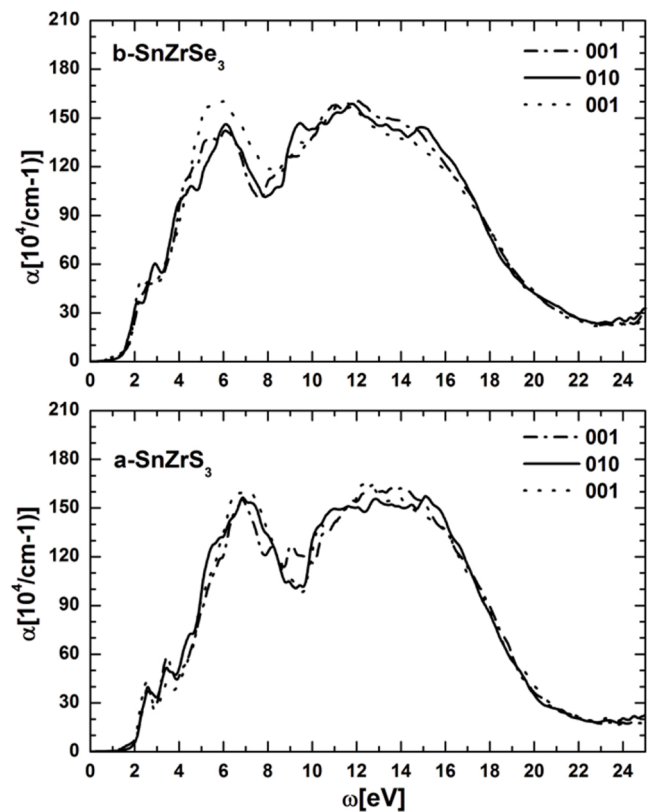


Fig. 6. Absorption coefficient of  $\text{SnZrS}_3$  and  $\text{SnZrSe}_3$  as a function of photon energy.

both compounds. From the figure, we note four peaks indicating that the shifting of the valence electrons from the valence band to the conduction band and the maximum value of  $k(\omega)$  for  $\text{SnZrS}_3$  and  $\text{SnZrSe}_3$  are found to be 5.6 eV and 4.72 eV respectively. However, the values of the refractive index are found to be decreased in the shorter wavelength range, showing an inverse tendency to extinction coefficients in the same range. Additionally, the Reflectivity,  $R(\omega)$  parameter is another crucial optical parameter to obtain knowledge about the linear optical properties of the materials. Our calculations of the reflectivity spectra of  $\text{SnZrCH}_3$  (where CH = S and Se) versus photon energy are displayed in Fig. 8. Figure shows the reflectivity parameter  $R(0)$  values at zero energy are 0.30 eV and 0.38 eV, respectively for  $\text{SnZrS}_3$  and  $\text{SnZrSe}_3$  compounds. We can see from this curve also that the maximum values of  $R(\omega)$  are positioned at 7.09 and 6.14 eV, respectively for  $\text{SnZrS}_3$  and  $\text{SnZrSe}_3$  corresponding to the maximum wavelength around 0.164  $\mu\text{m}$  and 0.179  $\mu\text{m}$  for  $\text{SnZrS}_3$  and  $\text{SnZrSe}_3$ .

The energy loss function  $L(x)$  gives information about the loss of energy of the electron while transverse through a material. Fig. 9 depicts the results of the  $L(x)$  obtained for compounds,  $\text{SnZrS}_3$  and  $\text{SnZrSe}_3$  in the three directions ([100], [010], [001]). In a general way, the most important peaks in the spectra of the energy loss function are identified as being peaks of plasma (at 18.76 eV, 18.38 eV, and 18.43 eV for  $\text{SnZrS}_3$  and 18.38 eV, 18.16 eV, and 18.62 eV  $\text{SnZrSe}_3$  along with the three directions (x, y, z) respectively, indicating the collective excitations of the crystal electronic charge density, hence several plasma peaks are possible in a crystal as we see in materials under investigation as well.

