

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université Hassiba Benbouali de Chlef

Faculté des Sciences Exactes et Informatique

Département de Physique



# THÈSE

Présentée pour l'obtention du diplôme de  
**DOCTORAT EN SCIENCES**

Spécialité : Physique

Option : Physique des Matériaux  
Par

**TAGREROUT ABDALLAH**

Thème :

---

**Calculs DFT des stabilités structurales, propriétés mécaniques,  
électroniques et optiques pour les alliages quaternaires**

**$Cu_2Zn_{1-x}Cd_xSnS_4$**

---

Soutenue le 21/03/2023, devant le jury composé de :

Abdelaali BOUDJEMAA	Professeur	Université de Chlef	Président
Habib RACHED	Professeur	Université de Chlef	Rapporteur
Sihem AMARI	MCA	Université de Chlef	Examineur
Ahmed BOUHEKKA	Professeur	Université de Tissemsilt	Examineur
Hamza REKAB DJABRI	MCA	Université de Bouira	Examineur
Kamel HOCINE	MCA	Université de Relizane	Examineur

Année universitaire : 2022/2023

## **Remerciements**

*Mes remerciements vont tout premièrement, à **Dieu** le tout puissant qui m'a donné la foi, le courage et la patience de parvenir à finir ce modeste travail.*

*Je tiens à exprimer toute ma reconnaissance à mon encadreur monsieur **Habib RACHED**, professeur à Université de Chlef, pour les moyens mis à ma disposition et les facilités qui m'ont été associées et pour ces conseils et encouragements réguliers, ses qualités scientifiques et humaines ont toujours été une source de motivation.*

*Je tiens à remercier très profondément les membres de jury qui ont accepté de Juger ce travail :*

- ***Mr. Abdelaali BOUDJEMAA**, Professeur à l'Université de Chlef pour l'honneur qu'il me fait en acceptant la présidence du Jury de ma thèse.*
- ***Mme Sihem AMARI MCA** à l'université de Chlef, **Mr. Ahmed BOUHEKKA** professeur à l'université de Tissemsilt, **Mr. Hamza REKAB DJABRI MCA** à l'Université de Bouira, **Mr. Kamel HOCINE MCA** à Université de Relizane qui m'ont fait l'honneur de participer au jury et examiner ce travail.*

*Je remercie aussi mes chers amis et collègues: **Y. Guermi., M. Drief.***

*Nombreux sont celles et ceux qui nous ont apporté aide et encouragements de la préparation de cette thèse. Qu'ils en soient tous chaleureusement remerciés.*

## *Dédicace*

A mes Parents.

A mes enfants Mohamed Kossai , Nour et  
mon épouse

A mes sœurs.

A toute ma famille et à tous mes amis.....

## Table des matières

<b>1. Introduction générale</b>	<b>2</b>
Références.	6
<b>2. Chapitre I : Généralités sur les cellules solaires photovoltaïques</b>	
I.1. Introduction	9
I.2.Énergie solaire	9
I.2.1. Énergie thermique	10
I.2.2. Énergie photovoltaïque	10
I.3. Historique de l'énergie photovoltaïque:	12
I.4.Principe de fonctionnement d'une cellule photovoltaïque	13
I.4.1.Les semi-conducteurs	13
I.4.2. jonction PN et principe de fonctionnement	14
I.5.Paramètres caractéristiques d'une cellule photovoltaïque	16
I.6. Les technologies de cellules photovoltaïques	17
I.7.Les cellules solaires à base de CZTS	21
I.7.1.Structure d'une cellule à base de CZTS	21
I.7.2.Structure et propriétés fondamentales du CZTS	22
I.7.3.Méthodes de synthèse pour le CZTS	25
I.7.4.les Composés de type $Cu_2Zn_{1-x}Cd_xSnS_4$ (CZCTS)	26
I.8.Les différentes applications des cellules photovoltaïques	29
I.8.1.Fermes solaires	29
I.8.2.Emplacements éloignés	29
I.8.3.Puissance autonome	29
I.8.4.Puissance dans l'espace	30
I.8.5.Besoins liés au bâtiment	30
I.8.6.Le transport	30
I.9.Conclusion	30
Références	31
<b>3. Chapitre II : Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT)</b>	
II.1 Introduction	38
II.2 Équation de Schrödinger	38
II.3 L'approximation de Born-Oppenheimer	39
II.4 Théorie de la fonctionnelle de la densité	40
II.4.1 Théorèmes de Hohenberg et Kohn	41
II.4.2 Approche de Kohn-Sham	43
II.4.3 Expression du terme d'échange et de corrélation	46
II.4.3.1 Approximation de la densité locale (LDA)	46
II.4.3.2 L'approximation du gradient généralisé (GGA)	47
II.4.3.3 Les approximations de la Densité Locale et du Gradient Généralisé avec le potentiel de Hubbard (GGA+U et LSDA +U)	47
II.4.3.4. Potentiel modifié de Becke-Johnson mBJ	48
II.5 Conclusion	50
Références	51

<b>4. Chapitre III : Méthode des ondes planes augmentées et Linéarisés (FPLPW)</b>	
III.1 Introduction	<b>53</b>
III.2 Méthode des ondes planes augmentées (APW)	<b>53</b>
III.3 La méthode des ondes planes augmentées et linéarisées (LAPW)	<b>55</b>
III.3.1. Rôle des énergies de linéarisation ( $E_l$ )	<b>57</b>
III.3.2 Amélioration de la méthode FP-LAPW	<b>57</b>
III.3.2.1. La méthode LAPW + Orbitales Locales (LAPW+LO)	<b>58</b>
III.3.2.2. Concept de la méthode FP-LAPW	<b>58</b>
III.4. Le code Wien2k	<b>59</b>
III.4.1.Ecoulement des programmes du code Wien2k	<b>59</b>
Références	<b>61</b>
<b>5. Chapitre IV : Résultats et discussions</b>	
IV.1. Introduction	<b>63</b>
IV.2. Détails du calcul	<b>63</b>
IV.3. Stabilité de phase, propriétés structurales	<b>64</b>
IV.4. Propriétés électroniques	<b>71</b>
IV.5. Propriétés mécaniques	<b>80</b>
IV.6. Propriétés optiques:	<b>84</b>
Références	<b>99</b>
<b>6. Conclusion générale</b>	<b>104</b>

## LISTE DES FIGURES

<b>Fig.1</b> : Consommation énergétique mondiale	<b>2</b>
<b>Fig.I.1.</b> Les différents rayonnements du Soleil et leurs utilisations	<b>11</b>
<b>Fig.I.2.</b> :(a) Évolution du coût actualisé de l'énergie pour certaines sources d'électricité sélectionnées. [11] (b) Production d'énergie solaire PV historique et prévue de l'IAE.[14]	<b>12</b>
<b>Fig.I.3.</b> Semi-conducteurs de type n et p et positions des niveaux de Fermi $E_F$	<b>14</b>
<b>Fig.I.4.</b> Diagramme énergétique des deux semi-conducteurs de type p et n et les courbures des bandes après mise en contact [19].	<b>15</b>
<b>Fig.I.5.</b> Schéma de principe de fonctionnement d'une cellule photovoltaïque	<b>16</b>
<b>Fig.I.6</b> Caractéristique courant-tension (J-V) de la cellule photovoltaïque.	<b>16</b>
<b>Fig.I.7</b> Les trois générations de cellules photovoltaïques existantes.	<b>19</b>
<b>Fig.I.8.</b> Structure schématique d'une cellule solaire CZTS typique.	<b>22</b>
<b>Fig. I.9.</b> (a) Structures cristallines de kétérite (groupe d'espace I-4) et (b) de stannite (groupe d'espace I-42m) pour CZTS	<b>23</b>
<b>Fig. II.1.</b> Schéma décrivant le processus itératif pour la résolution des équations de Kohn-Sham.	<b>44</b>
<b>Fig.III.1</b> : Schéma de la répartition de maille élémentaire en sphères atomiques et en région interstitielle.	<b>54</b>
<b>Fig. IV. 1.</b> (a) Structures cristallines de kétérite (groupe d'espace I-4) et (b) de stannite (groupe d'espace I-42m) pour CZTS	<b>65</b>
<b>Fig. IV. 2. (a-e)</b> : Variation de l'énergie en fonction du volume pour les composés $Cu_2Zn_{1-x}Cd_xSnS_4$ dans leurs deux structures possibles (avec (a) $x = 0$ , (b) $x = 0.25$ , (c) $x = 0.50$ , (d) $x = 0,75$ et (e) $x = 1$ ).	<b>69</b>
<b>Fig. IV.3 (a-e)</b> : Structures de bande interdite électronique des composés $Cu_2Zn_{1-x}Cd_xSnS_4$ à la composition ((a) $x = 0$ , (b) $x = 0.25$ , (c) $x = 0.50$ , (d) $x = 0.75$ et (e) $x = 1$ ) en utilisant la combinaison GGA+U avec l'approche TB-mBJ.	<b>73</b>
<b>Fig. IV. 4</b> : Les densités totales et partielles d'états (TDOS, PDOS) pour les composés $Cu_2Zn_{1-x}Cd_xSnS_4$ à la composition ((a) $x = 0$ , (b) $x = 0.25$ , (c) $x = 0.50$ , (d) $x = 0.75$ et (e) $x = 1$ ).	<b>79</b>
<b>Fig. IV.5.</b> Le comportement d'un matériau solide sous une force appliquée F [44].	<b>81</b>

**Fig.IV.6 (a-e) :** Partie imaginaire et réelle de la fonction diélectrique ( $\varepsilon_2(\omega)$  et  $\varepsilon_1(\omega)$ ) le long de la direction x et de la direction z des composés étudiés  $\text{Cu}_2\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{SnS}_4$  à la composition (a)  $x = 0$ , (b)  $x = 0.25$ , (c)  $x = 0.50$ , (d)  $x = 0.75$  et (e)  $x = 1$ . **88**

**Fig.IV.7 (a-e) :** Les spectres de réflectivité  $R(\omega)$  le long de la direction-x et de la direction-z des composés  $\text{Cu}_2\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{SnS}_4$  étudiés à la composition (a)  $x = 0$ , (b)  $x = 0.25$ , (c)  $x = 0.50$ , (d)  $x = 0.75$  et (e)  $x = 1$ . **92**

**Fig.IV.8 (a-e) :** L'indice de réfraction  $n(\omega)$  le long de la direction-x et de la direction-z des composés  $\text{Cu}_2\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{SnS}_4$  étudiés à la composition (a)  $x = 0$ , (b)  $x = 0.25$ , (c)  $x = 0.50$ , (d)  $x = 0.75$  et (e)  $x = 1$ . **95**

**Fig.IV.9 (a-e) :** Coefficient d'absorption  $I(\omega)$  le long de la direction-x et de la direction-z des composés  $\text{Cu}_2\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{SnS}_4$  étudiés à la composition (a)  $x = 0$ , (b)  $x = 0.25$ , (c)  $x = 0.50$ , (d)  $x = 0.75$  et (e)  $x = 1$ . **98**

## LISTE DES TABLEAUX

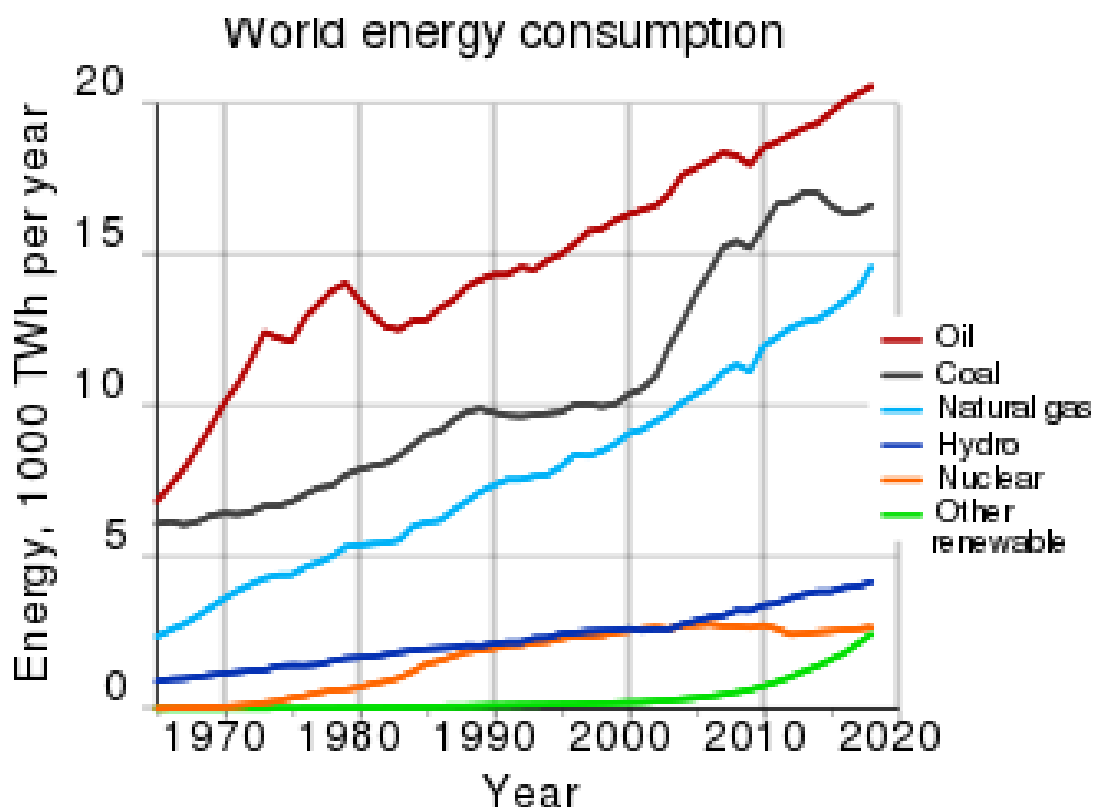
<b>Tableau I.1.</b> Constantes de réseau pour la kesterite et la stannite de CZTS rapportées dans la littérature.	<b>24</b>
<b>Tableau I.2.</b> Densité de porteur, mobilité et résistivité des films CZTS déterminées par mesure de Hall dans la littérature, et bande interdite des films CZTS dans la littérature.	<b>25</b>
<b>Tableau I.3.</b> Les différentes méthodes de synthèse pour le CZTS	<b>26</b>
<b>Tableau IV.1 :</b> Les positions atomiques dans les structures kesterite ( <b>KS</b> ) et stannite ( <b>ST</b> ) pour les composés CZTS.	<b>65</b>
<b>Tableau. IV.2 :</b> Les paramètres de réseau ( $a(\text{Å})$ et $c(\text{Å})$ ), le volume de cellule unitaire $V (\text{Å}^3)$ , le module de compressibilité $B$ (GPa), la dérivée en pression du module de compressibilité ( $B'$ ) et l'énergie $E$ (eV) pour les composés $\text{Cu}_2\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{SnS}_4$ .	<b>70</b>
<b>Tableau IV.3 :</b> Énergies de la bande interdite pour les composés $\text{Cu}_2\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{SnS}_4$ . ( $x = 0, 0.25, 0.50, 0.75$ et $1$ )	<b>74</b>
<b>Tableau IV.4.</b> Constantes élastiques calculées ( $C_{ij}$ , en GPa) et les modules élastiques pour les composés $\text{Cu}_2\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{SnS}_4$ : les modules de compressibilité, de cisaillement et de Young ( $\mathbf{B}_{\text{VRH}}$ , $\mathbf{G}_{\text{VRH}}$ et $\mathbf{E}_{\text{VRH}}$ en GPa), le coefficient de Poisson $\nu_{\text{VRH}}$ et le coefficient de Pugh $\frac{\mathbf{G}_{\text{VRH}}}{\mathbf{B}_{\text{VRH}}}$	<b>83</b>



## **INTRODUCTION GENERALE**

### INTRODUCTION GENERALE

Depuis la révolution industrielle la consommation d'énergie n'a cessé d'augmenter, la consommation énergétique mondiale a progressé de 115 % en 46 ans, de 1973 à 2019, selon l'**Agence internationale de l'énergie (AIE) « 2019 »** elle s'élevait à 418 EJ, dont 19,7 % sous forme d'électricité, depuis 1990 elle a progressé un peu plus vite, mais sa répartition par source d'énergie n'a guère évolué : la part des énergies fossiles (pétrole, gaz, charbon et uranium) a reculé de 1,3 points, mais leur domination reste massive : 81,4 % ; la part des énergies renouvelables (**ER**) n'a progressé que de 1,3 points, passant de 15,0 % en 1990 à 16,3 % en 2019. Les énergies fossiles sont considérées comme des énergies de stock, elles sont épuisables et posent plusieurs problèmes: épuisement des réserves naturelles pour des applications non recyclables, impacts économiques et sur l'environnement (réchauffement climatique). Dans ce contexte, il est impératif que tous les efforts dans ce domaine soient concentrés sur la transformation du système énergétique actuel en un autre plus durable, basé sur des sources d'énergie abondantes et renouvelables telles que le photovoltaïque [01], l'hydrogène couplé au solaire [02], l'éolien [03], la géothermie [04] et l'hydroélectricité [05].



**Fig. 1 :** Consommation énergétique mondiale selon l'Agence internationale de l'énergie

En effet, l'énergie photovoltaïque est l'une des alternatives les plus puissantes pour l'avenir de la production à grande échelle de l'électricité. En 1975, Ford [06] avait reporté qu'il arrive sur la planète 10 000 fois plus d'énergie solaire que ce dont nous avons besoin: l'énergie du rayonnement solaire à la surface de la terre est estimée à  $5.4 \times 10^{24}$  j/an et la demande en énergie mondiale à  $1.09 \times 10^{20}$  j/an [07, 08]. En termes plus rassurants pour l'avenir, un an de consommation mondiale d'énergie sur Terre représente moins de dix (10) minutes de soleil !!

La production d'électricité par conversion photovoltaïque de l'énergie solaire se produit au sein des matériaux semi-conducteurs qui ont comme propriété de libérer leurs porteurs de charge (électrons et trous) après absorption des photons de la lumière solaire. Cette technologie a atteint un stade industriel en utilisant en grande partie les cellules à base de silicium cristallin. Cependant, un grand nombre d'équipes de recherches travaillent sur d'autres matériaux comme  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$  [09,10] et  $\text{CdTe}$  pour fabriquer des cellules solaires en couches minces permettant d'économiser à la fois les matériaux actifs et l'énergie utilisée pour leur fabrication. Les rendements obtenus pour ces technologies dépassent les 20% [11].

Malheureusement, ces matériaux sont à base d'éléments soit rares et/ou coûteux ou toxiques ce qui pourrait compromettre le développement de ces filières. C'est pourquoi, des efforts de recherche sont faits pour le développement des cellules photovoltaïques à partir d'éléments abondants et non toxiques. C'est le cas de la technologie basés sur les dérivés de  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  (notés CZTS) [12-14]. Le matériau CZTS à des propriétés optiques et électroniques intéressantes: une bande interdite de 1.4 - 1.5 eV et un coefficient d'absorption élevé ( $10^4 \text{ cm}^{-1}$ ).

Bien que ces matériaux aient été découverts depuis 1980 [15], les semi-conducteurs chalcogénures de type quaternaire  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  (CZTS) et leurs alliages ont attiré un nombre important de chercheurs scientifiques dans le domaine des applications photovoltaïques afin de comprendre leurs propriétés structurales et physico-chimiques et L'influence de ces propriétés sur les performances photovoltaïques.

De nombreux travaux expérimentaux et théoriques ont été menés, **Xiao et ces collaborateurs** [16] ont utilisé la méthode sol-gel pour fabriquer les films d'alliage CCZTS avec différentes concentrations de Cd et avec un seul kesterite phase(2013), **M. Pilvet et ces collaborateurs** [17] présentent une étude systématique des solutions solides  $\text{Cu}_2\text{Zn}_{1-x}$

$x\text{Cd}_x\text{SnS}_4$  ( $x = 0-1$ ) de poudres monograines synthétisées dans du sel fondu KI(2015), **Z. Su et ces collaborateurs [18]** ont fabriqué  $\text{Cu}_2\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{SnS}_4$  ( $x = 0,0 \approx 1,0$ ) cellules solaires à couches minces (2015), **Ibraheam et ces collaborateurs [19]** ont fabriqué les nanofibres d'alliages quinaires  $\text{Cu}_2\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{SnS}_4$  (CCZTS) via la technique d'électrospinning (2016), et **S. Kumar et ces collaborateurs [20]** ont effectué un calcul de premier principe pour comprendre les propriétés structurales et électroniques de la phase Würtzite (wz) des alliages  $\text{Cu}_2\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{SnS}_4$  (CCZTS) (2016).