### 3.4. Thermodynamic properties

In this part, thermodynamic properties were taken into consideration. These properties are of great importance to extend our knowledge about the materials' specific characteristics when materials undergo high pressure or temperature constraints. Debye model of quasi-

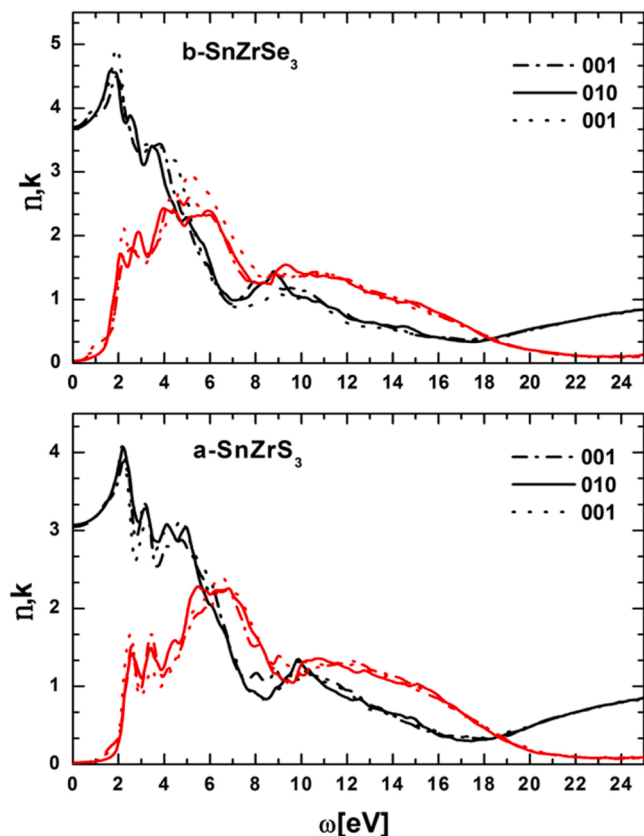


Fig. 7. Refractive index  $n(\omega)$  (black character) and extinction coefficient  $k(\omega)$  (red character) of  $\text{SnZrS}_3$  and  $\text{SnZrSe}_3$  as a function of photon energy (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.).

harmonic oscillations as employed in Gibbs code [21] is used for the calculations of both compounds. The calculated results are purely our predictions because no experimental data is reported yet in the literature for comparison. Here thermal properties are computed for a temperature range of 0–1200 K and a pressure range from 0–25 GPa. It is noted that the variation is similar for both compounds. Fig.10 shows a relationship between unit cell volume and pressure at different temperatures. We notice that with increasing temperature, the volume of the unit cell gradually increases and the rate of the increase is a modest one. However, with the increase of pressure at a given temperature, volume decreases, showing that cell volume is commonly increasing with temperature whereas decreasing with pressure.

Fig.11 shows a variation of bulk modulus  $B$  at a given pressure with varying temperatures. From the figure, we see that bulk modulus show response to temperature and decreases with increasing temperature showing that compounds under investigation lose their rigidity with increasing value of the temperature; however, pressure shows a more pronounced effect on bulk modulus while comparing with temperature.

Similarly the effect of the temperature on the specific heat,  $C_v$  is also investigated for both compounds,  $\text{SnZrS}_3$  and  $\text{SnZrSe}_3$  over a pressure range 0–25 GP as shown in Fig.12. The heat capacity  $C_v$  shows two different behaviors in the considered temperature range. It can be seen that the Debye model accurately determines heat capacity at constant volume in a low-temperature range and proportional to  $T^3$  and follows the Dulong-Petit law as well at higher values of the temperature [24] which is in line with all other solids at higher temperature values. The computed values at room temperature and zero pressure are found to be,  $C_v = 110 \text{ J.mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$  &  $115 \text{ J.mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$  for  $\text{SnZrS}_3$  and  $\text{SnZrSe}_3$ , respectively.

The coefficient of thermal expansion  $\alpha$  has also been predicted at

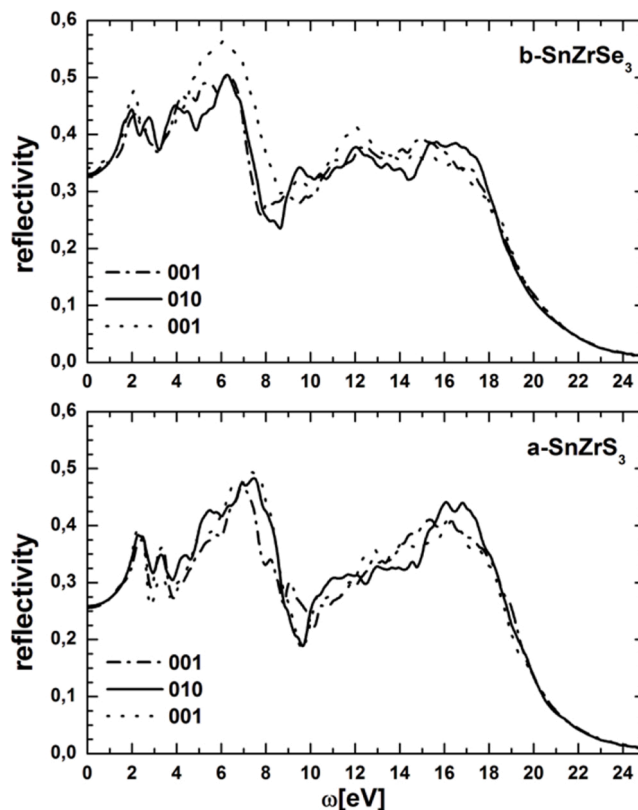


Fig. 8. The reflectivity spectra  $R$  of  $\text{SnZrS}_3$  and  $\text{SnZrSe}_3$  as a function of photon energy.

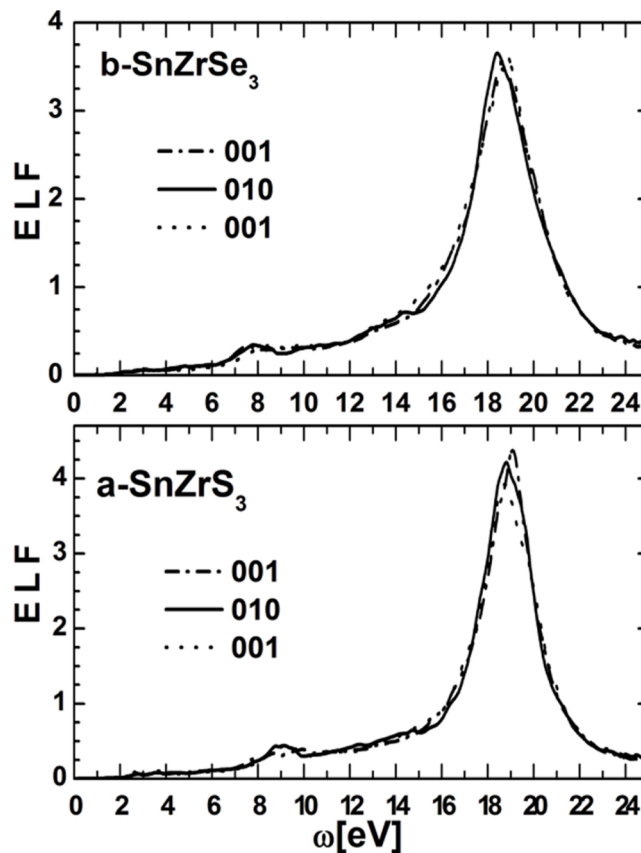


Fig. 9. Electron loss function spectrum of  $\text{SnZrS}_3$ (a) and  $\text{SnZrSe}_3$  (b).