La simulation numérique à réaliser ces dernières années une position de premier plan dans la science des matériaux, elle est connu sous le nom « l'expérience numérique ». La simulation numérique est devenue un substitut à des expériences dans des recherches sérieuses, ou elle peut seconder les expériences. De plus, les résultats obtenus sont comparés à celles des expériences disponibles afin de vérifier la pertinence des approches théoriques. Il existe de nombreux méthodes de simulation, parmi eux, le calcul des premiers principes, qui implique la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et basé sur la mécanique quantique, cette méthode est devenu un outil fiable dans la physique de la matière condensée. Les calculs basés sur les premiers principes de DFT ont été réalisés pour tous les nouveaux matériaux et les matériaux intéressants introduits. Dans ce contexte notre travail s'inscrit dans le souhait d'élargir les travaux antérieurs sur les composés  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  et d'enrichir la littérature par les composés chalcogénures ayant des applications potentielles pour le photovoltaïque non explorés, nous avons étudié la stabilité de phases, les propriétés structurales, mécaniques, et en particulier les propriétés optoélectroniques des alliages quinaires de zinc blende  $\text{Cu}_2\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{SnS}_4$  pour différentes concentrations ( $x = 0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$ ) en utilisant la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées à potentiel complet (FP-LAPW) [21], dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [22, 23] et intégrer dans le code WIEN2k [24].

Cette thèse est subdivisée en quatre chapitres :

Le premier chapitre est consacré aux données bibliographiques concernant la description des dispositifs photovoltaïques ainsi que la présentation des différentes filières photovoltaïques et des rappels sur quelques structures cristallographiques intéressantes. Le second chapitre décrira une présentation détaillée sur l'ensemble des fondements de la DFT, les théorèmes de Hohenberg et Kohn, les équations de Kohn et Sham, le calcul de l'énergie d'échange-corrélation ainsi que les différentes approximations telles que la LDA, la GGA et la GGA+U. Le troisième chapitre sera dédié à la description de la méthode des

## INTRODUCTION GENERALE

---

ondes planes augmentées et linéarisées (FP-LAPW) avec un aperçu sur le code Wien2k. Le dernier chapitre présente les résultats obtenus et leurs interprétations. Enfin, une synthèse qui englobe tous les résultats obtenus, qu'ils soient bibliographiques ou théoriques donnée sous forme d'une conclusion générale.

### Références

- [01] S. Anwar, H. Efstathiadis, S. Qazi, *Handbook of Research on Solar Energy Systems and Technologies*, Engineering Science Reference Pub, 2012
- [02] L. Barreto, A. Makihira, K. Riahi, The hydrogen economy in the 21st century: a sustainable development scenario, *Int. J. Hydrogen Energy* **28** (3), (2003) 267
- [03] D. Pimentel, *Biofuels, Solar and Wind as Renewable Energy Systems: Benefits and Risks*, Springer-Verlag, New York (2008)
- [04] M. H. Dickson, M. Fanelli, *Geothermal Energy: Utilization and Technology*, Routledge Pub. (2005)
- [05] D. Gibson, *Hydroelectricity*, Smart Apple Media (2004)
- [06] K. W. Ford, *Studies on the more efficient use of Energy*, Ed. APS, New York (1975)
- [07] B. Sorensen, *Renewable Energy*, 1<sup>st</sup> edition, Academic Press, London (1979)
- [08] C. J. Winter, R.L. Sizmann and L.L. Vant-Hull, *Solar Power Plants*, Springer-Verlag, Berlin (1991)
- [09] F. Mesa, C. Calderón, G. Gordillo, *Thin Solid Films* 518 (2010) 1764–1766
- [10] K. Zimmer, X. Wang, P. Lorenz, L. Bayer, M. Ehrhardt, C. Scheit, A. Braun, *Physics Procedia* 56 (2014) 1024–1033
- [11] Z. Yu, Y. Yan, S. Li, Y. Zhang, C. Yan, L. Liu, Y. Zhao, *Applied Surface Science* 264 (2013) 197–201
- [12] N. M. Shinde, D. P. Dubal, D. S. Dhawale, C. D. Lokhande, J. H. Kim, G.H.Moon, *Materials Research Bulletin* 47 (2012) 302–307
- [13] J. Iljina, R. Zhang, M. Ganchev, T. Raadik, O. Volobujeva, M. Altosaar, R. Traksmaa, E. Mellikov, *Thin Solid Films* 537 (2013) 85–89
- [14] S. G. Lee, J. Kim, H. S. Woo, Y. Jo, A.I. Inamdar, S.M. Pawar, H. S. Kim, W. Jung, H. S. Im, *Current Applied Physics* 14 (2014) 254-258
- [15] K. Ito, T. Nakazawa, *Japanese Journal of Applied Physics* 27 (1988) 2094-2097
- [16] Z.-Y. Xiao, Y.-F. Li, B. Yao, R. Deng, Z-H. Ding, T. Wu, G. Yang, C-R. Li, Z-Y. Dong, L. Liu, L-G. Zhang, H-F. Zhao, *J. Appl. Phys.* 114 (2013) 183506.
- [17] M. Pilvet, M. Kauk-Kuusik, M. Altosaar, M. Grossberg, M. Danilson, K. Timmo, A. Mere, V. Mikli, *Thin Solid Films* **582** (2015) 180–183.
- [18] Z. Su, J. M. R. Tan, X. Li, X. Zeng, S. K. Batabyal, L. H. Wong, *Adv. Energy Mater.* 5 (2015) 1500682.

- [19] A.S. Ibraheam, Y. Al-Douri, Z. Nabeel, Al-Hazeem, U. Hashim, Deo Prakash, K. D. Verma, *J. Nanomater.* **2016** (2016) 7314714.
- [20] S. Kumar, Durgesh Kumar Sharma, S. Auluck, *Phys. Rev. B* **94** (2016) 235206.
- [21] J.C. Slater, *Adv. Quant. Chem.* **1** (1994) 5564.
- [22] P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev. B* **136** (1964) 864.
- [23] W. Kohn, L.S. Sham, *Phys. Rev.* **140** (1965) 113.
- [24] P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, *WIEN2K, an Augmented Plane Wave  $p$ Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties* (2001), ISBN 3- 9501031-1-2.

**CHAPITRE I : Généralités sur Les  
cellules solaires photovoltaïques**



## **I.1. Introduction**

Parallèlement aux préoccupations publiques croissantes concernant les problèmes environnementaux et le changement climatique, les investissements et les activités de recherches liés aux énergies renouvelables ont considérablement augmenté au cours de la dernière décennie. Du côté commercial, le coût des applications d'énergie renouvelable a été réduit à un niveau où il peut concurrencer les sources d'énergie traditionnelles, tandis que du côté de la recherche, de nouvelles technologies plus performantes ont été développées. Grâce à ces efforts, au cours des dernières années, la capacité annuelle supplémentaire d'énergie renouvelable a augmenté plus rapidement que toutes les sources non renouvelables combinées [1, 2].

Une source d'énergie renouvelable est une source qui se renouvelle suffisamment pour être considéré comme inépuisable. Elle est généralement issue d'éléments naturels abondants comme le rayonnement du soleil, le vent, les flux d'eau, la chaleur terrestre, les matières végétales... etc.

Il y a différentes types d'énergie renouvelable :

- Energie solaire : L'énergie lumineuse du soleil est transformée en électricité par des capteurs équipés des cellules photovoltaïques (Chauffe-eau, Electricité) [3,4].
- Energie hydraulique : Issue de l'énergie potentielle des eaux (gravité) [5].
- Energie éolienne : L'éolienne est un dispositif qui, en utilisant la force du vent, permet de produire de l'énergie renouvelable [6].
- Energie géothermique : La chaleur captée par cette technologie se trouve dans la terre. Elle provient du rayonnement quotidien du soleil et du sous-sol profond [7].
- Energie de la biomasse : La biomasse, ensemble de la matière vivante, concerne les produits organiques végétaux et animaux utilisés pour l'énergie ou l'agronomie [8].

## **I.2.Énergie solaire**

L'énergie solaire est l'énergie reçue par la terre provenant du soleil, véhiculée par son rayonnement diffusé à travers l'atmosphère.

Dans l'espace, l'énergie des photons peut être utilisée, par exemple pour propulser une voile solaire. Sur Terre, l'énergie solaire est à l'origine du cycle de l'eau, du vent et de la photosynthèse créée par le règne végétal, dont dépend le règne animal via les chaînes

alimentaires. L'énergie solaire est donc à l'origine de toutes les énergies sur Terre à l'exception de l'énergie nucléaire, de la géothermie et de l'énergie marémotrice.

L'Homme utilise l'énergie solaire pour la transformer en d'autres formes d'énergie : énergie alimentaire, énergie cinétique, énergie thermique, électricité ou biomasse. Par extension, l'expression « énergie solaire » est souvent employée pour désigner l'électricité ou l'énergie thermique obtenue à partir de cette dernière.

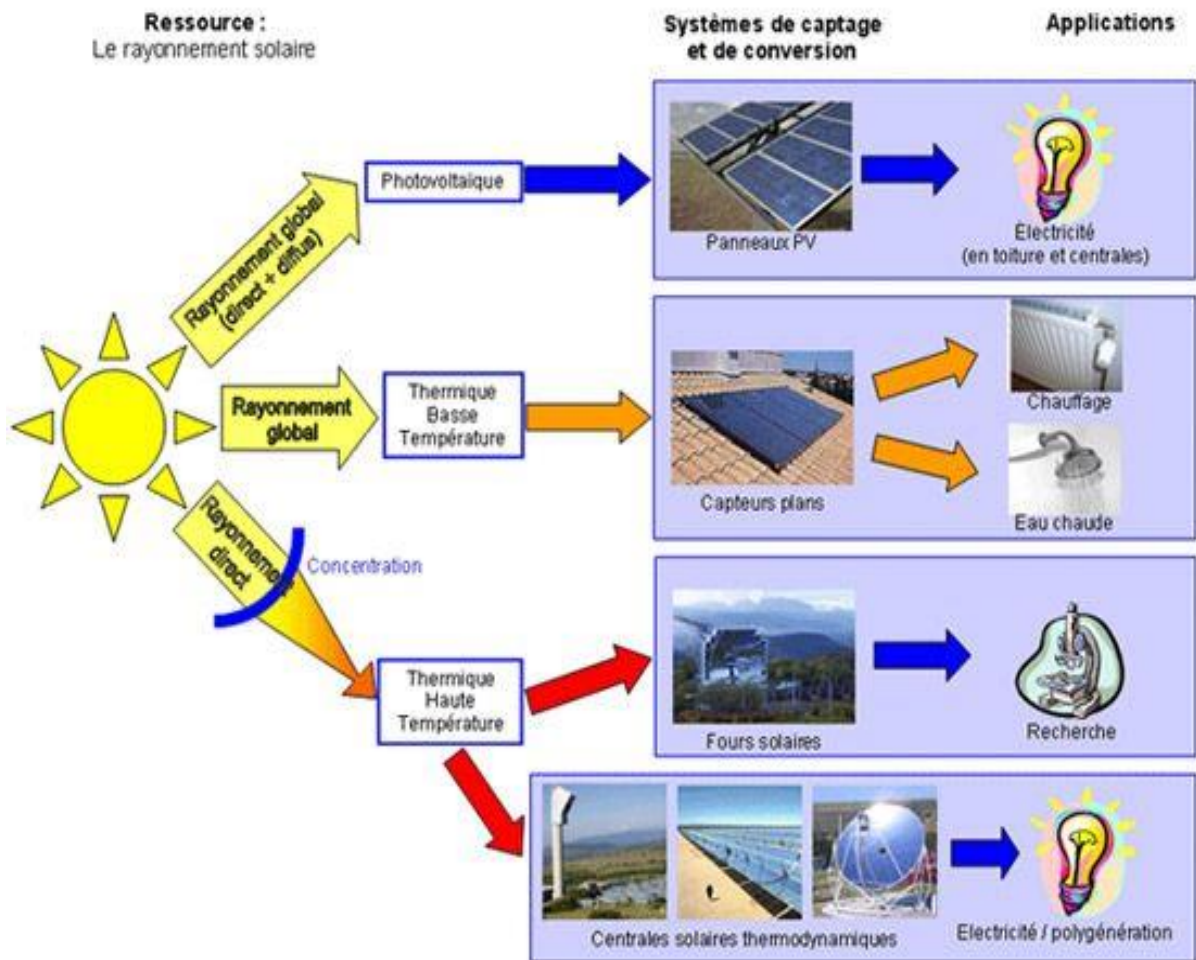
L'énergie solaire est disponible partout sur Terre. Chaque mètre carré reçoit en moyenne 2 à 3 kWh/jour en Europe du Nord, 4 à 6 kWh/jour en région Provence Alpes Côte d'Azur (PACA), ou entre les tropiques et en algérie reçoit, soit près de 3000 heures d'ensoleillement par an et une irradiation variant entre 4 et 7 kWh/jour près de 1700 kWh/m<sup>2</sup>/an au nord et 2263 kWh/m<sup>2</sup>/an au Sud du pays [9]. Les variations saisonnières été/hiver ne sont que de 20% entre les tropiques. L'exploitation de cette énergie peut se faire de deux manières :

### **I.2.1. Énergie thermique :**

L'énergie solaire est récupérée sous forme de chaleur en trois gammes de températures : faible, modérée et haute par des capteurs plans à liquide caloporteur. On chauffe ainsi l'eau sanitaire, les maisons, les piscines... Les rendements sont de 30 à 60% et les températures atteignent 60 à 80°C.

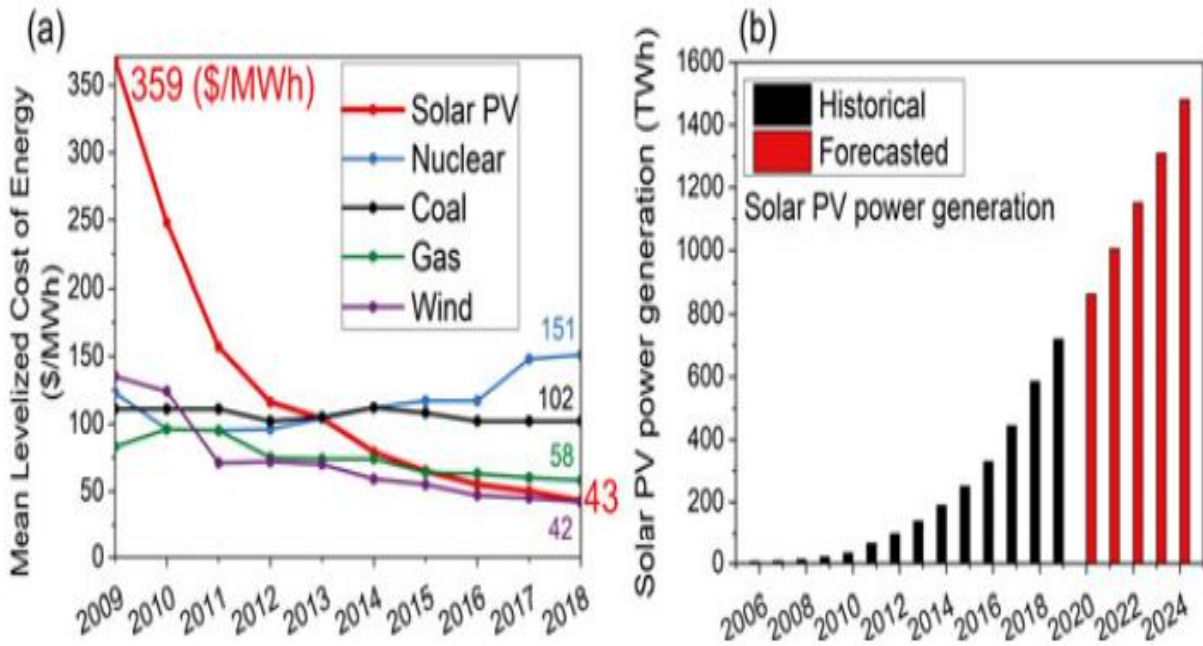
### **I.2.2. Énergie photovoltaïque :**

La conversion photovoltaïque est la transformation de l'énergie du photon en énergie électrique grâce au processus d'absorption de la lumière. Le terme « photovoltaïque » vient du grec « phos, photo » qui désigne la lumière et de « voltaïque », mot dérivé du physicien italien Alessandro VOLTA, connu pour ses travaux sur l'électricité. Une cellule photovoltaïque est donc une machine à produire de l'électricité sans mouvement circulaire, sans vapeur d'eau sous pression, sans turbine, sans refroidissement (sauf dans le cas des systèmes à concentration). Dès qu'elle reçoit le rayonnement solaire, elle se met à fonctionner (produit de l'électricité) [10].



**Fig.I.1.** Les différents rayonnements du Soleil et leurs utilisations [11]

Dès 2010 à aujourd'hui, le prix des cellules photovoltaïques a diminué de 90 % et est passé de l'une des sources d'électricité les plus chères à la source la moins chère dans de nombreuses régions, comme le montre le marché américain à **La Fig.I.2.(a)** [12-14]. La capacité solaire photovoltaïque (PV) ayant la plus forte augmentation parmi les autres sources d'énergie renouvelables. **La Fig.I.2. (b)** illustre la production d'énergie solaire PV historique et prévue à partir de l'**Agence internationale de l'énergie IAE**. [15]



**Fig.I.2.** : (a) Évolution du coût actualisé de l'énergie pour certaines sources d'électricité sélectionnées. [12] (b) Production d'énergie solaire PV historique et prévue de l'IAE. [15]

### I.3. Historique de l'énergie photovoltaïque:

Une cellule solaire (également appelée cellule photovoltaïque) est un dispositif électrique à l'état solide qui convertit l'énergie solaire directement en électricité par l'effet photovoltaïque. Les cellules solaires, ces dernières années, ont attiré une attention considérable en raison de la durabilité et de la propreté de l'énergie solaire. L'effet photovoltaïque a été découvert pour la première fois par le physicien français Becquerel [16] en 1839 lorsqu'il a observé que l'action de la lumière sur une électrode de platine recouverte d'argent immergée dans un électrolyte produisait un courant électrique. En 1883, la première cellule photovoltaïque a été construite par Charles Fritts qui a recouvert le semi-conducteur de sélénium (Se) d'une couche extrêmement fine d'or (Au) pour former les jonctions. L'appareil n'avait qu'environ 1% d'efficacité. Ohl [17] a breveté une cellule solaire à semi-conducteur à jonction en 1946, qui a été découverte alors qu'il travaillait sur la série d'avancées qui conduiraient au transistor. Plus tard, la première cellule solaire en silicium cristallin avec une efficacité de conversion de 6% a été rapportée par Chapin, Fuller et Pearson [18] de "Bell Telephone Laboratories" en 1954. La même année, Reynolds et ses collaborateurs [19] ont rapporté une cellule solaire à hétérojonction sulfure cuivreux/sulfure de cadmium ( $\text{Cu}_2\text{S}/\text{CdS}$ ) avec une efficacité d'environ 6%. Dans les

années suivantes, les dispositifs photovoltaïques à jonction p-n en GaAs, phosphore d'indium ( $\text{In}_2\text{P}_3$ ) et CdTe ont été stimulés par des travaux théoriques indiquant que ces matériaux offriraient un rendement de conversion plus élevé.

Le photovoltaïque est devenu un sujet d'intérêt intense lors de la crise énergétique des années 1970. Des dispositifs et des matériaux photovoltaïques moins chers et l'amélioration de l'efficacité de conversion des dispositifs ont été poursuivis. Au cours des années 1990, l'intérêt pour le photovoltaïque s'est accru, parallèlement à une prise de conscience croissante de la nécessité de sécuriser l'électricité alternative aux combustibles fossiles. Il est d'abord devenu compétitif dans les contextes où l'alimentation électrique conventionnelle est coûteuse, par exemple pour les applications éloignées de faible puissance. Pour partager une part importante du marché mondial de l'énergie, une réduction substantielle des coûts de l'énergie photovoltaïque est nécessaire. Aujourd'hui, de nouveaux matériaux et technologies sont recherchés par diverses institutions et organisations pour atteindre l'objectif de réduction significative des coûts.

#### **I.4.Principe de fonctionnement d'une cellule photovoltaïque**

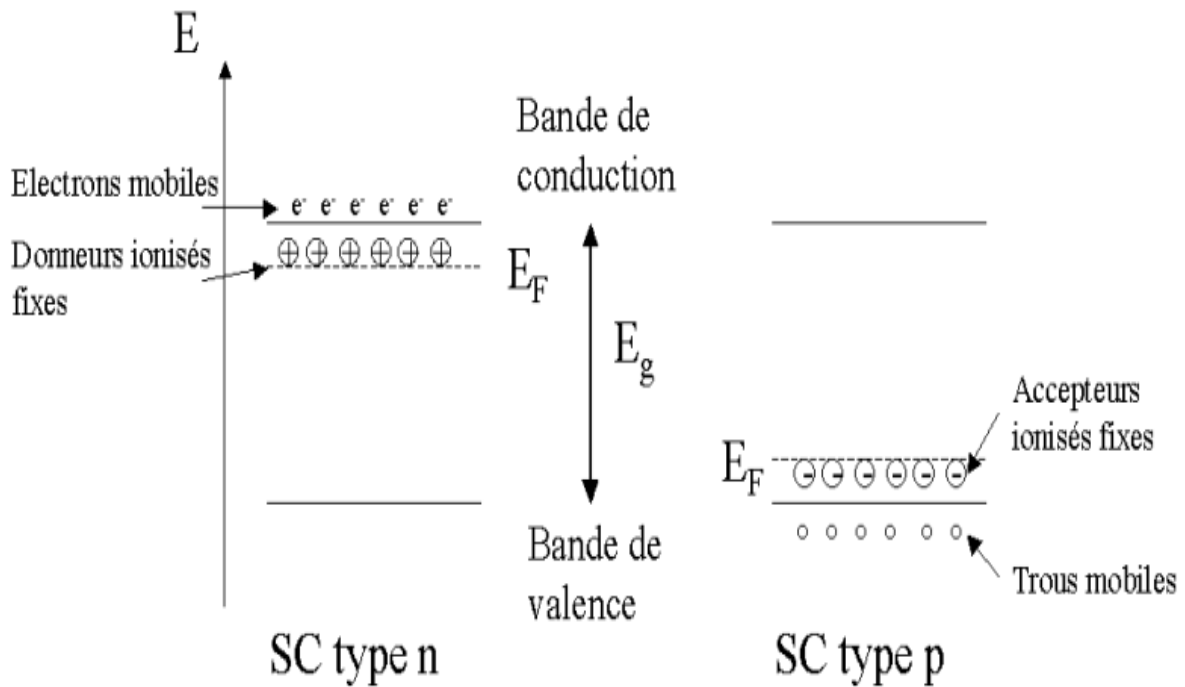
Une cellule photovoltaïque est un composant électronique qui, exposé à la lumière solaire, génère de l'électricité. Elle a un mode de fonctionnement basé sur la technologie des semi-conducteurs. En pratique, une cellule photovoltaïque est constituée par la mise en contact d'un matériau de type p et un autre de type n (jonctions p-n).

##### **I.4.1.Les semi-conducteurs**

Les semi-conducteurs(SC) sont des matériaux dont la conductivité est intermédiaire entre les isolants et les conducteurs. Les électrons de la couche périphérique, dite de valence, ne peuvent circuler que si on leur apporte un rapport d'énergie extérieure (énergie solaire par exemple) pour les libérer de leurs atomes. Un semi-conducteur est un matériau présentant une bande interdite ( $E_g$ ) de quelques eV appelée gap.  $E_g$  est l'écart d'énergie défini entre sa bande de valence ( $E_v$ ) et sa bande de conduction ( $E_c$ ), cette grandeur varie de 1 à 1,8 eV pour les applications photovoltaïques.

Le niveau de fermi est défini comme étant le dernier niveau d'énergie occupé par les électrons. Sa position est fonction de la concentration des porteurs de charges. Pour un semi-conducteur intrinsèque (dépourvu de défauts) le niveau de fermi est situé à égale distance de la bande de valence et la bande de conduction. Un semi-conducteur est de type

n lorsque les électrons sont les porteurs de charge majoritaires, dans ce cas, le niveau de Fermi se situe près de la bande de conduction. Il est de type p lorsque les trous deviennent les porteurs de charge majoritaires, et le niveau de Fermi est proche de la bande de valence. La **Fig.I.3.** présente les deux types de semi-conducteurs avec la position du niveau de Fermi  $E_F$ .



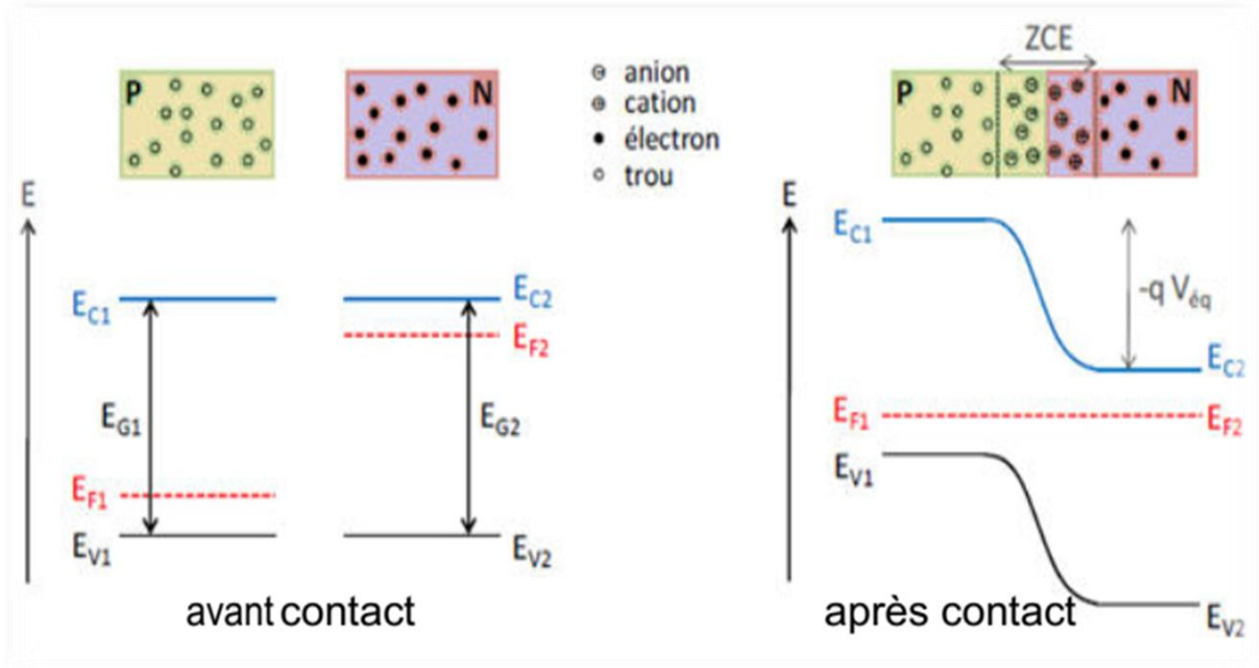
**Fig.I.3.** Semi-conducteurs de type n et p et positions des niveaux de Fermi  $E_F$ [20].

#### I.4.2. Jonction PN et principe de fonctionnement

L'une des étapes clés du fonctionnement d'une cellule photovoltaïque est la séparation des électrons et des trous avant qu'ils ne se recombinent au sein du matériau. Cette séparation électron/trou peut être obtenue par une différence de potentiel réalisée en mettant en contact 2 Semi-conducteurs, un de type p et autre de type n, créant une jonction p-n.

Sous l'effet du gradient de concentration, les porteurs majoritaires, les trous dans le Semi-conducteur de type p et les électrons dans le Semi-conducteur de type n vont diffuser au travers de l'interface p/n. Ces porteurs vont alors se recombiner. La zone sans porteur mobile (atomes ionisés) ainsi créée est appelée zone de charge d'espace (ZCE). Il y a ainsi création d'un champ électrique qui s'oppose à la diffusion des porteurs majoritaires. Ce champ électrique permet la migration des trous vers la zone dopée p dans le sens du champ

et les électrons vers la zone dopée n en sens inverse au champ. L'alignement du niveau de Fermi  $E_F$  induit une courbure des bandes ainsi qu'une barrière de potentiel  $-qV$  à l'interface. Le principe de formation de la jonction p-n est présenté en **Fig.I.4**.



**Fig.I.4.**Diagramme énergétique des deux semi-conducteurs de type p et n et les courbures des bandes après mise en contact [20].

Sous éclaircissement (**Fig.I.5**), un semi-conducteur absorbe les photons incidents lorsque leur énergie ( $h\nu$ ) est plus grande que celle de la bande interdite ( $E_g$ ) (étape1). Le photon incident peut enlever un électron à un atome situé dans la bande de valence. L'énergie ainsi absorbée par cet électron est nécessaire pour lui permettre d'occuper un état libre de la bande de conduction (étape 2). Et Afin d'évite la recombinaison du trou ainsi créé avec un électron libre du réseau pour dissiper le surplus d'énergie lié à la création de cette paire électron libre/trou. Le dispositif photovoltaïque qui utilise la jonction p-n permet de limiter au maximum cette recombinaison grâce au champ électrique créé au niveau de la jonction qui permet de récupérer les électrons enlevés pour produire du courant électrique (étape 3) [21].

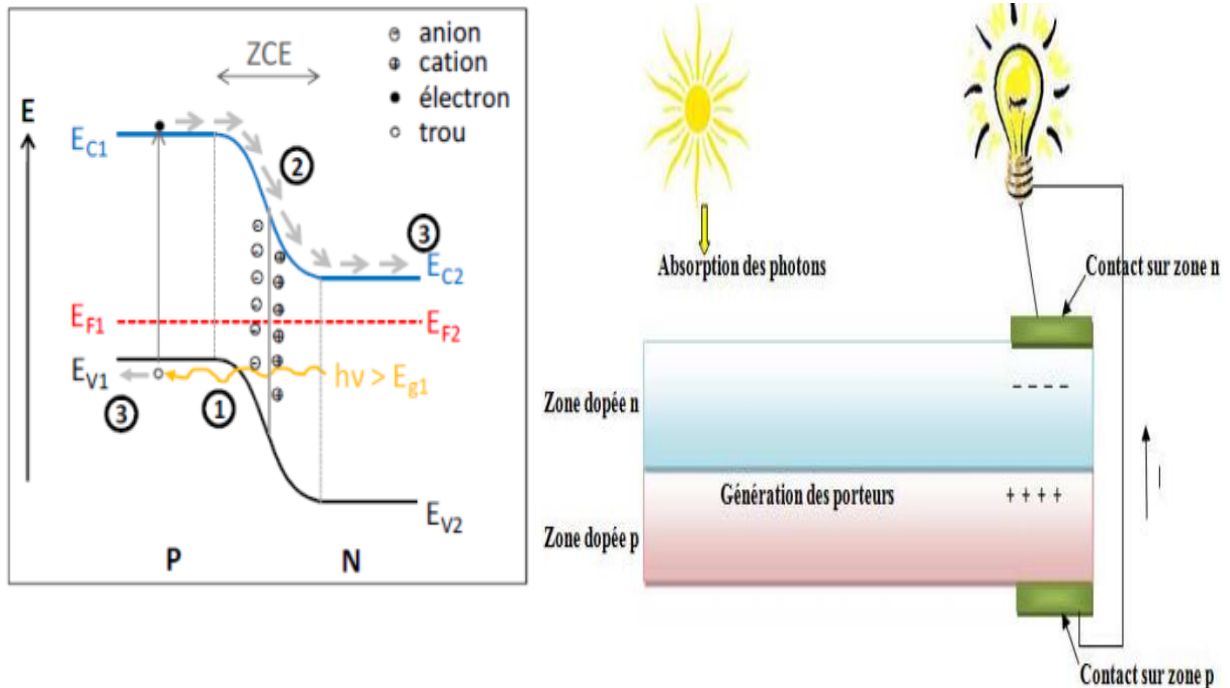


Fig.I.5.Schéma de principe de fonctionnement d'une cellule photovoltaïque[22].

### I.5.Paramètres caractéristiques d'une cellule photovoltaïque

La Fig.I.6 représente la caractéristique courant-tension (J-V) de la cellule photovoltaïque, les différents paramètres caractéristiques de la cellule sont les suivants :

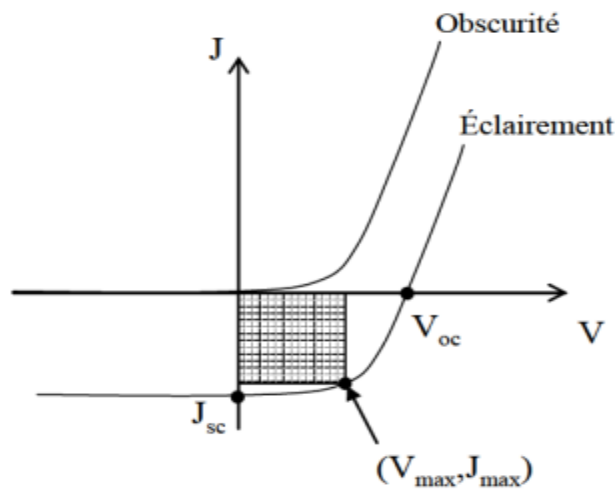


fig.I.6 caractéristique courant-tension (J-V) de la cellule photovoltaïque[23].



$V_{oc}$ : tension de circuit ouvert, ( $J=0$ )

$J_{sc}$  : densité de courant de court-circuit, ( $V=0$ )

$V_{max}$  : tension correspondante à la puissance maximale fournie.

$J_{max}$  : courant correspondant à la puissance maximale fournie.

La grandeur  $V_{oc}$  est donnée par la relation :

$$V_{oc} = \frac{TK_B}{q} \ln \left( \frac{J_{sc}}{J_s} + 1 \right) \quad (I.1)$$

Où  $K_B$  est la constante de Boltzmann,  $q$  la charge électrique élémentaire,  $T$  la température absolue et  $J_s$  la densité de courant de saturation.

Le facteur de forme (FF) [24] qui détermine la qualité électrique de la cellule est défini comme le rapport de

$$F.F = \frac{V_{max} \cdot J_{max}}{V_{co} \cdot J_{sc}} \quad (I.2)$$

Où  $V_{max}$  correspondant à  $J_{max}$  se produit au point de puissance maximale,  $P_{max} = J_{max} \cdot V_{max}$

L'efficacité de conversion ( $\eta$ ) d'une cellule solaire est le rapport entre la puissance électrique fournie par la cellule et la puissance incidente ( $P_{inc}$ ) [25].

$$\eta = \frac{P_{max}}{P_{inc}} = \frac{J_{max} \cdot V_{max}}{P_{inc}} = \frac{FF \cdot V_{co} \cdot J_{sc}}{P_{inc}} \quad (I.3)$$

## I.6. Les technologies des cellules photovoltaïques

Dans la technologie PV, l'effet photovoltaïque joue un rôle clé dans la production d'électricité à partir du rayonnement solaire. Divers matériaux semi-conducteurs peuvent être utilisés dans la fabrication de cellules PV, y compris des matériaux à base de silicium, des matériaux non à base de silicium et un certain nombre de matériaux avancés. Parmi ces matériaux semi-conducteurs, le silicium est le matériau principal pour la production de cellules PV. Les cellules photovoltaïques fabriquées à partir de matériaux en silicium se sont avérées fiables dans les champs solaires photovoltaïques. Les technologies PV à base de silicium peuvent être regroupées en trois types : le silicium monocristallin (m-Si ou mono-Si), le silicium polycristallin (poly-Si ou multi-Si) et le silicium amorphe en couches minces (a-Si) [26]. La technologie du silicium occupe aujourd'hui environ 80 % du marché

du PV. Parmi les cellules photovoltaïques à base de silicium, les cellules monocristallines sont généralement de couleur noire ou grise et ont des rendements plus élevés et des prix plus élevés car elles sont fabriquées à partir de silicium monocristallin pur. Les cellules photovoltaïques polycristallines sont fabriquées à partir de lingots de silicium multicristallin. Ils peuvent être facilement fabriqués avec des tons bleus brillants multicolores. Ils sont moins chers mais moins efficaces. Dans les cellules PV au silicium amorphe, une fine couche de silicium non cristallisé est fixée au substrat, ce qui rend la cellule relativement mince. La couleur des cellules de silicium amorphe est brun rougeâtre ou noire. Les rendements énergétiques de ces cellules photovoltaïques à base de silicium sont très différents les uns des autres. Pour les cellules monocristallines, le rendement varie entre 16% et 24%. L'efficacité des cellules polycristallines varie entre 14 et 18 %. Pour ces deux cellules, la puissance unitaire varie entre 75 et 155 Wp/m<sup>2</sup>. Quant aux cellules en silicium amorphe, le rendement varie de 4 % à 10 % et la puissance par unité de surface est typiquement de 40 à 65 Wp/m<sup>2</sup> [27].

En plus des cellules PV à base de silicium, divers types innovants de cellules PV sont toujours en cours de développement ou sont continuellement améliorés afin d'améliorer l'efficacité énergétique, ainsi que de réduire les coûts de fabrication, d'exploitation et de maintenance des cellules PV. Les technologies PV existantes peuvent être généralement classées en trois générations en fonction de leurs attributs techniques [28]. La **Fig. I.7** illustre les trois générations des cellules photovoltaïques existantes.



**fig.I.7** Les trois générations des cellules photovoltaïques existantes[29].

La technologie Si wafer est la technologie de base utilisée pour les cellules PV de première génération. Les cellules PV en silicium monocristallin et polycristallin font partie de cette génération. Ces cellules ont universellement une structure à jonction unique. Le rendement théoriquement le plus élevé de cette structure est de 33 %. Généralement, les cellules PV de première génération durent plus longtemps et ont un rendement plus élevé que les autres cellules PV. Cependant, leurs coûts de processus de fabrication sont plus élevés en termes de consommation d'énergie et de main-d'œuvre, et leurs performances se dégradent

facilement dans des conditions de température plus élevées. Les cellules de première génération sont actuellement les cellules les plus efficaces et les plus utilisées parmi les trois générations [30].

Les cellules PV de deuxième génération sont toujours des dispositifs à simple jonction, mais par rapport aux cellules de première génération, leur consommation de coût de fabrication en termes de matériau semi-conducteur est significativement inférieure.

Les cellules PV de deuxième génération sont généralement fabriquées par la technologie PV à couche mince. Par rapport aux cellules de première génération, elles sont généralement constituées de très fines couches de matériaux semi-conducteurs. Les procédés de fabrication de ces cellules sont simples et consomment moins de matériaux donc elles coûtent moins cher que les cellules de première génération. En utilisant moins de matériaux semi-conducteurs, leurs efficacités sont inférieures à celles des cellules de première génération à base de silicium. Il existe principalement trois types de cellules dans cette génération, notamment le silicium amorphe, le CdTe et le CIGS (copper, indium, gallium, selenide). L'ensemble occupe environ 20 % du marché total du PV. Les cellules PV CdTe bénéficient du coût de fabrication le plus bas parmi toutes les technologies actuelles à couches minces. L'efficacité des cellules CdTe varie de 9,4% à 13,8%. Le CIS (Copper, indium, selenide) et le CIGS sont les matériaux les plus appropriés pour la technologie PV à couche mince et leur efficacité est généralement de 11 à 18,7 % [31]. La couleur des cellules à couches minces sans silicium est souvent du gris foncé au noir.