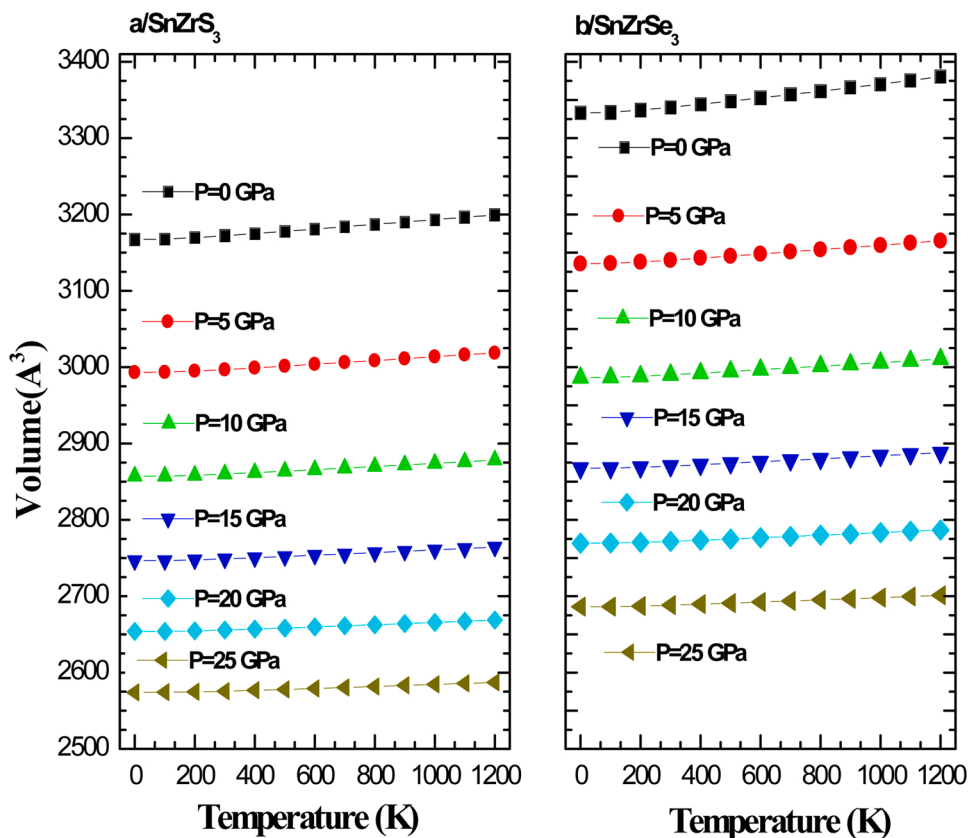


Fig. 10. Variation of the volume as a function of temperature at different pressures for SnZrS<sub>3</sub>(a) and SnZrSe<sub>3</sub> (b).

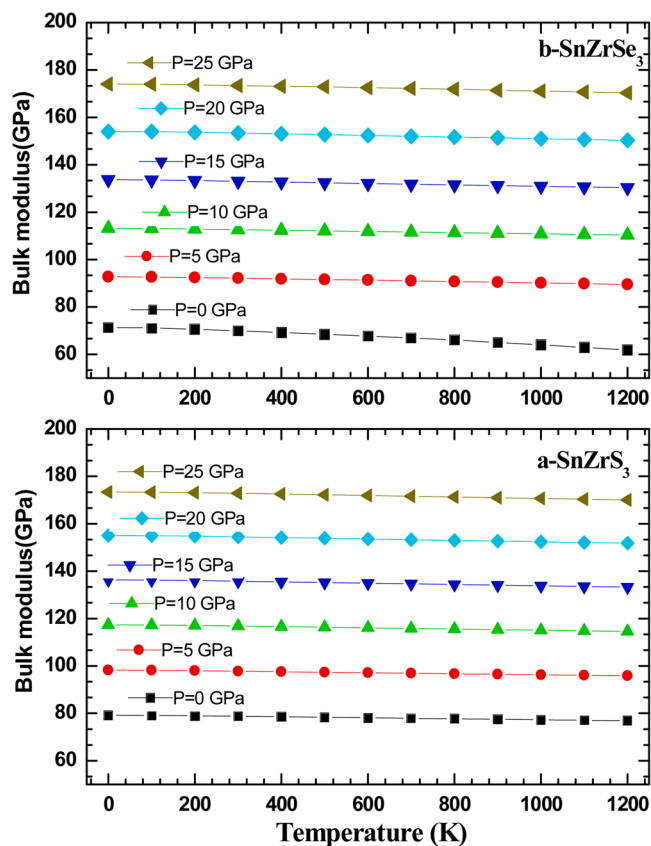


Fig. 11. Calculated P-B-T relationship of SnZrS<sub>3</sub>(a) and SnZrSe<sub>3</sub> (b).

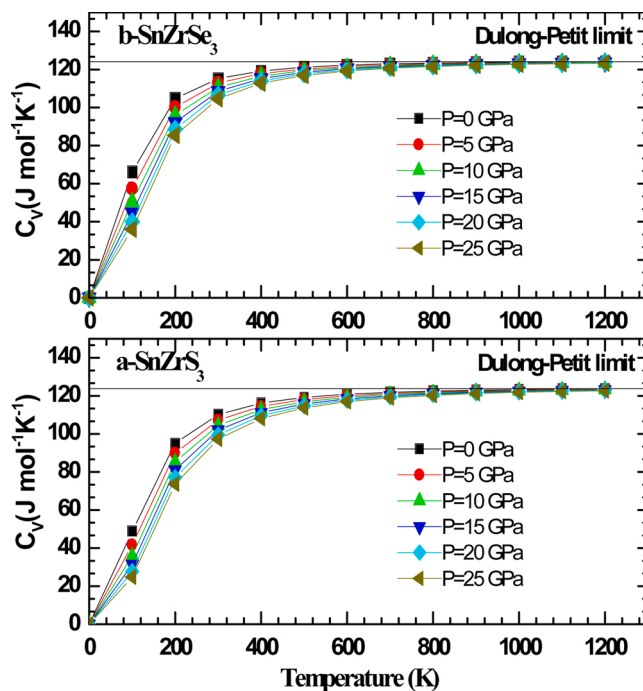


Fig. 12. Variation of the heat capacities  $C_v$  with temperature at various pressures for SnZrS<sub>3</sub>(a) and SnZrSe<sub>3</sub> (b).