L'objectif principal des cellules PV de troisième génération est de produire des dispositifs à haut rendement qui utilisent toujours la technologie des couches minces dans les cellules PV de deuxième génération. Ces cellules visent à rendre la technologie solaire PV plus efficace et moins coûteuse en utilisant une variété de nouveaux matériaux comme les encres solaires, les nanotubes, les colorants organiques, les plastiques conducteurs, etc. La plupart des travaux de recherches et développements sur la technologie PV de troisième génération sont désormais menés dans des conditions de laboratoire par des groupes de recherche dans des universités ou des entreprises. Par conséquent, la plupart de ces technologies ne sont toujours pas disponibles dans le commerce.

Actuellement, bien que les tentatives de recherche et de développement visant à réduire le coût et à améliorer l'efficacité des cellules PV soient en cours d'élaboration concernant

diverses technologies PV par des chercheurs du monde entier, malheureusement, la majorité des marchés PV sont actuellement couverts par le premier et les cellules photovoltaïques de deuxième génération.

## **I.7. Les cellules solaires à base de CZTS**

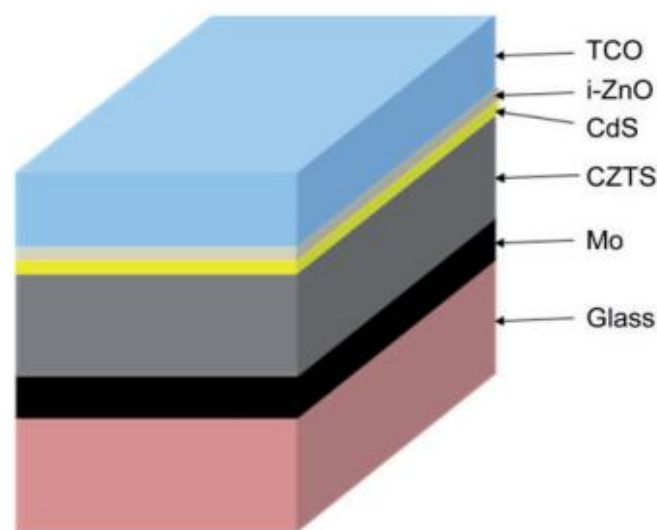
Récemment, un nouveau matériau, le  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  (CZTS) a été proposé. Le CZTS est un matériau SC à gap direct pour lequel les chercheurs ont porté un intérêt croissant ces dernières années en vue de son intégration dans des dispositifs PV en couche mince.

CZTS surpasse de nombreux dispositifs photovoltaïques déjà commercialisés tels que le CIGS et CdTe avec ses propriétés optoélectroniques de bon augure. En raison de certaines caractéristiques favorables pour les dispositifs photovoltaïques, le CZTS a déjà été utilisé dans différentes structures de dispositifs photovoltaïques. Les éléments constitutifs de la couche mince CZTS - cuivre, zinc, étain et soufre - sont plus réalisables et facilement disponibles sur le marché [32]. En outre, la bande interdite optimale requise pour le photovoltaïque semi-conducteur ( $\sim 1,5$  eV) est très proche de la bande interdite du CZTS (1,4-1,5 eV). De plus, le coefficient d'absorption élevé et sa conductivité de type p permet au CZTS d'être utilisé comme couche absorbante dans des structures photovoltaïques à plusieurs couches. En plus de cela, une faible toxicité, une bande interdite réglable, des performances comparativement meilleures en lumière indirecte et à haute température, et une plus grande utilité dans les opérations à couches minces flexibles ont fait des cellules solaires à couches minces CZTS l'un des candidats les plus prometteurs pour récolter l'énergie renouvelable. Les cellules solaires CZTS ont montré une amélioration remarquable de leurs performances, atteignant 12,6% d'efficacité en 2013 [33]. Cependant, les performances de ces appareils n'ont pas connu d'amélioration significative depuis lors, malgré de nombreux efforts. Ceci est le résultat de plusieurs défis, dont certains incluent une abondance d'états de défauts de niveau profond, une région de stabilité de phase étroite et une architecture de dispositif non idéale. Actuellement, de nombreux chercheurs travaillent sur CZTS pour résoudre les problèmes qui entravent le potentiel des cellules solaires CZTS.

### **I.7.1. Structure d'une cellule à base de CZTS**

Les cellules photovoltaïques à base de CZTS sont constituées de plusieurs couches. La structure la plus couramment rencontrée est représentée sur la **Fig. I.8**. Un film mince de

molybdène d'une épaisseur de 500 à 700 nm est déposé par pulvérisation cathodique sur un substrat de verre en tant que contact arrière car le Mo est stable dans des conditions réactives difficiles telles que la vapeur contenant du soufre et les hautes températures. La couche absorbante, un film mince CZTS de type p d'une épaisseur allant de 1,0 à 2,0  $\mu\text{m}$  est ensuite enduit sur un film mince Mo. Pour former une jonction p-n avec le CZTS de type p, un film mince de CdS de type n de 50 à 100 nm est déposé sur la couche absorbante, généralement par dépôt de bain chimique. La surface du film mince CZTS est trop rugueuse pour être entièrement recouverte par un film mince CdS, ce qui entraîne un court-circuit entre le contact avant et le contact arrière. Pour éviter les fuites, un film mince de ZnO intrinsèque (i-ZnO) de 50 ~ 90 nm est généralement revêtu par pulvérisation sur CdS avant qu'un film mince d'oxyde conducteur transparent (TCO) de 500 ~ 1000 nm ne soit déposé par pulvérisation en tant que couche de contact avant de la cellule. Enfin, pour mesurer électriquement la propriété I-V de la cellule solaire CZTS, la grille Ni/Al est déposée séparément sur les couches TCO et Mo. [34]

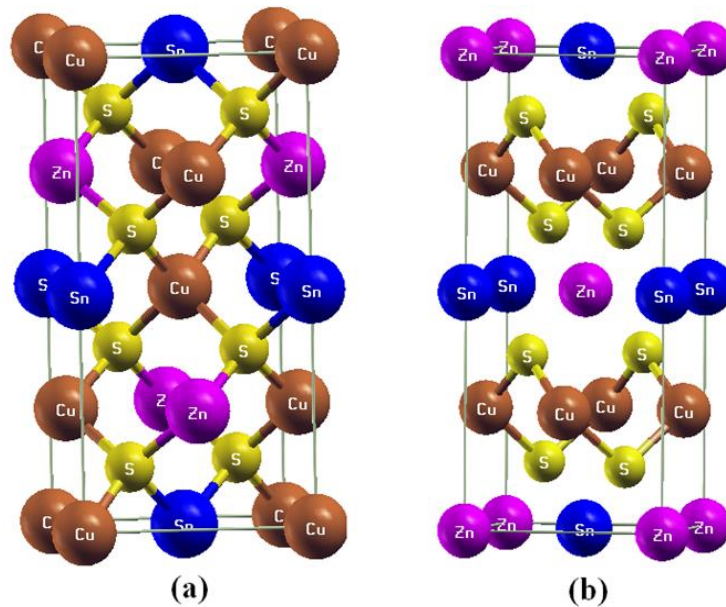


**Fig.I.8.** Structure schématique d'une cellule solaire CZTS typique. [34]

### I.7.2. Structure et propriétés fondamentales du CZTS

La bibliographie présente deux structures pour ce composé : la kesterite (groupe d'espace  $I-4$ ) et la stannite (groupe  $I-42m$ ) [35-40]. Les deux systèmes cristallins sont tétragonaux, et la seule différence entre eux est la position de leurs atomes Cu et Zn comme indiqué par

Schorr [39,41]. La **Fig. I.9** montre les structures de stannite et de késtérite de  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ . Des calculs de premier principe ont également été effectués pour prédire la structure du CZTS. Ils montrent que la késtérite est plus stable que la stannite même si la différence d'énergie entre ces deux structures est faible. [41,42]. Schorr et ces collaborateurs ont confirmé expérimentalement par diffraction de neutrons que la structure késtérite est la plus stable [43]. Les constantes de réseau du CZTS rapportées dans la littérature sont a dans la plage de 5,40 à 5,47 Å et c est dans la plage de 10,63 à 10,96 Å, comme le montre **Tableau I.1**.



**Fig. I.9.** (a) Structures cristallines de késtérite (groupe d'espace I-4) et (b) de stannite (groupe d'espace I-42m) pour CZTS

**Tableau I.1.** Constantes de réseau pour la kesterite et la stannite de CZTS rapportées dans la littérature[44].

Structure	a (Å)	c (Å)	V (Å <sup>3</sup> )	Référence
Stannite	5.427	10.848	319.5	[45]
Stannite	5.435	10.822	319.7	[46]
Stannite	5.426	10.81	318.3	[47]
Stannite	5.458	10.960	326.5	[48]
Kesterite	5.427	10.871	320.2	[49]
Kesterite	5.40	10.81	315.2	[50]
---	5.44	10.89	322.3	[51]
Kesterite	5.467	10.923	326.5	[48]
Kesterite	5.421	10.816	317.9	[52]
Kesterite	5.432	10.840	319.9	[53]

CZTS montre une conduction de type p. Les propriétés électroniques et optiques des films CZTS monophasés rapportés dans la littérature sont présentées dans le **Tableau I.2**. La densité de porteurs, la mobilité et la résistivité du CZTS se situent respectivement dans la plage de  $10^{16}$ - $10^{19}$  cm<sup>-3</sup>, 0,1-30 cm<sup>2</sup>/V·s et 0,1-500 Ω·cm. La bande interdite de CZTS était comprise entre 1,45 et 1,52 eV, comme indiqué dans ce tableau. Le coefficient d'absorption est supérieur à  $10^4$ cm<sup>-1</sup> au bord d'absorption. La position du bord de la bande de conduction et de valence par rapport au vide est respectivement de -4,21 et -5,71 eV.



**Tableau I.2.** Densité de porteur, mobilité et résistivité des films CZTS déterminées par mesure de Hall dans la littérature, et bande interdite des films CZTS dans la littérature[44].

Méthode	Densité de porteur $n$ ( $\text{cm}^{-3}$ )	mobilité $\mu$ ( $\text{cm}^2/\text{Vs}$ )	résistivité $\rho$ ( $\Omega \cdot \text{cm}$ )	Bande interdite $E_g$ (eV)	Référence
Sputtering	$>5 \times 10^{19}$	$<0.1$	500	1.45	[54]
Sputtering	$8.0 \times 10^{18}$	6.0	0.13	1.50	[55]
Sputtering	$8.2 \times 10^{18}$	6.32	0.16	1.51	[56]
Ball milling	$3.8 \times 10^{18}$	12.61	-	1.49	[57]
Sputtering	$3.9 \times 10^{16}$	30	5.4	1.52	[58]

### I.7.3.Méthodes de synthèse pour le CZTS

Les différentes méthodes de synthèse adoptées et leur diagramme d'efficacité sont présentés dans le **Tableau I.3. [59]**. L'efficacité du dispositif CZTS fabriqué varie selon la méthode de synthèse adoptée. L'efficacité du dispositif dépend de facteurs tels que la vitesse de dépôt, l'épaisseur de la couche et la méthode de synthèse adoptée. Le tableau 1 illustre les différentes méthodes et l'efficacité respective obtenue. La méthode de synthèse du CZTS dépend du substrat utilisé et de ses limites d'utilisation sur les méthodes de synthèse particulières. Chaque méthode utilise son dépôt unique des éléments par ordre les uns après les autres ou le dépôt de tous les éléments en même temps.

**Tableau I.3.** Les différentes méthodes de synthèse pour le CZTS[59].

Méthode	Précurseur	Efficacité (%)	année	Référence
<b>Sputtering</b>	Cu, SnS, ZnS	6.77	2008	[60]
<b>Electrochemical</b>	Cu, Zn, Sn	3.14	2009	[61]
<b>NP-based method</b>	Acétylacétonate de cuivre(II), acétate de zinc, chlorure d'étain(II) déshydraté soufre élémentaire	0.23	2009	[62]
<b>Screen-printing</b>	Microparticule CZTS	0.49	2010	[63]
<b>CBD-ion exchange</b>	chlorure d'étain déshydraté, acétate de zinc déshydraté, aqueux Cu <sup>2+</sup>	0.16	2011	[64]
<b>Electron Beam deposition</b>	Cu, Zn et Sn	5.43	2011	[65]
<b>Sol gel-based method</b>	Acétate de cuivre (II) monohydraté Acétate de zinc (II) déshydraté Chlorure d'étain (II) déshydraté	2.23	2011	[66]
<b>Pulsed laser deposition</b>	Pastille CZTS fabriquée en interne	3.14	2011	[67]
<b>Spray pyrolysis</b>	pas disponible	1.15	2011	[68]
<b>Ink based fabrication</b>	pas disponible	11	2012	[69]
<b>Vacuum Sputtering</b>	Cu <sub>2</sub> , Zn, Sn, S <sub>4</sub>	6.8	2013	[70]
<b>Rapid Thermal Annealing</b>	Cu <sub>2</sub> , Zn, Sn, S <sub>4</sub>	2.56	2014	[71]
<b>Sputtering</b>	Cu <sub>2</sub> , Zn, Sn, S <sub>4</sub>	3.74	2018	[72]

#### 1.7.4. Les Composés de type Cu<sub>2</sub>Zn<sub>1-x</sub>Cd<sub>x</sub>SnS<sub>4</sub> (CZCTS)

L'un des critères les plus fondamentaux pour qu'un semi-conducteur soit adapté aux applications photovoltaïques est l'absorption des photons incidents pour créer des paires électron-trou. Pour l'absorption du rayonnement solaire, il est nécessaire de choisir la

bande interdite du matériau absorbant de manière appropriée. La limite de Shockley-Queisser, qui décrit la limite d'efficacité thermodynamique pour la conversion de l'énergie solaire photovoltaïque en fonction de la bande interdite de l'absorbeur utilisé dans le dispositif de cellule solaire à jonction unique, donne ici la limite supérieure et inférieure de la bande interdite [73]. Pour le spectre solaire, une efficacité maximale d'environ 30 % peut être atteinte avec des matériaux dont les bandes interdites sont comprises entre 1,0 et 1,5 eV [73]. Pour atteindre la bande interdite idéale et améliorer l'efficacité, l'ingénierie de la bande interdite est possible. Dans une cellule solaire à simple jonction à base de kesterite, le rapport S/Se a été modifié dans plusieurs études [74-77]. La meilleure efficacité (12,6 %) a été obtenue en modifiant le rapport S/Se dans le matériau absorbant formant les solutions solides de CZTSSe [78]. Cependant, il est très difficile de contrôler le rapport anionique de S/Se (et donc de contrôler la bande interdite) avec précision à travers les processus de recuit. Par conséquent, une autre méthode pour modifier la bande interdite en ajustant les cations métalliques lors de la synthèse de l'absorbeur, par exemple en contrôlant le rapport Zn/Cd [79-81] ou Sn/Ge [82-84], peut être une meilleure alternative. . Pour la plupart des semi-conducteurs composés, il est communément accepté que la substitution d'atomes plus lourds du même groupe dans le tableau périodique entraîne des bandes interdites plus étroites. Comme il est nécessaire de réduire la bande interdite du CZTS pour une absorption optimale et une plus grande efficacité, nous pouvons remplacer l'atome de Zn par l'atome de Cd, qui appartient au même groupe d'éléments et est plus grand que le Zn. La synthèse de couches minces d'alliage  $\text{Cu}_2\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{SnS}_4$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) par la méthode sol-gel a été rapportée [80] pour atteindre l'objectif de l'ingénierie de la bande interdite dans les cellules solaires à base de  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ . Xiao et al. [80] ont rapporté que la bande interdite optique de l'alliage CZCTS pouvait être modifiée en continu de 1,55 à 1,09 eV lorsque Cd varie de 0 à 1, comme déterminé par les mesures d'absorption optique. Les bandes interdites des films CZCTS, qui ont été réalisés par spin-coating des solutions précurseurs suivies d'un traitement post-sulfuré, déterminées par des spectres de transmission optique ont été présentées pour être contrôlées linéairement en ajustant les rapports  $\text{Cd}/(\text{Cd} + \text{Zn})$  des précurseurs de synthèse de 1,35 ( $x = 0$ ) à 1,15 eV ( $x = 1,0$ ) [81]. Afin de clarifier l'inadéquation des énergies de bande interdite.

Dernièrement, Su et ces collaborateurs [85] ont montré que l'efficacité des cellules solaires  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  pouvait être améliorée jusqu'à 9,82 % grâce à la substitution partielle de l'atome de Zn par un atome de Cd ( $x = 0,4$ ) en formant la solution solide  $\text{Cu}_2\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{SnS}_4$

( $x = 0-1$ ). La substitution de Zn par Cd dans le CZTS a induit la transformation de phase de la kesterite à la stannite lorsque  $x > 0,6$ . De plus, la microstructure des couches minces CZTS a été améliorée. Il a également été constaté que la variation de la teneur en Cd modifiait la largeur d'appauvrissement, la densité de charge et la résistance série dans les dispositifs CZCTS [79]. Il a été supposé que la variation des paramètres d'un dispositif de cellule solaire en fonction du rapport Zn/Cd pouvait être attribuée au changement de la structure électronique de la masse du film mince CZCTS. Cela est dû à la transformation de phase de la kesterite à la stannite, qui à son tour affecte l'alignement des bandes à l'interface CZCTS/CdS et la séparation de charge à cette interface.

Yan et ces collaborateurs [79] ont montré aussi que l'introduction de Cd dans le CZTS réduisait significativement la queue de bande, ce qui était confirmé par la réduction de la différence entre l'énergie de position du pic de photoluminescence et la bande interdite optique ( $E_g$ ) ainsi que par une diminution de l'énergie d'Urbach. La microstructure, la durée de vie des porteurs minoritaires et les propriétés électriques de l'absorbeur CZTS ont été considérablement améliorées par l'alliage au Cd. De plus, les analyses par spectroscopie photoélectronique à rayons X (XPS) montrent que l'alliage partiel de Cd réduit légèrement la bande interdite de CZTS en élevant le maximum de la bande de valence de CZTS. Avec ces influences positives du Cd, plus de 11 % d'efficacité de conversion de puissance (PCE) de la cellule solaire CZCTS ont été atteints [79].

Ibraheam et ces collaborateurs [86] ont fabriqué les nanofibres d'alliages quinaires  $\text{Cu}_2\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{SnS}_4$  (CZCTS) via la technique d'électrofilage, suggèrent que les concentrations de Cd sont directement corrélées à la constante de réseau et au module de masse qui reflète la rigidité des nanofibres d'alliages quinaires  $\text{Cu}_2\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{SnS}_4$ . On a constaté que la bande interdite diminuait avec l'augmentation des concentrations de Cd. Le rendement de conversion de puissance de 3 % a été obtenu pour les cellules solaires à base de  $\text{Cu}_2\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{SnS}_4$  lorsque la concentration en x Cd est égale à 0,6.

M. Pilvet et ces collaborateurs [87] présentent une étude systématique des solutions solides de  $\text{Cu}_2\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{SnS}_4$  ( $x = 0-1$ ) de poudres monograins synthétisées dans du sel fondu de KI. Les résultats de cette étude ont montré que la constante de réseau d'axe a augmenté linéairement de 5,433 à 5,593 Å lorsque la teneur en Cd augmente de 0 à 1 dans le composé  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ . Des études structurales par XRD (X-ray diffraction) et Raman ont suggéré que les solutions solides de  $\text{Cu}_2\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{SnS}_4$  ont une structure de type kesterite

dans la région  $0 \leq x \leq 0,3$  et qu'elles existent dans une structure de type stannite dans la région  $0,4 \leq x \leq 1$ . Les valeurs d'énergie de la bande interdite correspondante ( $E_g^*$ ) pour les solutions solides ont été calculées à partir des mesures QE (quantum efficiency) et ont révélé une corrélation entre la teneur en Cd ( $x = 0-1$ ) dans le matériau absorbant  $\text{Cu}_2\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{SnS}_4$  et les valeurs de  $E_g^*$  qui ont changé de 1,55 à 1,37 eV, respectivement. Il a été conclu que la solution solide  $\text{Cu}_2\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{SnS}_4$  avec le  $x = 0,4$  a une bande interdite optimale de 1,4 eV et est un matériau approprié pour une couche absorbante dans les cellules solaires à simple jonction.