different temperature and pressure values. Fig.13 shows the effect of temperature and pressure on the thermal expansion coefficients( $\alpha$ ) for both compounds. It is noted that at a given pressure,  $\alpha$  is increasing with increasing temperature and decreasing with increasing pressure. At 400

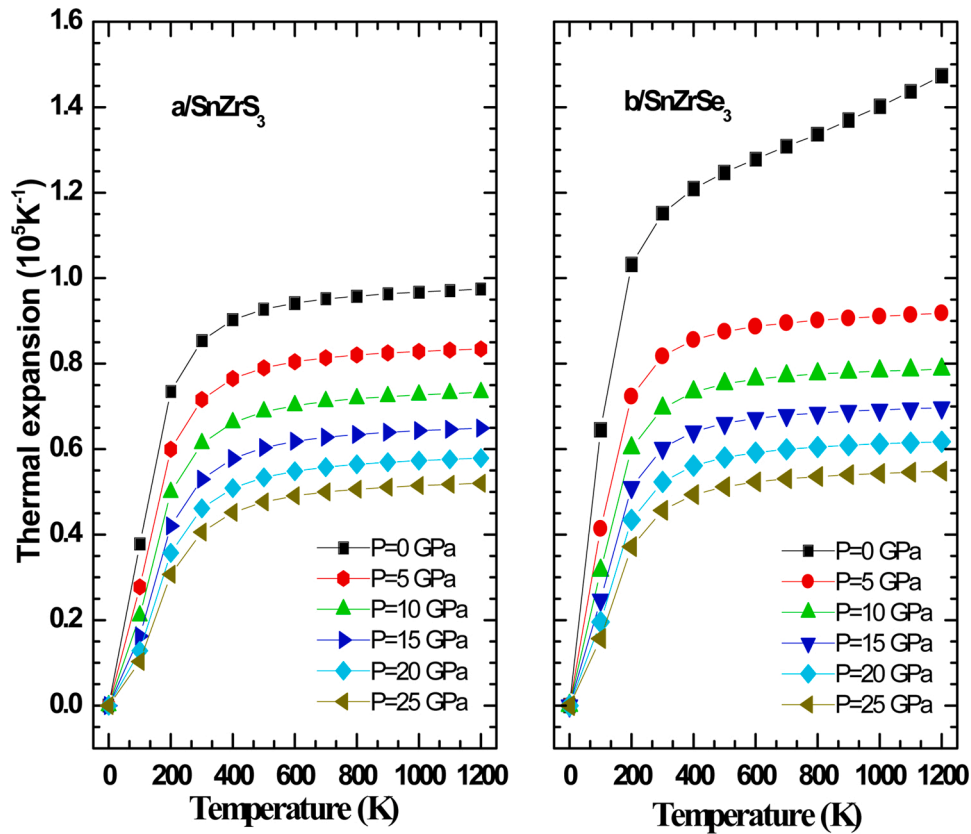


Fig. 13. Variation of the thermal expansion coefficient  $\alpha_v$  versus temperature at various pressures for SnZrS<sub>3</sub>(a) and SnZrSe<sub>3</sub> (b).

K, however, the increasing rate of  $\alpha$  is much faster. At further higher temperatures to 400 K,  $\alpha$  firstly show constant value and then start increasing linearly at higher pressure. Except at zero pressure for SnZrSe<sub>3</sub>,  $\alpha$  progresses linearly at higher temperatures.

The entropy  $S$  is wide range property related to the notion of order and disorder. Moreover, it provides very valuable data important for specifying a system's exact physical state. The pressure and temperature-dependent data for  $S$  for both compounds are displayed in Fig. 14. From the figure, it is observed that the entropy ( $S$ ) parameter increases non-linearly with respect to temperature. However, it decreases with increasing pressure and increases with an increasing temperature considerably at any fixed pressure. This increase of entropy with the temperature at a certain pressure is because of an increase in the heat energy, whereas the entropy ( $S$ ) decreases roughly with increasing pressure due to the decrease in volume which consequently decreases the amplitude of vibration of atoms. The entropy  $S$  for SnZrS<sub>3</sub> is  $115.45 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$  and  $141.55 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$  for SnZrSe<sub>3</sub> at 0 GPa and ambient temperature.

Fig. 15 displays the effect of pressure and temperature on Debye temperature  $\theta_D$  showing a decrease with increasing pressure and an increase with increasing pressure. But increasing temperature does not show any appreciable effect in changing the Debye temperature of these compounds or increasing pressure also does not show change significantly. The calculated values of the Debye temperature at standard temperature and pressure for SnZrS<sub>3</sub> and SnZrSe<sub>3</sub> are 480.62 K and 382.15 K, respectively.