Dans ce contexte notre thèse s'inscrit dans le souhait de prédire, comparer, améliorer et d'élargir les travaux antérieurs sur les composés CZCTS et d'enrichir la littérature par les composés chalcogénures non explorés ayant des applications potentielles pour le photovoltaïque, nous avons étudié la stabilité des phases, les propriétés structurales, mécaniques, et optoélectroniques des alliages quinaires de zinc blende  $\text{Cu}_2\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{SnS}_4$  pour différentes concentrations ( $x = 0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$ ) en utilisant la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées à potentiel complet (FP-LAPW) [88], dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [89,90] et incorporé dans le code Wien2k [91].

## **I.8. Les différentes applications des cellules photovoltaïques**

### **I.8.1. Fermes solaires**

De nombreux hectares de panneaux photovoltaïques peuvent fournir une puissance à l'échelle des services publics, allant de dizaines de mégawatts à plus d'un gigawatt d'électricité. Ces grands systèmes, utilisant des panneaux fixes ou suiveurs de soleil, alimentent en électricité les réseaux municipaux ou régionaux.

### **I.8.2. Emplacements éloignés**

Il n'est pas toujours rentable, pratique ou même possible d'étendre les lignes électriques aux endroits où l'électricité est nécessaire. Le PV peut être la solution pour les maisons rurales, les villages des pays en développement, les phares, les plates-formes pétrolières offshore, les usines de dessalement et les cliniques de santé éloignées.

### **I.8.3. Puissance autonome**

Dans les zones urbaines ou éloignées, le PV peut alimenter des appareils, des outils et des compteurs autonomes. Le PV peut répondre aux besoins en électricité pour les parcmètres,

les panneaux de signalisation temporaires, les téléphones d'urgence, les émetteurs radio, les pompes d'irrigation, les jauges de débit, les postes de garde à distance, l'éclairage des routes, etc.

#### **I.8.4.Puissance dans l'espace**

Depuis le début, le PV a été une source d'énergie principale pour les satellites en orbite terrestre. Le PV à haut rendement a fourni de l'énergie à des entreprises telles que la Station spatiale internationale et les rovers de surface sur la Lune et sur Mars, et il continuera de faire partie intégrante de l'exploration spatiale et planétaire.

#### **I.8.5.Besoins liés au bâtiment**

Dans les bâtiments, des panneaux photovoltaïques montés sur les toits ou au sol peuvent fournir de l'électricité. Le matériel PV peut également être intégré dans la structure d'un bâtiment sous forme de fenêtres, de tuiles ou de revêtement pour servir un double objectif. De plus, les auvents et les structures de stationnement peuvent être recouverts de PV pour fournir de l'ombrage et de l'électricité.

#### **I.8.6.Le transport**

Le PV peut fournir une alimentation auxiliaire pour des véhicules tels que des voitures et des bateaux. Les toits ouvrants des automobiles peuvent inclure du PV pour les besoins en énergie à bord ou des batteries à charge lente. Le PV léger peut également se conformer à la forme des ailes d'avion pour aider à propulser les avions à haute altitude.

#### **I.9.Conclusion**

On a vu dans ce chapitre des notions théoriques sur L'énergie solaire et le photovoltaïque et ses applications sur les cellules solaires. On a décrit brièvement du principe de fonctionnement d'une cellule photovoltaïque et ses différentes caractéristiques puis on a parlé de l'historique des différentes technologies et les types des cellules solaires (1<sup>ère</sup>, 2<sup>ème</sup> et 3<sup>ème</sup> génération). Nous avons également parlé des cellules solaires à base de CZTS et de leurs diverses propriétés. Enfin, l'importance des composés CZCTS pour des applications potentielles du photovoltaïque.

## Références

- [1] International Energy Agency. *World Energy Balances 2018: Overview*; IEA: Paris, France (2018), ISBN 978-92-64-30156-6.
- [2] International Renewable Energy Agency. *Global Energy Transformation: A Roadmap to 2050*, 2019th ed.; IRENA: Abu Dhabi, UAE (2019) ISBN 978-92-9260-121-8.
- [3] S. Anwar, H. Efstathiadis, S. Qazi, *Handbook of Research on Solar Energy Systems and Technologies*, Engineering Science Reference Pub. (2012)
- [4] J. R. S. Brownson, *Solar Energy Conversion Systems*, Academic Press (2014)
- [5] S. A. Kalogirou, *Solar Energy Engineering. Processes and Systems*, Academic Press, (2014)
- [6] T. Ohta, *Solar-Hydrogen Energy Systems*, Pergamon Press, (1979)
- [7] H. K. Gupta, S. Roy, *Geothermal Energy: An Alternative Resource for the 21<sup>st</sup> Century*, Elsevier Science, (2006)
- [8] T. B. Reed, A. Das, *Handbook of biomass downdraft gasifier engine systems*, The Biomass Energy Foundation Press, (1988)
- [9] Document, *Bilan Energétique National de l'Année 2005*, Ministère de l'Énergie et des Mines, Direction des Énergies Nouvelles et Renouvelables, (2006).
- [10] T. K. Ghosh, M. A. Prelas, *Energy Resources and Systems, Vol.2: Renewable Resources*, Springer, (2011)
- [11] A. W. bane .Guide de formation sur le solaire .Aug 11, 2020.
- [12] Lazard, *Lazard's Levelized Cost of Energy ("LCOE") analysis - version 12.0, 2018*. Available from: <https://www.lazard.com/media/450784/lazardslevelized-cost-of-energy-version-120-vfinal.pdf>.
- [13] P, PVEL 2019 PV Module reliability Scorebord, 2019.
- [14] E. Vartiainen, G. Masson, C. Breyer, D. Moser, M. E. Román. Impact of weighted average cost of capital, capital expenditure, and other parameters on future utility-scale PV levelised cost of electricity. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*. 2019 1-15, 10.1002/pip.3189.
- [15] A. Bukowski, C. Grown Silicon Crystals for Microelectronics. *Acta Physica Polonica, A*. 124 (2) (2013) 235-8.
- [16] A. E. Becquerel, *Compt. Rend. Acad. Sci.* **9** (1839) 561.
- [17] R. S. Ohl, U.S. Patent No. 2402662 (June 25, 1946).
- [18] D. M. Chapin, C. S. Fuller, and G. L. Pearson, *J. Appl. Phys.* **25** (1954) 676.
- [19] D. C. Reynolds, G. Leies, L. L. Antes, and R. E. Marburger, *Phys. Rev.* **96**(1954)533.

- [20] A. Sagna, Étude et élaboration par Close-Spaced Vapor Transport (CSVV), d'absorbeurs  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  en couches minces polycristallines destinées à la réalisation de photopiles à faible coût. Matériaux. Université de Perpignan, 2016. Français.
- [21] N. Oleksiy, *Simulation, fabrication et analyse de cellules photovoltaïques à contacts arrières interdigités*, Thèse de Doctorat, Institut national des sciences appliquées de Lyon, France (2005).
- [22] M. HAMDI ; *Caractérisations cristallochimiques et études des propriétés électriques des composés  $\text{Cu}_2\text{Zn}(\text{Sn},\text{Si})\text{S}_4$  pour des applications photovoltaïques* ; UNIVERSITÉ DE SFAX ; FACULTÉ DES SCIENCES DE SFAX 2015.
- [23] M. Souilah, Étude cristallochimique de semi-conducteurs CIGSe pour cellules photovoltaïques en couches minces; Nantes, 2009.
- [24] A. Ricaud, Modules et systèmes photovoltaïques, Septembre (2008).
- [25] M. A. Green. Solar cells: Operating principles, technology and system applications. Englewood Cliffs, N J, Prentice-Hall, Inc. 288 (1982).
- [26] S. Sharma, K.K. Jain, A Sharma. Solar cells: In research and applications—A review. Mater. Sci. Appl. 6 (2015) 1145–1155.
- [27] M. Gul, Y. Kotak, T. Muneer. Review on recent trend of solar photovoltaic technology. Energy Explor. Exploit., 34 (2016) 485–526.
- [28] A.K. Shukla, K. Sudhakar, P. A. Baredar, comprehensive review on design of building integrated photovoltaic system. Energy Build. 128 (2016) 99–110.
- [29] T. Zhang , M. Wang and H. Yang. A Review of the Energy Performance and Life-Cycle Assessment of Building-Integrated Photovoltaic (BIPV) Systems; Energies 2018, 11, 3157; doi:10.3390/en11113157
- [30] T. Zhang, M Wang and H Yang A Review of the Energy Performance and Life-Cycle Assessment of Building-Integrated Photovoltaic, *Energies* **11**(2018) 3157.
- [31] J. Zhao, A. Wang, M.A. Greea, High-efficiency PERL and PERT silicon solar cells on FZ and MCZ substrates. Sol. Energy Mater. Sol. Cells 65 (2011) 429–435.
- [32] R. Hoffman, Materials for CZTS photovoltaic devices, in The NNIN REU Research Accomplishments, Chemical Engineering, Cornell University (2009).
- [33] W. Wang, M.T. Winkler, O. Gunawan, T. Gokmen, T.K. Todorov, Y. Zhu, D.B. Mitzi, Device Characteristics of CZTSSe Thin-Film Solar Cells with 12.6% Efficiency. Adv. Energy Mater. 4 (2014) 1301465.
- [34] M. Acevedo, Arturo (2013). Solar Cells - Research and Application Perspectives.  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  Thin Film Solar Cells: Present Status and Future Prospects. 10.5772/3418 (Chapter 5).
- [35] S. R. Hall, J. T. Szymanski, J. M. Stewart, The Canadian Mineralogist 16 (1978) 131-137



- [36] I. D. Olekseyuk, I. V. Dudchak, L. V. Piskach, *Journal of Alloys and Compounds*, 368 (2004) 135-143
- [37] P. Bonazzi, L. Bindi, G. P. Bernardini, S. Menchetti, *The Canadian Mineralogist* 41 (2003) 639-647.
- [38] C. Persson, *Journal of Applied Physics* 107 (2010) 053710.
- [39] S. Schorr, H. J. Hoebler, & M. Tovar, *European Journal of Mineralogy* 19 (2007) 65–73
- [40] S. Schorr, *Solar Energy Materials and Solar Cells* 95 (2011) 1482-1488
- [41] S. Schorr, *Thin Solid Films* 515 (2007) 5985.
- [42] M. Ichimura and Y. Nakashima, *Jpn. J. Appl. Phys.* 48 (2009) 090202.
- [43] S. Schorr, The crystal structure of kesterite type compounds: A neutron and X-ray diffraction study. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 95 (6) (2011) 1482–1488.
- [44] W. Yu. Synthesis and properties of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  and related materials *national university of singapore 2011*
- [45] W. Schaer and R. Nitsche, *Mater. Res. Bull.* 9 (1974) 645.
- [46] M. Himmrich and H. Haeuseler, *Spectrochim. Acta Part A: Mol. Spectrosc.* 47 (1991)933.
- [47] H. Katagiri, N. Sasaguchi, S. Hando, S. Hoshino, J. Ohashi, and T. Yokota, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 49, 407 (1997).
- [48] S. Chen, X. G. Gong, A. Walsh, and S. H. Wei, *Appl. Phys. Lett.* 94, 041903 (2009).
- [49] R. S. Hall, J. T. Szymanski, and J. M. Stewart, *Can. Mineral.* 16, 131 (1978).
- [50] K. Sekiguchi, K. Tanaka, K. Moriya, and H. Uchiki, *Phys. Status Solidi c* 3, 2618 (2006).
- [51] J. J. Scragg, P. J. Dale, L. M. Peter, G. Zoppi, and I. Forbes, *Phys. Status solidi b* 245, 1772 (2008).
- [52] Q. J. Guo, H. W. Hillhouse, and R. Agrawal, *J. Am. Chem. Soc.* 131, 11672 (2009).
- [53] T. K. Todorov, K. B. Reuter, and D. B. Mitzi, *Adv. Mater.* 22, E156 (2010).
- [54] K. Ito and T. Nakazawa, *Jpn. J. Appl. Phys.* 27, 2094 (1988).
- [55] T. Tanaka, T. Nagatomo, D. Kawasaki, M. Nishio, G. Qixin, A. Wakahara, A. Yoshida, and H. Ogawa, *J. Phys. Chem. Solids* 66, 1978 (2005).
- [56] J. Zhang, L. Shao, Y. Fu, and E. Xie, *Rare Met. Mater. Eng.* 25, 315 (2006).
- [57] Z. Zhou, Y. Wang, D. Xu, and Y. Zhang, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 94,2042 (2010).
- [58] F. Liu, Y. Li, K. Zhang, B. Wang, C. Yan, Y. Lai, Z. Zhang, J. Li, and Y. Liu, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 94, 2431 (2010).
- [59] B. Shin, O. Gunawan, Y. Zhu, N.A. Bojarczuk, S.J. Chey, S. Guha, *Prog Photovolt. Res Appl* 2011. <http://dx.doi.org/10.1002/pip.1174>.

- [60] H .Katagiri, K .Jimbo, S .Yamada, T. Kamimura, W.S .Maw, T .Fukano, T .I, Motohiro. *Appl Phys Express* 2008;041201.
- [61] H .Araki, Y .Kubo, K .Jimbo. Preparation of Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> thin films by sulfurization of co-electroplated Cu-Zn-Sn precursors. *Phys Status Solidi C* 2009;6(5):1266–8.
- [62] C .Steinhagen, M.G .Panthani, V .Akhavan, B .Goodfellow, B. Koo, B.J .Korgel. *Am Chem* 2009:12554–5.
- [63] Z .Zhou, Y .Wang, D .Xu, Y .Zhang. *Sol Energy Mater Sol Cells* 2010;94:2042–5.
- [64] A.Wangperawong, J.S.King , S.M.Herron , B.P.Tran, K.Pangan-Okimoto, S.F.Bent . *Thin Solid Films* 2011;519:2488–92.
- [65] Z.Yang . Research on one-step Preparation of CZTS films and electrochemical optical properties [M.S. thesis]. Dalian Univ Technol 2011.
- [66] K.Maeda , K.Tanaka , Y.Fukui,H. Uchiki. *Sol Energy Mater Sol Cells* 2011;95:2855–60.
- [67] A.V.Moholkar , S.S.Shinde, A.R.Babar , K.Sim , H.Lee , K.Y.Rajpure, P.S.Patil, C.H.Bhosale, J.H.Kim, *J Alloys Compd*, 509. p. 7439–7446.
- [68] T. Prabhakar, J.Nagaraju, *Proceedings 37th IEEE PVSC 2011 (Seattle, USA)*; 2011.
- [69] T. Teodor, M. David. Shedding light on new frontiers of solar cell semiconductors. IBM Retrieved 2012. [22 August].
- [70] N. Muhunthan , O.P.Singh , S.Singh , V.N.Singh . Growth of CZTS thin films by cosputtering of metal targets and sulfurization in H<sub>2</sub>S. *Int J Photoenergy* 2013;2013:7. [Article ID 752012].
- [71] H. Cui , X. Liu , N. Song , N. Li , F. Liu , X. Hao . *Mater Lett* 2014;125:40–3.
- [72] N. Momose, M.T. Htay, T.Yudasaka. Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> thin film solar cells utilizing sulfurization of metallic precursor prepared by simultaneous sputtering of metal targets. *Jpn J Appl Phys* 2011;50(1). [Article ID 01BG09].
- [73] W. Shockley, H. J. Queisser, *Journal of Applied Physics* (1961) 32, 519.
- [74] K. Timmo, M. Altosaar, J. Raudoja, K. Muska, M. Pilvet, M. Kauk, T.Varema, M. Danilson, O. Volobujeva, E. Mellikov, Sulfur-containingCu<sub>2</sub>ZnSnSSe<sub>4</sub> monograin powders for solar cells, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* (2010) 94, 1889;
- [75] Y. Cao, Y. Xiao, J.-Y. Jung, H.-D. Um, S.-W. Jee, H. M. Choi, J.H. Bang, J.-H. Lee, Highly Electrocatalytic Cu<sub>2</sub>ZnSn(S<sub>1-x</sub>Se<sub>x</sub>)<sub>4</sub> Counter Electrodes for Quantum-Dot-Sensitized Solar Cells, *Appl. Mater. Interfaces*, (2013) 5, 479; DOI: 10.1021/am302522c.

- [76] Y.P. Wang, S. Levenco, D.O. Dumcenco, Y.S. Huang, C.H. Ho, K.K. Tiong, Composition Dependent Band Gaps of Single Crystal  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$  Solid Solutions, *Solid State Phenomena* (2013) 194, 139-143.
- [77] Y. Zhang, Y. Sun, Investigation of S/Se ratio on the properties of solution-processed, CZTSSe solar cell, *Chalcogenide Letters* (2016) 9, 397 – 402.
- [78] W. Wang, M.T. Winkler, O. Gunawan, T. Gokmen, T.K Todorov, Y. Zhu, D.B. Mitzi, A 12.6%  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_x\text{Se}_{4-x}$  (CZTSSe) solar cell is presented with detailed device characteristics. *Advanced Materials* (2013)4 (7): 1301465; DOI:10.1002/aenm.201301465.
- [79] C. Yan, K. Sun, J. Huang, S. Johnston, F. Liu, B.P. Veetil, K. Sun, A. Pu, F. Zhou, J.A. Stride, M.A. Green, X. Hao, Beyond 11% Efficient Sulfide Kesterite  $\text{Cu}_2\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{SnS}_4$  Solar Cell: Effects of Cadmium Alloying, *ACS Energy Lett.* (2017) 2, 930–936; DOI:10.1021/acseenergylett. 7b00129.
- [80] Z.-Y. Xiao, Y.-Fe. Li, B. Yao, R. Deng, Z.-H. Ding, T. Wu, G. Yang, C.-R. Li, Z.-Y. Dong, L. Liu, L.-G. Zhang, H.-Fe. Zhao, Bandgap engineering of  $\text{Cu}_2\text{CdxZn}_{1-x}\text{SnS}_4$  alloy for photovoltaic applications: A complementary experimental and first-principles study, *J. Appl. Phys.* (2013) 114, 183506; DOI: 10.1063/1.4829457.
- [81] Q. Zhang, H. Deng, L. Chen, L. Yu, J. Tao, L. Sun, P. Yang, J. Chu, Cation substitution induced structural transition, band gap engineering and grain growth of  $\text{Cu}_2\text{CdxZn}_{1-x}\text{SnS}_4$  thin films, *Journal of Alloys and Compounds* (2017) 695, 482-488; DOI:10.1016/j.jallcom.2016.11.121.
- [82] S. Bag, O. Gunawan, T. Gokmen, Y. Zhu, D.B. Mitzi, Hydrazineprocessed Gesubstituted CZTSe solar cells, *Chem. Mater.* (2012) 24, 4588–4593; DOI: 10.1021/cm302881g.
- [83] X. Peng, S. Zhang, Y. Xiang, Solvothermal synthesis of  $\text{Cu}_2\text{Zn}(\text{Sn}_{1-x}\text{Gex})\text{S}_4$  and  $\text{Cu}_2(\text{Sn}_{1-x}\text{Gex})\text{S}_3$  nanoparticles with tunable band gap energies, *Journal of Alloys and Compounds* (2015) 640, 75–81; DOI:10.1016/j.jallcom.2015.03.248.
- [84] M. Grossberg, K. Timmo, T. Raadik, E. Kärber, V. Mikli, J. Krustok, Study of structural and optoelectronic properties of  $\text{Cu}_2\text{Zn}(\text{Sn}_{1-x}\text{Gex})\text{Se}_4$  ( $x = 0$  to 1) alloy compounds, *Thin Solid Films*, (2015) 582, 176-179; DOI: 10.1016/j.tsf.2014.10.055.
- [85] Z. Su, J.M.R. Tan, X. Li, X. Zeng, S.K. Batabyal, L.H. Wong, Cation Substitution of Solution-Processed  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  Thin Film Solar Cell with over 9% Efficiency, *Adv. Energy Mater.* (2015) 5, 1500682; DOI: 10.1002/aenm.20.