Table 4 summarizes the values of the unit cell volume  $V$ , heat capacity  $C_v$ , bulk modulus  $B$ , Debye temperature  $\theta_D$ , thermal expansion coefficient, and entropy  $S$  for SnZrS<sub>3</sub> and SnZrSe<sub>3</sub> for the pressure of  $P = 0$  GPa and  $T = 300$  K.

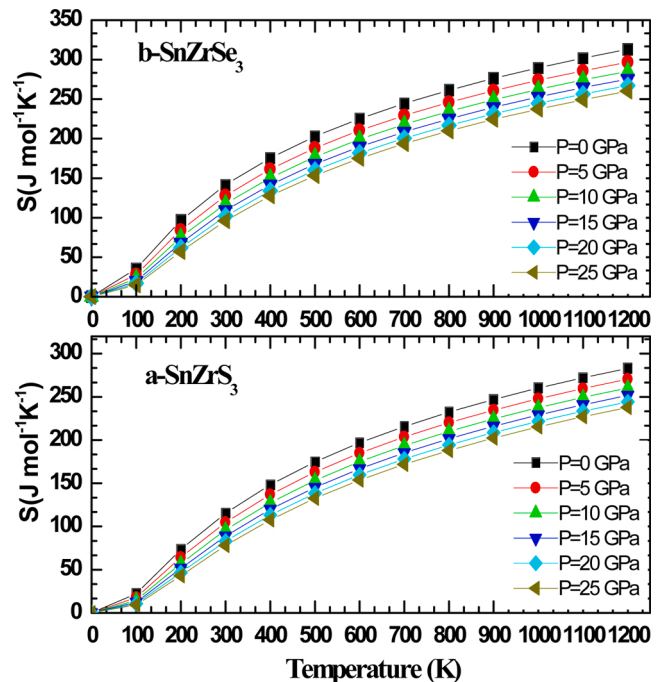


Fig. 14. The entropy versus temperature at various pressures for SnZrS<sub>3</sub> and SnZrSe<sub>3</sub>.

#### 4. Conclusions

In this research work, we have undertaken fundamental research on the physical properties of the chalcogenides materials SnZrCH<sub>3</sub> (CH = S,