- [86] A.S. Ibraheam, Y. Al-Douri, Z. Nabeel, Al-Hazeem, U. Hashim, Deo Prakash, K. D. Verma, J. Nanomater. 2016 (2016) 7314714, <https://doi.org/10.1155/2016/7314714>.
- [87] M. Pilvet, M. Kauk-Kuusik, M. Altosaar, M. Grossberg, M. Danilson, K. Timmo, A. Mere, V. Mikli, Thin Solid Films 582 (2015) 180–183, <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2014.10.091>.
- [88] Y. Zhang, X. Yuan, X. Sun, B.C. Shih, P. Zhang, W. Zhang, Phys. Rev. B 84 (7) (2011), 075127, <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.84.075127>.
- [89] V.A. Ocheretova, O.V. Parasyuk, A.O. Fedorchu, O.Y. Khyzhun, Mater. Chem. Phys. 160 (2015) 345–351, <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2015.04.049>.
- [90] D. Chen, N.M. Ravindra, J. Alloys Compd. 579 (2013) 468–472, <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.06.048>.
- [91] M. Himmrich, H. Haeuseler, Spectrochim. Acta Mol. Spectros 47 (7) (1991) 933–942, [https://doi.org/10.1016/0584-8539\(91\)80283-O](https://doi.org/10.1016/0584-8539(91)80283-O).

**CHAPITRE II : Théorie de la Fonctionnelle de  
Densité (DFT)**

## II.1 Introduction

L'étude des propriétés microscopiques d'un système physique dans la branche de la matière condensée nécessite la résolution de l'équation de Schrödinger. Lorsque le système étudié est composé d'un grand nombre d'atomes en interaction, la solution analytique de l'équation de Schrödinger devient impossible. Cependant, certaines méthodes de calcul numérique permettent d'accéder à une solution de cette équation fondamentale pour des systèmes de plus en plus grands. Les méthodes de calcul, dites ab-initio comme la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), proposent de résoudre l'équation de Schrödinger sans paramètres ajustables. La théorie de la fonctionnelle de la densité s'est rapidement imposée comme un moyen relativement rapide et fiable de simuler les propriétés électroniques et structurales de tous les éléments du tableau périodique allant des molécules aux cristaux. Dans ce chapitre, nous rappelons le principe de cette théorie qui considère la densité électronique comme une variable fondamentale et que toutes les propriétés physiques peuvent s'exprimer en fonction de celle-ci.

## II.2 Équation de Schrödinger

C'est une équation fondamentale à résoudre pour décrire la structure électronique d'un système à plusieurs noyaux et électrons et pour une description quantique non relativiste d'un système moléculaire ou cristallin et qui s'écrit :

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

Où H est l'hamiltonien moléculaire et  $\Psi$  est la fonction d'onde. Il s'agit donc de chercher les solutions de cette équation. On peut écrire l'hamiltonien sous la forme :

$$H = T_e + T_n + V_{e-e} + V_{n-n} + V_{e-n} \quad \text{II.2}$$

Nous donnons la définition de chaque terme :

$$T_e = -\sum_i^n \frac{\hbar^2 \nabla_i^2}{2m} : \text{Opérateur d'énergie cinétique de } n \text{ électrons de masse } m.$$

$$T_n = -\sum_I^N \frac{\hbar^2 \nabla_I^2}{2M} : \text{Opérateur d'énergie cinétique de } N \text{ noyaux de masse } M.$$

$$V_{e-e} = \sum_{i < j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} : \text{L'énergie potentielle de répulsion électron-électron.}$$

$$V_{e-n} = - \sum_{i,I} \frac{Z_I e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_I|} : \text{L'énergie potentielle attractive noyau-électron.}$$

$$V_{n-n} = \sum_{I < J} \frac{Z_I Z_J e^2}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|} : \text{L'énergie potentielle répulsive noyau-noyau.}$$

Pour un système de N noyaux et n électrons, l'équation de Schrödinger est trop complexe pour pouvoir être résolue analytiquement. La solution exacte de cette équation n'est possible que pour l'atome d'hydrogène et les systèmes hydrogénoïdes. Afin de simplifier la solution de cette équation, Max Born et Robert Oppenheimer [1] ont proposé une approximation visant à la simplifier.

### II.3 L'approximation de Born-Oppenheimer

On considère qu'on peut découpler le mouvement des électrons de celui des noyaux, en considérant que le mouvement des noyaux est beaucoup plus lent que celui des électrons : on les considère comme fixes dans l'étude du mouvement des électrons de la molécule. Les distances internucléaires sont alors traitées comme des paramètres. Elle a une conséquence computationnelle immédiate, appelée hypothèse adiabatique. Il s'agit en fait de la même approximation et puisque l'approximation d'Oppenheimer est encore utilisée en chimie quantique, lors de réactions chimiques ou de vibrations moléculaires, on peut considérer selon l'approximation classique de Born-Oppenheimer que la distribution des électrons (s'adapte) quasi instantanément, lorsqu'à partir de les mouvements relatifs des noyaux à la variation hamiltonienne résultante. Ceci est dû à la plus faible inertie des électrons  $M=1800m_e$  alors la fonction d'onde électronique peut donc être calculée quand on considère que les noyaux sont immobiles, d'où

$$T_n = 0; V_{n-n} = \text{constant} \tag{II.3}$$

et donc l'hamiltonien devient

$$H = T_e + V_{e-e} + V_{e-n} + V_{n-n} \tag{II.4}$$

$$H = H_{ele} + V_{n-n} \tag{II.5}$$

Avec  $H_{ele}$  : Hamiltonien électronique qui est égal à :

$$H = T_e + V_{e-e} + V_{e-n} \quad II.6$$

L'approximation de Born Oppenheimer nous donne donc :

$$H = T_e + V_{e-e} + V_{e-n} \quad II.7$$

On utilise une autre notation pour simplifier les calculs

$$H = T + V_{ext} + U \quad II.8$$

$$T = T_e ; U = V_{e-e} = V_H ; V_{ext} = V_{e-n} \quad II.9$$

L'approximation de Born-Oppenheimer aboutit à l'Eq. (II.7) qui garde une forme très complexe : il s'agit toujours d'une fonction d'onde à plusieurs électrons. Cette approximation réduit considérablement le degré de complexité mais aussi la nouvelle fonction d'onde du système dépend de N corps alors que d'autres approximations supplémentaires sont nécessaires pour pouvoir résoudre efficacement cette équation. La suite de ce chapitre traitera des approximations permettant d'arriver à une solution de cette équation dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT).

#### II.4 Théorie fonctionnelle de la densité

La théorie fonctionnelle de la densité est l'une des méthodes les plus largement utilisées pour calculer la structure électronique de la matière à la fois en physique de la matière condensée et en chimie quantique. La DFT est devenue, au cours des dernières décennies, un outil théorique qui a pris une place très importante parmi les méthodes utilisées pour la description et l'analyse des propriétés physiques et chimiques pour les systèmes complexes, particulièrement pour les systèmes contenant un grand nombre d'électrons. . La DFT est une reformulation du problème quantique à N corps et comme son nom l'indique, c'est une théorie qui utilise uniquement la densité électronique comme fonction fondamentale au lieu de la fonction d'onde comme c'est le cas dans la méthode de Hartree et Hartree-Fock. Le principe dans le cadre de la DFT est de remplacer la fonction de l'onde multiélectronique par la densité électronique comme grandeur de base pour les calculs. Le formalisme de la DFT est basé sur les deux théorèmes de P. Hohenberg et W. Kohn [2].



### II.4.1 Théorèmes de Hohenberg et Kohn

Hohenberg-Kohn (HK) a reformulé l'équation de Schrödinger non plus en termes de fonctions d'onde mais en utilisant la densité électronique, qui peut être définie pour un système à N électrons par :

$$n = 2N \int dr_1 \int dr_2 \dots \int dr_{n-1} \Psi^*(r_1, r_2, \dots, r_{n-1}, r) \Psi(r_1, r_2, \dots, r_{n-1}, r), \quad II.10$$

Cette équation ne dépend que des trois paramètres de position  $r = (x, y, z)$ , vecteur position d'un point donné de l'espace. Cette approche est basée sur deux théorèmes démontrés par Hohenberg et Kohn.

**Theorem 1:** For any system of interacting particles in an external potential  $V_{ext}(\vec{r})$ , the potential  $V_{ext}(\vec{r})$  is only determined, except for an additive constant, by the electron density  $n_0(\vec{r})$  in its ground state.

Le premier théorème de HK peut être démontré très simplement en utilisant le raisonnement par l'absurde. Supposons qu'il puisse y avoir deux potentiels externes différents  $V_{ext}^{(1)}$  et  $V_{ext}^{(2)}$  associés à la densité d'état fondamental  $n(\vec{r})$ . Ces deux potentiels conduiront à deux hamiltoniens différents  $H^{(1)}$  et  $H^{(2)}$  dont les fonctions d'onde  $\Psi^{(1)}$  et  $\Psi^{(2)}$  décrivant l'état fondamental sont différentes. Comme décrit par l'état fondamental de  $H^{(1)}$  on peut donc écrire que :

$$E^{(1)} = \langle \Psi^{(1)} | H^{(1)} | \Psi^{(1)} \rangle < \langle \Psi^{(2)} | H^{(1)} | \Psi^{(2)} \rangle \quad II.11$$

Cette inégalité stricte est valable si l'état fondamental n'est pas dégénéré ce qui est supposé dans le cas de l'approche de HK. Le dernier terme de l'expression précédente peut s'écrire :

$$\langle \Psi^{(2)} | H^{(1)} | \Psi^{(2)} \rangle = \langle \Psi^{(2)} | H^{(2)} | \Psi^{(2)} \rangle + \langle \Psi^{(2)} | H^{(1)} - H^{(2)} | \Psi^{(2)} \rangle \quad II.12$$

$$\langle \Psi^{(2)} | H^{(1)} | \Psi^{(2)} \rangle = E^{(2)} + \int [V_{ext}^{(1)}(\vec{r}) - V_{ext}^{(2)}(\vec{r})] n_0(\vec{r}) d^3r \quad II.13$$

$$E^{(1)} < E^{(2)} + \int [V_{ext}^{(1)} - V_{ext}^{(2)}] n_0 d^3r \quad II.14$$

Il sera également possible d'arriver au même raisonnement en considérant  $E^{(2)}$  au lieu de  $E^{(1)}$ . On obtient alors la même équation que précédemment, les symboles (1) et (2) étant inversés :

$$E^{(2)} = \langle \Psi^{(2)} | H^{(2)} | \Psi^{(2)} \rangle < \langle \Psi^{(1)} | H^{(2)} | \Psi^{(1)} \rangle \quad II. 15$$

$$\langle \Psi^{(1)} | H^{(2)} | \Psi^{(1)} \rangle = \langle \Psi^{(1)} | H^{(1)} | \Psi^{(1)} \rangle + \langle \Psi^{(1)} | H^{(2)} - H^{(1)} | \Psi^{(1)} \rangle \quad II. 16$$

$$\langle \Psi^{(1)} | H^{(2)} | \Psi^{(1)} \rangle = E^{(1)} + \int [V_{ext}^{(2)}(\hat{r}) - V_{ext}^{(1)}(\hat{r})] n_0(\hat{r}) d^3r \quad II. 17$$

$$E^{(2)} < E^{(1)} + \int [V_{ext}^{(2)} - V_{ext}^{(1)}] n_0 d^3r \quad II. 18$$

on obtient l'égalité contradictoire suivante :

$$E^{(1)} + E^{(2)} < E^{(1)} + E^{(2)} \quad II. 19$$

L'hypothèse de départ est donc fautive ; il ne peut exister deux potentiels externes différant de plus d'une constante menant à la même densité d'un état fondamental non dégénéré. Ceci complète la démonstration.

→ Le potentiel externe de l'état fondamental est une fonctionnelle de densité.

**Theorem 2:** *The previous theorem only exposes the possibility of studying the system via density. It only allows knowledge of the density associated with the studied system. The Hohenberg-Kohn variational principle partially answers this problem:*

*a universal functional for the energy  $E(n)$  can be defined in terms of the density. The exact ground state is the overall minimum value of this functional.*

Puisque l'énergie fondamentale du système est uniquement déterminée par sa densité, alors l'énergie peut être écrite comme une fonctionnelle de densité. En suivant un raisonnement similaire à celui de la première partie nous montrons que le minimum de la fonctionnelle correspond à l'énergie de l'état fondamental, en effet, l'énergie totale peut s'écrire :

$$E_{HK}[n] = \int n(\hat{r}) V_{ext}(\hat{r}) d^3r + F_{HK}[n] \quad II. 20$$

$F[n]$  est une fonctionnelle universelle de  $n(r)$  :

$$F_{HK}[n] = T(n) + U(n) \quad II.21$$

Et le nombre de particules :

$$N = \int n(\vec{r}) dr \quad II.22$$

Ainsi, on voit qu'en minimisant l'énergie du système par rapport à la densité on obtiendra l'énergie et la densité de l'état fondamental. Malgré tous les efforts déployés pour évaluer cette fonctionnelle  $E[n]$ , il est important de noter qu'aucune fonctionnelle exacte n'est encore connue.

#### II.4.2 Approche de Kohn-Sham

L'énergie cinétique d'un gaz d'électrons en interaction étant inconnue, dans ce sens, Walter Kohn et Lu Sham [3] (KS) ont proposé en 1965 une Approche qui consiste à remplacer le système d'électrons en interaction, impossible à résoudre analytiquement, par un problème d'électrons indépendants évoluant dans un potentiel extérieur. Dans le cas d'un système sans interaction, la fonctionnelle  $E[n]$  se réduit à l'énergie cinétique et l'intérêt de la reformulation introduite par Kohn et Sham est que l'on peut maintenant définir un hamiltonien monoélectronique et écrire les équations monoélectroniques de Kohn-Sham. Selon KS l'énergie s'écrit sous la forme suivante :

$$E_{HK}[n] = T_s[n] + \int V_{ext}(r)n(r)d^3r + E_{hartree}[n] + E_{xc}[n] \quad II.23$$

avec la fonctionnelle :

$$F_{HK}[n] = E_{HK}[n] - \int V_{ext}(\vec{r})n(\vec{r})d^3r \quad II.24$$

$$F_{HK}[n] = T_s[n] + E_c[n] + E_{hartree}[n] + E_x[n] = T_s[n] + E_{hartree}[n] + E_{xc}[n] \quad II.25$$

$T_s[n]$  : représentant l'énergie cinétique d'un gaz fictif d'électrons non interagissant mais de même densité est donnée par :

$$T_s[n] = \sum_i \int dr \Psi_i^*(\vec{r}) \frac{-\nabla^2}{2} \Psi_i(\vec{r}) \quad II.26$$

$$E_{hartree}[n] = \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0} \iint \frac{n(\vec{r})n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3r d^3r' \quad II.27$$

$T_s[n]$  : L'énergie cinétique sans interaction.

$E_{xc}[n]$  : L'énergie d'échange-corrélation.

$E_{hartree}[n]$  : L'énergie potentielle électron-électron.

$$E_{xc}[n] = E_{HK}[n] - \int V_{ext}(\vec{r})n(\vec{r})d^3r - T_s[n] - E_{hartree}[n] \quad II.28$$

$$E_{xc}[n] = F[n] - T_s[n] - E_{hartree}[n] \quad II.29$$

Basé sur le deuxième théorème de Hohenberg-Kohn, qui montre que la densité électronique de l'état fondamental correspond au minimum de l'énergie totale et sur la condition de conservation du nombre de particules

$$\delta N[n(\vec{r})] = \int \delta n(\vec{r})d^3r = 0 \quad II.30$$

Donc nous avons:

$$\delta \left\{ E_{HK}[n] - \mu \left( \int n(\vec{r})d^3r - N \right) \right\} = 0 \quad II.31$$

$$\frac{\delta E_{HK}[n]}{\delta n(\vec{r})} = \mu \quad II.32$$

$$\frac{\delta T_s[n]}{\delta n(\vec{r})} + v^{eff}(\vec{r}) = \mu \quad II.33$$

$$v^{eff}(\vec{r}) = V_{ext}(\vec{r}) + \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0} \iint \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3r' + \frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta n(\vec{r})} \quad II.34$$

Donc, l'énergie cinétique sans interaction  $T_s[n]$  est déterminée par :

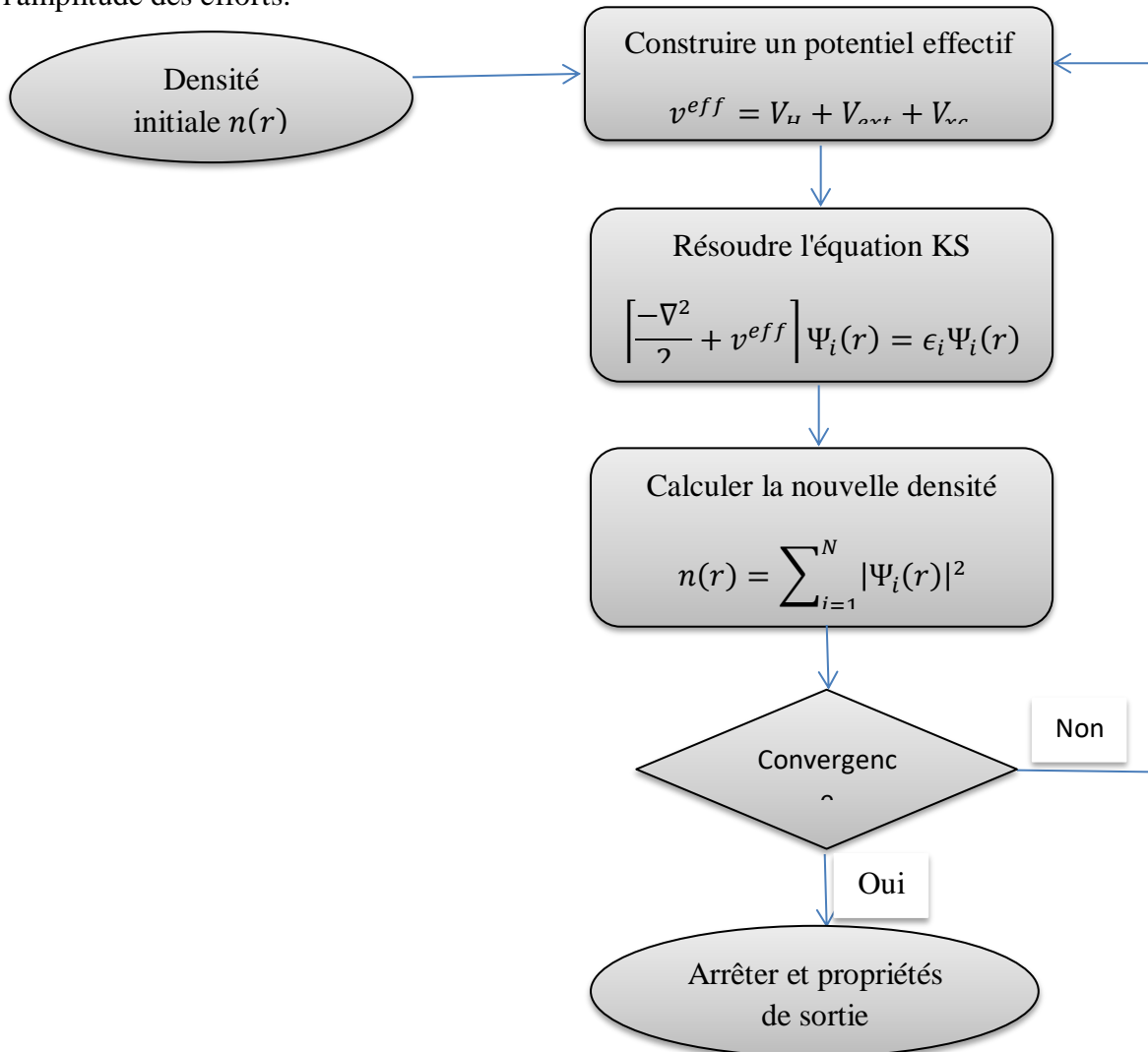
$$\frac{\delta T_s[n]}{\delta n(\vec{r})} = (3\pi^2 n)^{\frac{5}{3}} \frac{\hbar^2}{2m} = \frac{\hbar^2}{2m} k_F^2 \quad II.35$$

Enfin, l'hamiltonien mono-électronique de Kohn-sham en unité atomique se met sous la forme :

$$H = \frac{-\nabla^2}{2} + v^{eff}$$

II.36

L'hamiltonien est calculé itérativement, l'auto-cohérence d'une boucle est atteinte lorsque la variation de la grandeur calculée est inférieure au critère de convergence fixé. Les fonctions d'onde sont calculées par une méthode de gradient conjugué (ou équivalent). La densité est construite à partir des fonctions d'onde, la convergence est atteinte lorsque la densité est suffisamment proche de la densité de l'étape précédente. Lorsque l'on cherche à optimiser la structure atomique du système, une boucle supplémentaire est ajoutée. A chaque itération de cette boucle, les positions atomiques sont modifiées. On dit que le système est minimisé lorsque les efforts sont inférieurs au critère de convergence sur l'amplitude des efforts.



**Fig. II.1** : Schéma décrivant le processus itératif pour la résolution des équations de Kohn-Sham.

### II.4.3 Expression du terme d'échange et de corrélation

Comme décrit ci-dessus, la DFT est au stade des équations de Kohn-Sham, une théorie parfaitement correcte dans la mesure où la densité électronique qui minimise l'énergie totale est exactement la densité du système de N électrons en interaction. Cependant, la DFT reste inapplicable car le potentiel d'échange-corrélation reste inconnu. Il est donc nécessaire d'approximer ce potentiel d'échange-corrélation. Deux types d'approximations existent l'approximation de densité locale ou LDA et l'approximation de gradient généralisé ou GGA ainsi que les méthodes dérivées qui sont basées sur une approche non locale.

#### II.4.3.1 Approximation de la densité locale (LDA)

Dans un seul cas modèle, celui du gaz uniforme d'électrons (correspondant assez bien aux électrons de la bande de conduction d'un métal), on connaît les expressions exactes ou avec une excellente approximation des termes d'échange et de corrélation respectivement. Dans cette LDA (Local Density Approximation), la densité électronique est supposée localement uniforme et la fonctionnelle d'échange-corrélation est de la forme :

$$E_{xc}^{LDA} = \int n(\vec{r}) \varepsilon_{xc}^{homo}(n(\vec{r})) dr \quad II.37$$

$$\varepsilon_{xc}^{homo}(n(\vec{r})) = \varepsilon_x[n] + \varepsilon_c[n] \quad II.38$$

La fonction de  $\varepsilon_{xc}^{homo}(n(\vec{r}))$  est déterminée à partir d'un calcul quantique paramétrisation pour une densité électronique constante  $n(\vec{r}) = n$ ;

$$\varepsilon_{xc}^{homo}(n(\vec{r})) = \frac{3}{4} \left( \frac{3n(r)}{\pi} \right)^{\frac{1}{3}} \quad II.39$$

Ceperley-Alder [4] a déterminé numériquement la contribution des corrélations. La recherche de fonctions analytiques se rapprochant le plus possible de ces résultats conduit au développement de diverses fonctionnalités avec plus ou moins de succès. En général, l'approximation LDA donne de bons résultats dans la description des propriétés structurales, c'est-à-dire qu'elle permet de déterminer les variations d'énergie avec la

structure cristalline bien qu'elle surestime l'énergie de cohésion, concernant également le paramètre de maille pour la majorité des solides et de bonnes valeurs de constantes élastiques comme le module isotrope de compressibilité. Mais ce modèle reste insuffisant dans les systèmes non homogènes.

#### II.4.3.2 L'approximation du gradient généralisé (GGA)

Pour pallier les défauts de la méthode LDA, l'approximation généralisée du gradient considère des fonctions d'échange-corrélation dépendant non seulement de la densité en chaque point, mais aussi de son gradient [5], de forme générale.

$$E_{xc}^{GGA}[n_\alpha, n_\beta] = \int n(\vec{r}) \varepsilon_{xc} [n_\alpha, n_\beta, \nabla_{n_\alpha(\vec{r})}, \nabla_{n_\beta(\vec{r})}] d\vec{r} \quad II.40$$

$\alpha$  et  $\beta$  sont des spins, dans ce cas encore, un grand nombre d'expressions ont été proposées pour ce facteur  $\varepsilon_{xc}$  conduisant à autant de fonctionnelles. De manière générale, le GGA améliore par rapport au LDA un certain nombre de propriétés telles que l'énergie totale ou l'énergie de cohésion, mais ne conduit pas à une description précise de toutes les propriétés d'un matériau semi-conducteur à savoir ses propriétés électroniques.

#### II.4.3.3 Les approximations de la Densité Locale et du Gradient Généralisé avec le potentiel Hubbard (GGA+U et LSDA +U)

Les systèmes fortement corrélés contiennent généralement des ions de métaux de transition ou de terres rares avec des enveloppes  $d$  ou  $f$  partiellement remplies. En raison des potentiels orbitaux indépendants dans LDA et GGA, ils ne peuvent pas décrire correctement de tels systèmes. Par exemple, LDA prédit que les oxydes de métaux de transition sont métalliques avec les électrons  $d$  itinérants en raison des coquilles  $d$  partiellement remplies. Au lieu de cela, ces oxydes de métaux de transition sont des isolants de Mott et les électrons  $d$  sont bien localisés. Une tentative pour améliorer les résultats a été proposée dans le cadre de la corrélation dite LDA+U (Anisimov, al 1991) [06], en combinant les calculs de l'approximation (GGA ou LDA) avec le terme de répulsion d'Hubbard  $U$ . Les modèles de type Hamiltonien (modèle de Mott-Hubbard [07] ou d'impureté d'Anderson [08] par exemple) semblent être une voix plus naturelle pour traiter des systèmes présentant de fortes corrélations. Le modèle de Mott-Hubbard exprime de façon explicite l'opposition entre l'énergie cinétique (qui dépend de la largeur de bande définie par l'intégrale de saut) et la

répulsion de Coulomb  $U$  entre électrons appartenant à un même atome. C'est le rapport entre ces deux énergies qui va déterminer la nature localisée ou non d'un électron.

Le modèle d'Hubbard est l'un des modèles les plus répandus en physique d'électrons fortement corrélés. Il fournit probablement la description quantique la plus simple incluant le mouvement des électrons et leurs interactions mutuelles sur le réseau. En dépit de cette simplicité structurelle, des résultats exacts sont seulement connus dans des conditions très particulières, par exemple à une dimension [09]. Depuis son introduction par Hubbard jusqu'à nos jours, ce terme représente un modèle vigoureux pour la recherche de nouvelles méthodes à  $N$  corps. Alors, nous devons expliquer le lien entre le problème électronique dans un solide réaliste et le modèle d'Hubbard.

Ce paramètre d'Hubbard est ajouté à l'Hamiltonien de Kohn-Sham :

$$E_U = \frac{U}{2} \sum_{i \neq j} n_i n_j \quad \text{II.41}$$

Où:

$E_U$ : ajouté au terme d'échange et de corrélation  $E_{xc}$ , de la DFT.

$n_i$ : le nombre d'occupation des orbitales  $i = \{m_i, \sigma\}$  dans l'état  $l$ .

A l'origine, cette méthode est connue sous le nom (LDA+U), fut développé pour rendre compte aussi du caractère isolant dans les isolants de Mott.

#### II.4.3.4. Potentiel de Becke et Johnson modifié mBJ

Une nouvelle version du potentiel d'échange, proposée pour la première fois par Becke et Johnson [10], a été récemment publiée par Tran et Blaha [11]. Il s'agit du potentiel mBJ « modified Becke Johnson Potentiel » (dit aussi le potentiel TB : Tran-Blaha) qui a été implémenté dans le code ab initio Wien2k [12]. Tran et Blaha [12] ont testé le potentiel d'échange proposé par Becke et Johnson (BJ) [10] qui a été conçu pour la reproduction de la forme du potentiel d'échange exacte c-à-d. le potentiel effectif optimisé (PEO) « the optimized effective potential (OEP) ». Ils ont constaté que l'utilisation du potentiel BJ combiné au potentiel de corrélation de la LDA donne, toujours, des énergies de gap sous-estimées. Le potentiel BJ modifié (mBJ) proposé par Tran et Blaha [11] a la forme suivante:



$$U_{x,\sigma}^{mBJ}(r) = cU_{x,\sigma}^{BR} + (3c - 2) \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{5}{12}} \sqrt{\frac{2t_\sigma(r)}{\rho_\sigma(r)}} \quad II.42$$

où  $\rho_\sigma(r) = \sum_{i=1}^{n_\sigma} |\Psi_{i,\sigma}(r)|^2$  est la densité des électrons,  $t_\sigma(r) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla \Psi_i^*(r) \cdot \nabla \Psi_i(r)$  est la densité de l'énergie cinétique.

$$U_{x,\sigma}^{BR}(r) = -\frac{1}{b_\sigma} \left( 1 - e^{-x_\sigma(r)} - \frac{1}{2} x_\sigma(r) e^{-x_\sigma(r)} \right) \quad II.43$$

est le potentiel d'échange de *Becke et Roussel BR* [13], qui avait été proposé pour modéliser le potentiel de Coulomb créé par l'échange du trou et  $x_\sigma$  peut être déterminé à partir d'une équation contenant  $\rho$ ,  $\nabla\rho$ ,  $\nabla^2\rho$  et  $t_\sigma$  ; tandis que le terme  $b_\sigma(r)$  a été calculé en utilisant la relation suivante :

$$b_\sigma(r) = \left[ \frac{x_\sigma^3 e^{-x_\sigma}}{8\pi\rho_\sigma} \right]^{1/3} \quad II.44$$

L'indice  $\sigma$  est la notation de spin.

Dans l'équation (II. 42),  $c$  a été choisi pour dépendre linéairement de la racine carrée de la moyenne de  $\frac{\nabla\rho_\sigma(r)}{\rho_\sigma(r)}$  [11] :

$$c = \alpha + \beta \left( \frac{1}{V_{cell}} \int_{cell} \{ |\nabla\rho(r')| / \rho(r') \} d^3r' \right)^{1/2} \quad II.45$$

$\alpha$  et  $\beta$  sont des paramètres ajustables ( $\alpha=-0.012$  (sans dimension) et  $\beta=1.023 \text{ Bohr}^{1/2}$ ) et  $V_{cell}$  est le volume d'une cellule unitaire. Le potentiel modifié *BJ* (de l'équation II.42) prendra donc la forme améliorée suivante :

$$V_{x,\sigma}^{BJ}(r) = cV_{x,\sigma}^{BR}(r) + (3c - 2) \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{5}{6}} \sqrt{\frac{t_\sigma(r)}{\rho_\sigma(r)}} \quad II.46$$

Pour  $c=1$ , le potentiel *BJ* original est reproduit. En variant  $c$  pour un matériau donné, il a été constaté [11] que pour plusieurs solides, l'énergie de gap augmente d'une façon monotone par rapport à  $c$ . Spécifiquement, pour les solides ayant des petits gaps,  $c_{opt}$  (la valeur de  $c$  qui mène à un accord parfait par rapport à l'expérience) s'étend de 1.1eV à 1.3eV alors que pour les solides à un gap plus large,  $c_{opt}$  est plus grand (sa valeur varie de 1.4eV à 1.7eV).

Finalement, l'approximation *mBJ* fait élargir le gap énergétique, et donc s'approche bien de l'expérience [11], contrairement aux approximations *LDA* et les *GGA's* qui donnent des gaps étroits. Les gaps obtenus par la *mBJ* couvrent un intervalle de différents systèmes qui s'étend des semi-conducteurs à petits gaps jusqu'aux isolants à larges gaps. On note que le potentiel

modifié de Becke et Johnson (BJ) est un potentiel d'échange qui prend en considération l'échange des trous. Le potentiel d'échange BJ a été implémenté, d'une manière auto-cohérente, dans le code WIEN2K [14, 15] accompagné du potentiel de corrélation qui sera calculé depuis une des versions de la GGA.

## **II.5 Conclusion**

Dans ce chapitre, nous avons présenté la méthode générale de calcul de l'énergie de l'état fondamental d'un solide cristallin par l'application de la DFT. Nous venons de décrire comment il est possible de déterminer l'énergie de l'état fondamental d'un solide en étudiant un système fictif de particules indépendantes donnant lieu à la même densité que le système électronique réel. D'autre part, nous avons mis en évidence les approximations nécessaires pour pouvoir appliquer cette théorie.

## Référence

- [1] M. Born et R. Oppenheimer, *Annalen der Physik* **84** (1927) 457-484.
- [2] P. Hohenberg. *Phys. Rev.* **136** (1964) B864-B864.
- [3] W. Kohn et L. J. Sham, *Phys. Rev.* **50** (1965) A1133-A1138.
- [4] D. M. Ceperley et B. J. Alder. *Phys. Rev. Lett.* **45** (1980) 566-569.
- [5] J. P. Perdew, K. Burke et M. Ernzerhof. *Phys. Rev. Lett.* **78** (1997) 385.
- [06] V. I. Anisimov, J. Zaanen, O. K. Andersen, *Phys. Rev. B* **44** (1991) 943
- [07] S. Lundqvist and N. H. March, *Theory of the inhomogenous electron gas*, Plenum, New York, (1983).
- [08] R. M. Dreizler and J. Província, *Density functional methods in physics*, Plenum, New York, (1985).
- [09] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77** (1996) 3865
- [10] A.D.Becke,E.R. Johnson . *J. Chem. Phys.* 124 (2006) 221101.
- [11] F.Tran, P.Blaha, *Phys. Rev. Lett.* 102 (2009) 226401-226404.
- [12] <http://susi.theochem.tuwien.ac.at/>
- [13] A. D. Becke and M. R. Roussel, *Phys. Rev. A* **39** (1989) 3761.
- [14] F. Tran, P. Blaha and K. Schwarz, *J. Phys. Condens. Mater.* **19** (2007) 196208.
- [15] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka and J. Luitz, *WIEN2K: An Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program for calculating Crystal properties*, Vienna University of Technology, Austria (2008).

**CHAPITRE III : Méthode des ondes planes  
augmentées Linéarisés (FPLPW)**

### III.1 Introduction

La recherche d'un moyen efficace pour résoudre les équations de Kohn - Sham pour les solides, les particules et les matériaux a conduit au développement de plusieurs méthodes plus précises et efficaces pour calculer la structure électronique, telles que l'onde plane pseudo-potentielle et ( PP-PW) et l'onde plane linéarisée à plein potentiel (FP LAPW), qui permettent de prédire ses propriétés structurales, électroniques, mécaniques, optiques et autres. Souvent, ces méthodes remplacent l'expérience dans laquelle il est difficile ou impossible de faire des mesures expérimentales. Parmi ces méthodes de calcul plus précises pour déterminer la structure électronique, construites dans le cadre de la théorie de la densité fonctionnelle, la méthode Full Potential Linearized Augmented Plane Wave (FP-LAPW), que nous avons utilisée dans cette étude.

### III.2 Méthode des ondes planes augmentées (APW)

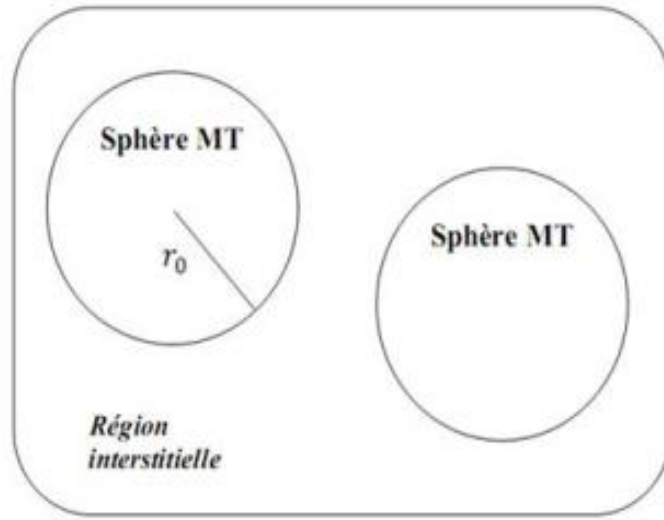
En 1937, Slater a proposé la méthode des ondes planes augmentées (APW) afin de résoudre l'équation de Schrödinger pour un électron [1-3]. Où l'espace entourant les atomes est divisé en deux régions (**fig. III.1.**) : la région proche du noyau, appelée Muffin-Tin ou sphères atomiques, à un potentiel et une fonction d'onde similaire à ceux d'un atome isolé (alors, le potentiel varie fortement). Cette région est limitée par une sphère atomique (S) de rayon  $r_0$  et le potentiel possède la symétrie sphérique. Et la région interstitielle, où elle est plus éloignée du noyau, les fonctions d'ondes sont planes et le potentiel est constant. Donc la fonction d'onde s'écrit sous la forme :

$$\Phi(r) = \begin{cases} \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(r) & r < r_0 \\ \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r > r_0 \end{cases} \quad III. 1$$

où :  $K$  est le vecteur de Bloch,  $G$  est un vecteur de réseau réciproque,  $\Omega$  est le volume de la cellule unitaire,  $Y_{lm}$  sont des harmoniques sphériques,  $A_{lm}$  et  $C_G$  sont des coefficients d'expansion ( $l$  et  $m$  sont des nombres quantiques) et la fonction  $U_l(r)$  est la fonction régulière solution de l'équation radiale de Schrödinger qui s'écrit sous la forme :

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

( $r$ ) représente le potentiel Muffin-Tin ,  $E_l$  l'énergie de linéarisation et  $l$  le moment orbitale.



**Fig.III.1** : Schéma de la répartition de maille élémentaire en sphères atomiques et en région interstitielle.

Les fonctions radiales définies par l'équation précédente (III.2), sont orthogonales à tout état propre du cœur, mais cette orthogonalité disparaît sur la limite de la sphère [3] comme le montre l'équation suivante :

$$U_2 \frac{d^2 r U_1}{dr^2} - U_1 \frac{d^2 r U_2}{dr^2} = (E_2 - E_1) r U_1 U_2 \quad III.3$$

$U_1$  et  $U_2$  sont des solutions radiales pour les énergies  $E_1$  et  $E_2$ .

Slater a fait un choix particulier pour les fonctions d'ondes, il montre que les ondes planes sont les solutions de l'équation de Schrödinger dans un potentiel constant. Tandis que, les fonctions radiales sont la solution dans le cas du potentiel sphérique. Donc, il prouve que  $E_l$  est égale à la valeur propre  $E$ . 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  $\Phi(r)$  à la surface de la sphère MT, les coefficients  $A_{lm}$  doivent être développés en fonction des coefficients  $C_G$  des ondes planes existantes dans les régions interstitielles. Ainsi, après quelques calculs algébriques [4], ces coefficients sont exprimés comme suit :

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^l}{\Omega^2 U_l(r_l)} \sum_G C_G J_l(|K + G|r_0) Y_{lm}^*(K + G) \quad III.4$$

$J_l$ : La fonction de Bessel.

L'origine est prise au centre de la sphère et  $r$  est son rayon, Ainsi les  $A_{lm}$  sont déterminés par les coefficients des ondes planes  $C_G$ , et les paramètres d'énergie  $E_l$  sont des coefficients variationnels dans la méthode (APW).