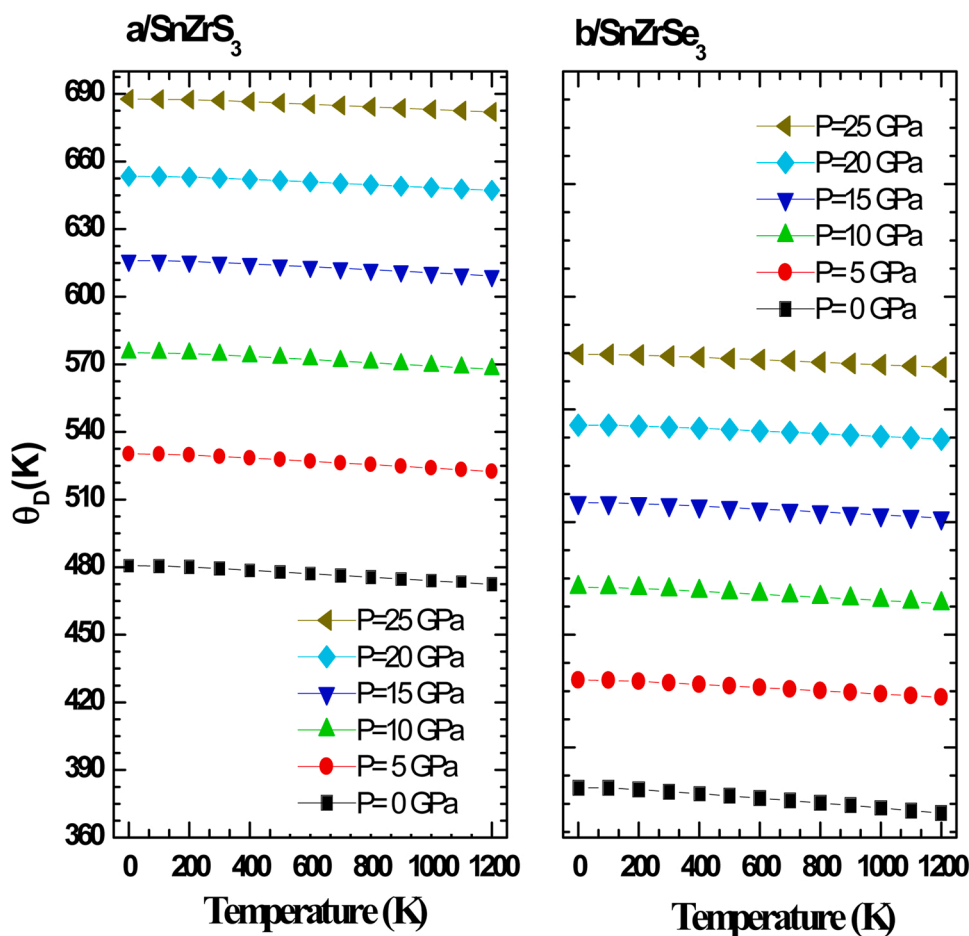


Fig. 15. The variation of the Debye temperature  $\theta_D$  as a function of temperature at different pressures for SnZrS<sub>3</sub>(a) and SnZrSe<sub>3</sub>(b).

**Table 4**

Volume  $V$ , bulk modulus  $B$ , heat capacity  $C_V$ , thermal expansion coefficient, entropy  $S$  and Debye temperature  $\theta_D$  of SnZrS<sub>3</sub> and SnZrSe<sub>3</sub> at  $P = 0$  GPa and  $T = 300$  K.

	$V$ (Å <sup>3</sup> )	$B$ (GPa)	$C_V$ (J. mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )	$\alpha$ (K <sup>-1</sup> )	$S$ (J M <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )	$\theta_D$ (K)
SnZrS <sub>3</sub>	3172.22	78.76	110.14	0.85	115.45	479.36
SnZrSe <sub>3</sub>	3340.42	69.93	115.24	1.15	141.55	380.39

Se) in their orthorhombic structures. This research has been carried out within the first-principles methodology, FP-LAPW + lo framed within DFT. For the exchange correlation, four different approximations were used. The calculations of the structural parameters were carried out for both compounds at the level of LDA and WC-GGA approaches and the obtained results were found to be in good agreement with experimental measurements. On the other side, obtained results of the bandgap energy were found to be sufficiently improved at the level of the EV-GGA and mBJ-GGA approximations. Calculations of the band structures of both compounds demonstrated that both were indirect bandgap semiconductors along the direction (X- $\Gamma$ ) for SnZrS<sub>3</sub> and SnZrSe<sub>3</sub>. The PDOS calculations showed that the SnMCH<sub>3</sub> conduction band minima are dominated by Zrd-states, while chalcogen  $p$ -states with contributions from Sns-states occupy the valence band maxima. Regarding optical properties, the qualitative analysis of the dielectric function, reflectivity, refractive index, and extinction coefficients was also presented. The transparency of the visible light and absorbance of the ultraviolet (UV) light photons for both compounds, highlight their suitability for window layer of solar cells and flat-panel displays. The effect of high pressure

and temperature on the cell parameters, bulk modulus  $B$ , Debye temperature, entropy, and specific heat using the quasi-harmonic Debye model was also analyzed.

#### Author contribution statement

The study was conceived and proposed by Ben Bellil, F. Litimein. The data curation, investigations and methodology were carried out by H. Khachai, A. Abdiche, E. Güler, R. Ahmed. The original draft of the papers is written by, F. Litimein, S. Bin Omran and R. Khenata. All the authors contributed to the analysis, visualization and validation of the results. F. Litimein, H. Khachai, S. Bin Omran, Jamil M. Khalideh, revised the manuscript. R. Ahmed, S. Bin Omran, Jamil M. Khalideh, R. Khenata reviewed and edit the final version of the paper.

#### Declaration of Competing Interest

The authors report no declarations of interest.

#### Acknowledgments

The author Bin-Omran acknowledges the financial support of Research Supporting project number (RSP-2020-82), at King Saud University, Riyadh, Saudi Arabia.

#### References

- [1] R. Roy, O. Muller, *The Major Ternary Structural Families*, Heidelberg, and New York (Springer Verlag), Berlin, 1974.



- [2] A. Swarnkar, W.J. Mir, R. Chakraborty, M. Jagadeeswararao, T. Sheikh, A. Nag, Are chalcogenide perovskites an emerging class of semiconductors for optoelectronic properties and solar cell? *Chem. Mater.* 31 (3) (2019) 565–575.
- [3] S. Niu, H. Huiyan, Y. Liu, M. Yeung, K. Ye, L. Blankemeier, T. Orvis, D. Sarkar, D. J. Singh, R. Kapadia, J. Ravichandran, Bandgap control via structural and chemical tuning of transition metal perovskite chalcogenides, *Adv. Mater.* 29 (9) (2017), 1604733.
- [4] W. Meng, B. Saporov, F. Hong, J. Wang, David B. Mitzi, Y. Yan, Alloying and Defect Control within Chalcogenide Perovskites for Optimized Photovoltaic Application, *Chem. Mater.* 28 (3) (2016) 821–3829.
- [5] Sun Yi-Yang, M.L. Agiorgousis, P. Zhang, S. Zhang, Chalcogenide perovskites for photovoltaics, *Nano Lett.* 15 (1) (2015) 581–585.
- [6] J.W. Bennett, I. Grinberg, A.M. Rappe, Effect of substituting of S for O: the sulfide perovskite BaZrS<sub>3</sub> investigated with density functional theory, *Phys. Rev. B* 79 (2009), 235115.
- [7] S. Perera, H. Hui, C. Zhao, H. Xue, F. Sun, C. Deng, N. Gross, C. Milleville, X. Xu, D. F. Watson, B. Weinstein, Yi-Yang Sun, S. Zhang, H. Zeng, Chalcogenide perovskites – an emerging class of ionic semiconductors, *Nano Energy* 22 (2016) 129–135.
- [8] G.A. Wiegers, A. Meetsma, R.J. Haange, J.L. de Boer, Crystal growth, structure and some properties of PbNbS<sub>3</sub>, SnNbS<sub>3</sub>, LaNbS<sub>3</sub> and related misfit layer compounds, *Solid State Ion.* 32/33 (1989) 183–191.
- [9] H.Nishiate K. Suekuni, et al., Electronic structure and thermoelectric properties of SnTiS<sub>3</sub> with a quasi-one-dimensional structure, *J. Appl. Phys.* 125 (2019), 175111.
- [10] P.A. Hersh, *Wide Band Gap Semiconductors and Insulators: Synthesis, Processing and Characterization* (Published Doctoral Dissertation in Chemistry), Corvallis, Oregon State University, the United States, 2007. <https://ir.library.oregonstate.edu/>.
- [11] A.P. Richard, *Single Crystal Growth, Powder Synthesis and Characterization of Layered Chalcogenide Semiconductors*. (Published Doctoral Dissertation in Chemistry), Corvallis, Oregon State University, United States, 2011. <https://ir.library.oregonstate.edu/>.
- [12] A. Meetsma, G. A. Wiegers, J.L. de Boer, Structure determination of SnZrS<sub>3</sub>, *Acta Cryst. C* 49 (1993) 2060–2062.
- [13] G.K.H. Madsen, P. Blaha, K. Schwarz, E. Sjöstedt, L. Nordström, Efficient linearization of the augmented plane-wave method, *Phys. Rev. B* 64 (2001), 195134.
- [14] K. Schwarz, P. Blaha, G.K.H. Madsen, Electronic structure calculations of solids using the WIEN2k package for material sciences, *Comput. Phys. Commun.* 147 (2002) 71–76.
- [15] P. Hohenberg, W. Kohn, Inhomogeneous electron gas, *Phys. Rev.* 136 (1964) B864.
- [16] P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, *An Augmented Plane Wave+ Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties*, Vienna University of Technology, Vienna, 2001.
- [17] Z. Wu, R.E. Cohen, More accurate generalized gradient approximation for solids, *Phys. Rev. B* 73 (2006), 235116.
- [18] J.P. Perdew, Y. Wang, Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy, *Phys. Rev. B* 45 (1992) 13244.
- [19] E. Engel, H.S. Vosko, Exact exchange-only potentials and the virial relation as microscopic criteria for generalized gradient approximations, *Phys. Rev. B* 47 (1993) 13164.
- [20] F. Tran, P. Blaha, Accurate band gaps of semiconductors and insulators with a semilocal exchange-correlation potential, *Phys. Rev. Lett.* 102 (2009), 226401.
- [21] M.A. Blanco, E. Francisco, V. Luaña, GIBBS: isothermal-isobaric thermodynamics of solids from energy curves using a quasi-harmonic Debye model, *Comput. Phys. Commun.* 158 (2004) 57–72.
- [22] F.D. Murnaghan, The compressibility of media under extreme pressures, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A* (1944) 244–247.
- [23] H.J. Monkhorst, J.D. Pack, Special points for Brillouin-zone integrations, *Phys. Rev. B* 13 (1976) 5188.
- [24] A.T. Petit, P.L. Dulong, Research on some important points of the theory of heat," *Ann. Chem. Phys* 10 (1981) 395.