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

La fonction  $U_l(r)$  qui apparaît dans l'équation (III.1) est dépendante de  $E_l$  et peut devenir nulle à la surface de la sphère MT, cela conduit à la séparation entre les fonctions radiales et les ondes planes. Pour résoudre ce problème, plusieurs modifications ont été apportés sur la méthode APW. Parmi ces dernières, on cite le travail d'Anderson [3], ainsi que celui de Koelling et al [5]. La modification consiste à représenter la fonction d'onde  $\Phi(r)$  à l'intérieur de la sphère par une combinaison linéaire des fonctions radiales  $U_l(r)$  de leurs dérivés  $\dot{U}_l(r)$  par rapport à l'énergie, donnant ainsi naissance à la méthode FP-LAPW.

### III.3 la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW)

L'approche LAPW résout les problèmes de la méthode APW, dans laquelle les fonctions de base et leurs premières dérivées s'arrêtent à la frontière Muffin-Tin entre le noyau et la région interstitielle. Pour résoudre le problème, Anderson [3], Keolling et al [5] ont développé la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW). Concernant cette méthode, les fonctions de base dans les sphères MT sont des combinaisons linéaires des fonctions radiales  $U_l(r)$  et leurs dérivées  $\dot{U}_l(r)$  par rapport à l'énergie. Les fonctions  $U_l(r)$  sont définies comme dans la méthode APW et les fonctions  $\dot{U}_l(r)$  doivent satisfaire la condition suivante :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r\dot{U}_l(r) = rU_l(r) \quad \text{III.5}$$

Dans le cas non relativiste, ces fonctions radiales  $U_l(r)$  et  $\dot{U}_l(r)$  assurent, à la surface de la sphère MT, 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 :

$$\Phi(r) = \begin{cases} \sum_{lm} (A_{lm}U_l(r) + B_{lm}\dot{U}_l(r))Y_{lm}(r) & r < r_0 \\ \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r > r_0 \end{cases} \quad III.6$$

Où

$A_{lm}$  : sont des coefficients correspondant à la fonction  $U_l$ .

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

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  $\dot{U}_l$  et de l'énergie  $E_l$ .

$$U_l(E, r) = U_l(E_l, r) + (E - E_l)\dot{U}_l(E, r) + 0((E - E_l)^2) \quad III.7$$

Dans cette méthode, l'erreur introduite dans le calcul est de l'ordre de  $(E - E_l)^2$  sur la fonction d'onde et de l'ordre de  $(E - E_l)^4$  sur l'énergie de bande. Malgré cet ordre d'erreur, les fonctions LAPW's 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 Kubet [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  $E_{li}$  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 FP-LAPW



standard. Singh [7] a modifié cette approche en ajoutant des orbitales locales à la base sans augmenter l'énergie de cutoff des ondes planes.

### III.3.1. Rôle des énergies de linéarisation ( $E_l$ )

Nous avons cité déjà au-dessus que les erreurs commises dans la fonction d'onde (la densité de charge) sont l'ordre de  $(E - E_l)^2$  et dans les bandes d'énergie de l'ordre de  $(E - E_l)^4$ , ce qui indique qu'il faut choisir un paramètre  $E_l$  près du centrale 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  $U(r)(r)$  et  $\dot{U}(r)Y_{lm}(r)$  sont orthogonales à chaque état du cœur, cette condition n'est jamais satisfaite exactement accepté pour le cas où les états du cœur ne possèderaient 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. Pour éliminer les bandes fantômes (faux états) du spectre, on peut mettre le paramètre d'énergie  $E_l$  égale à l'énergie de l'état du cœur.

### III.3.2 Amélioration de la méthode FP-LAPW

Le but de la méthode LAPW est d'obtenir des énergies de bande précises au voisinage des énergies de linéarisation  $E_l$  [3]. Dans la plupart des matériaux, choisissez simplement ces énergies à partir du centre des bandes. Cependant, cela n'est pas toujours possible et il existe des matériaux pour lesquels le choix d'une seule valeur de  $E_l$  n'est pas suffisant pour calculer toutes les bandes d'énergie, par exemple avec les matériaux à orbitales 4f [8] et les métaux de transition [9,10]. 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 recourt soit à l'utilisation de fenêtres énergétiques multiples, soit à l'utilisation du développement en orbitales locales.

### III.3.2.1. La méthode LAPW + Orbitales Locales (LAPW+LO)

Cette méthode est basée sur le traitement de tous les états énergétiques avec une seule fenêtre énergétique. Une combinaison linéaire de deux fonctions radiales est proposée [7,11] ; les dérivées de ces fonctions par rapport à l'énergie sont égales et leurs énergies de linéarisation correspondantes sont différentes. La fonction propre s'écrit comme suit :

$$\Phi(r)_{lm}^{LO} = [A_{lm}U_l(r, E_{1,l}) + B_{lm}\dot{U}_l(r, E_{1,l}) + C_{lm}U_l(r, E_{2,l})]Y_{lm}(r); \quad r < r_0 \quad III.8$$

Où les coefficients  $C_{lm}$  sont de même nature que les coefficients  $A_{lm}$  et  $B_{lm}$  définis précédemment.

Une orbitale est définie par des nombres quantiques  $l$  et  $m$  donnés et également pour un atome donné. Une orbitale locale est nulle dans la région interstitielle et dans les sphères MT des autres atomes. C'est pour cette raison qu'elle est appelée : **orbitale locale**.

### III.3.2.2. Concept de la méthode FP-LAPW

Hamann et Wimmer [12,13] ont développé la précision de la méthode LAPW + LO en utilisant le plein potentiel (FP). Dans le FP-LAPW, aucune approximation n'est faite dans la région interstitielle et à l'intérieur des Muffin-tines ce qui signifie que toute la charge à l'intérieur du solide est prise en compte et pas seulement celle des états de valence. Dans l'approche FP-LAPW, le potentiel et la densité de charge sont développés en fonctions radiales multipliées par les harmoniques sphériques à l'intérieur de chaque sphère atomique, et en séries de Fourier dans la région interstitielle, d'où le nom "Full Potential". Pour cette méthode, le potentiel et la densité de charge sont développés comme suit :

$$V(r) = \begin{cases} \sum_{lm} V_{lm} Y_{lm}(r) & r < r_0 \\ \sum_K V_K e^{iKR} & r > r_0 \end{cases} \quad III.9$$

And :

$$\rho(r) = \begin{cases} \sum_{lm} \rho_{lm} Y_{lm}(r) & r < r_0 \\ \sum_K \rho_K e^{iKR} & r > r_0 \end{cases} \quad \text{III.10}$$

### III.4. Le code Wien2k

La méthode des ondes planes linéairement augmentées (LAPW) s'est avérée être une des méthodes les plus précises pour le calcul de la structure électronique des solides dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de densité. La méthode des ondes planes linéairement augmentées avec un potentiel complet généré automatiquement (FP-LAPW) pour les solides cristallins a été développée pendant plus de vingt ans. Une première version, appelée Wien, a été éditée par P. Blaha et ses collaborateurs. [14]. Des versions mises à jour les années suivantes et sensiblement améliorées ont été développées par la suite (Wien93, Wien95 et Wien97). Une version ultérieure, Wien2k, est disponible [15]. Elle est basée sur un ensemble de base alternatif qui permet une amélioration significative, particulièrement en termes de vitesse, d'universalité et de facilité d'emploi.

#### III.4.1.Écoulement des programmes du code Wien2k

Il y a trois grandes étapes de calcul dans le code Wien2k :

- \* l'initialisation ;
- \* le calcul auto-cohérent de la densité électronique ;
- \*le calcul des propriétés structurales, élastiques, électroniques, optiques . . .

L'écoulement et l'utilisation des différents programmes des deux premières étapes de calcul sont illustrés dans le diagramme de la **fig.III.2**. Après avoir rentré dans un fichier de données la structure du cristal étudié, l'étape d'initialisation fait intervenir cinq programmes qui s'exécutent successivement. Cette étape permet de réunir l'ensemble des données nécessaires au calcul auto-cohérent :

- \* Le programme NN détermine, pour chaque atome non équivalent, la liste de ses premiers voisins, leurs positions et leurs distances de l'atome central. Il permet ainsi de déterminer les rayons des sphères muffin-tin pour les différentes espèces atomiques.
- \* Le programme LSTART effectue le calcul relativiste des orbitales atomiques pour les différentes espèces présentes et génère les densités atomiques utilisées ensuite par DSTART.

Il est nécessaire d'y injecter deux paramètres d'entrée caractérisant le type de la fonctionnelle d'échange-corrélation et l'énergie de coupure séparant les états de cœur des états de valence. Ce programme permet de vérifier si les états qui sont traités comme des états de cœur au cours du calcul auto-cohérent de la densité sont bien contenus dans la sphère muffin-tin. Il détermine par ailleurs la façon dont seront décrits les états de valence.

\* Le programme SYMMETRY détermine les opérations de symétrie du groupe d'espace du cristal ainsi que le groupe ponctuel correspondant à chacun des sites atomiques.

\* Le programme KGEN génère la grille de points  $k$  dans la zone de Brillouin irréductible.

\* Le programme DSTART génère la densité électronique de départ par superposition des densités atomiques.

## Référence

- [1] J.C. Slater, *Phys. Rev.* **51** (1937) 846.
- [2] J.C. Slater, *Advances in Quantum Chemistry* **1** (1964) 35.
- [3] O. Andersen, *Phys. Rev. B* **12** (1975) 3060.
- [4] M. B. Kanoun. Thèse de doctorat. First-Principles study of Structural, lastic and Electronic Properties of AlN and GaN Semiconductors under Pressure Effect and Magnetism in AlN:Mn and GaN:Mn systems, Univesité de Tlemcen. (2004).
- [5] D. D. Koelling and G. O. Arbman, *J. Phys. F* **5** (1975) 2041.
- [6] T. Takeda and J. Kubler, *J. Phys. F* **5** (1979) 661
- [7] D. Singh, *Phys. Rev. B* **43** (1991) 6388
- [8] S. Goedecker and K. Maschke, *Phys. Rev. B* **42** (1990) 8858.
- [9] D.J. Singh, H. Krakauer, *Phys. Rev B* **43** (1991) 1441.
- [10] D.J. Singh, H. Krakauer, P. Blaha, *Phys. Rev B* **46** (1992) 5849.
- [11] J. Petru, L. Smrcka, *Czech. J. Phys. B* **35** (1985) 62-71.
- [12] D. R. Hamann, *Phys.* **212** (1979) 662.
- [13] E. Wimmer, H. Krakauer, M. Weinert, A.J. Freeman, *Phys. Rev. B* **24** (1981) 864.
- [14] P. Blaha, K. Schwarz, P. Sorantin, and S.B. Trickey, *Comput. Phys. Commun.* **59** (1990) 399.
- [15] P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka, and J. Luitz, *Wien2k, an augmented plane wave local orbitals program for calculating crystal properties*, Techn.Universität Wien, Austria, (2001). ISBN 3-9501031-1-2.

## **CHAPITRE IV : Résultats et discussions**

## IV.1. Introduction

Actuellement, la nouvelle technologie cherche sa matière première dans les éléments du tableau périodique, basée sur la loi naturelle qui dit que la combinaison de deux matériaux différents ne présente pas une combinaison de leurs propriétés mais donne plutôt lieu à de nouvelles caractéristiques spécifiques à l'alliage. Ce qui a motivé l'apparition de la science et l'ingénierie des matériaux qui sont devenus une branche importante tel que la chimie, la physique et la métallurgie. La science des matériaux vise à déterminer les relations entre les structures et les propriétés des matériaux, tandis que l'ingénierie des matériaux est axée sur le développement et la conception des matériaux avec des structures et des propriétés déjà connues. Les semi-conducteurs chalcogénures de type quaternaire  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  (**CZTS**) et leurs alliages ont attiré un nombre important de chercheurs scientifiques dans le domaine des applications photovoltaïques, de nombreux travaux expérimentaux et théoriques ont été menés, et comme l'expérience est parfois inaccessible, coûteuse, donne moins de résultats où même dangereuse, pour cela l'utilisation des techniques de simulation peut aider ou compléter ou même remplacer l'expérience.

La simulation joue un rôle important dans la détermination des propriétés structurales, électroniques et optiques, et pour une meilleure compréhension du comportement des matériaux. Dans ce travail, on a utilisé la méthode du premier principe la FP-LAPW pour réaliser les objectifs suivant :

- Etudier la stabilité des phases, les propriétés structurales et mécaniques des alliages quaternaires de zinc blende  $\text{Cu}_2\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{SnS}_4$  avec leurs composés parents quaternaires  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  et  $\text{Cu}_2\text{CdSnS}_4$
- Explorer les propriétés électroniques et optiques.

## IV.2. Détails du calcul

Dans cette thèse, les calculs des premiers principes sont effectués par la méthode très précise pour la structure électronique nommée la méthode **FP-LAPW** [1-3] (full potential linearized augmented plane wave) dans le cadre de la théorie **DFT**[4] (density functional theory) et simulé dans le code Wien2k [5].

Pour la fonctionnelle d'échange-corrélation, nous avons adopté l'approximation généralisée du gradient (**GGA**) paramétrée par Perdew-Burke-Ernzerhof (**PBE**) [6]. Les tests de convergence consistent à réaliser un compromis entre une bonne précision et un temps de calcul minimum, nous à permet de choisir le paramètre  $R_{\text{mt}} \times K_{\text{max}} = 8$  où  $R_{\text{mt}}$  désigne le

rayon le plus petit des sphères muffin-tin et  $K_{\max}$  désigne la coupure du module du vecteur du réseau réciproque et il est utilisé pour déterminer le nombre des ondes planes nécessaire pour le développement de la fonction d'onde dans la région interstitielle. Cependant, des rayons muffin-tin (RMT) appropriés pour Cu, Zn, Cd, Sn et S sont sélectionnés. Le  $G_{\max}$  a été choisi pour être égal à la valeur 14 et défini la magnitude du plus grand vecteur dans l'expansion de Fourier de la densité de charge. La sphère MT a été considérée jusqu'à  $l_{\max} = 10$ . La méthode de Monkhorst-Pack dans la zone irréductible de Brillouin (**IBZ**) est réalisée avec 1000 et 100  $K$ -points spéciaux pour les composés quaternaires et les alliages quinaires, respectivement. Les configurations atomiques de valence sont :  $3d^{10}4s^1$  pour Cu,  $3d^{10}4s^2$  pour Zn,  $5s^25p^2$  pour Sn,  $3s^23p^4$  pour S et  $4d^{10}5s^2$  pour Cd. Enfin, la convergence d'énergie totale a été choisie égale à  $10^{-4}$  Ry lorsque la charge du système est convergée vers 0,0001 e.

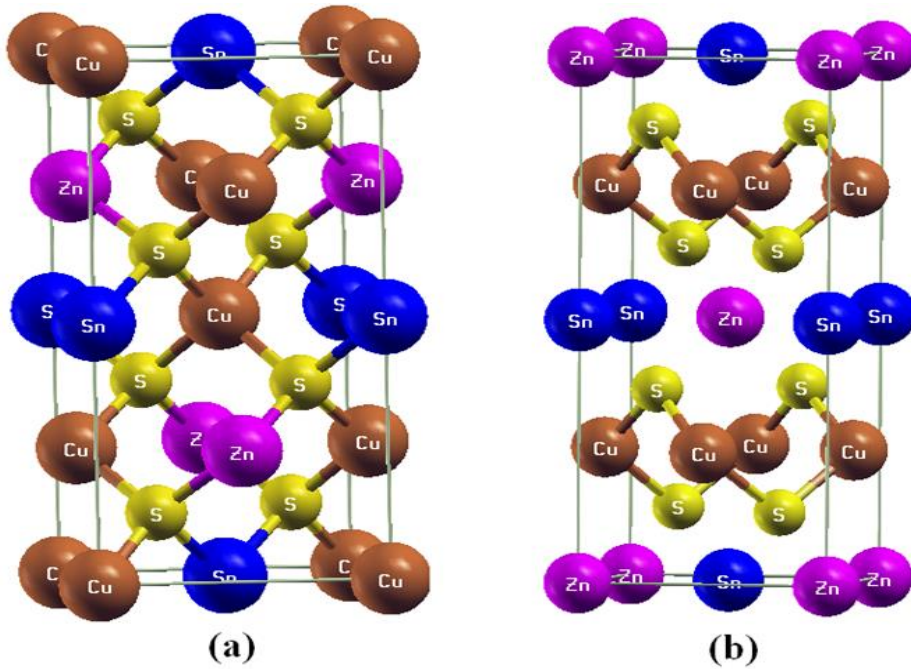
La stabilité de phase, les propriétés structurales et mécaniques des alliages quinaires de zinc blende  $Cu_2Zn_{1-x}Cd_xSnS_4$  avec leurs composés quaternaires  $Cu_2ZnSnS_4$  et  $Cu_2CdSnS_4$  sont étudiées en utilisant la GGA-PBE. Tandis qu'il est reconnu que cette approche ne donne pas de bons résultats concernant les structures électroniques pour les systèmes complexes ou fortement corrélés. Pour améliorer cette déficience, la combinaison de la GGA+U avec le potentiel modifié de Becke-Johnson établie par Tran-Blaha a été utilisée pour explorer les propriétés optoélectroniques. L'approche GGA-(TB-mBJ) s'est avérée relativement la meilleure pour estimer les gaps d'énergie des semi-conducteurs, des isolants et des matériaux à base des métaux de transition [7-9]. Dans le présent travail, la valeur U de tous les éléments métaux de transition a été définie comme  $U_{\text{eff}} = U - J = 0,55$  Ry, ce qui est obtenu en comparant la bande interdite calculée et mesurée des alliages  $Cu_2Zn_{1-x}Cd_xSnS_4$  lorsque Cd varie de  $x = 0$  à 1. Toujours dans le présent travail, afin d'obtenir les constantes de réseau des structures tétraogonales des alliages quinaires, nous avons exécuté le package 2Doptimize [10,11], qui est compatible avec la méthode FP-LAPW et implémenté dans le code Wien2k [11].

### IV.3. Stabilité de phase et propriétés structurales

Il existe deux types de structures cristallines observées pour les CZTS: la kesterite et la stannite [12]. Les deux systèmes cristallins sont tétraogonaux, et la seule différence entre eux est la position de leurs atomes Cu et Zn (**Fig. IV.1**) comme indiqué par Schorr [13,14]. Il a été révélé que le calcul de la bande électronique pour plusieurs structures cristallines



isomorphes dépend de la structure cristalline [15]. Étant donné que la structure cristalline affecte fortement la capacité d'un matériau à produire de l'énergie électrique, il est très important de comprendre la structure cristalline, le **tableau IV.1** montre les positions atomiques dans les structures késterite (**KS**) et stannite (**ST**) pour les composés CZTS.



**Fig. IV. 1.** (a) Structures cristallines de késterite (groupe d'espace I-4) et (b) de stannite (groupe d'espace I-42m) pour CZTS.

**Tableau IV.1 :** les positions atomiques dans les structures késterite (**KS**) et stannite (**ST**) pour les composés CZTS.

Groupe d'espace	Site	2a	2b	2c	2d	4d	8g	8i
	x	0	½	0	½	0	0.7560	0.7551
	y	0	½	½	0	½	0.7566	0.7551
	z	0	0	¼	¼	¼	0.8722	0.8702
I-4	KS	Cu	Sn	Cu	Zn		S	
I-42m	ST	Zn	Sn			Cu		S

Pour décrire la stabilité de phase et les constantes de réseau d'équilibre des alliages quinaires  $\text{Cu}_2\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{SnS}_4$  (**CCZTS**) dans les structures de type kesterite et stannite (voir **Fig. IV.1**), nous commençons par minimiser l'énergie totale  $E$  du cristal en fonction du volume  $V$ , L'énergie totale minimale et le volume d'équilibre (**EOS**) sont obtenus à partir du fittage de  $E(V)$  avec l'équation d'état de Birch-Murnaghan.

La **fig.IV.2** (a-e) montre l'évolution de l'énergie en fonction du volume pour les composés  $\text{Cu}_2\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{SnS}_4$  (**CCZTS**) ( $x = 0 - 1$ ) dans la structure kesterite (**KS**) avec la structure stannite (**ST**). Les résultats obtenus montrent que lorsque ( $x = 0$  et  $x = 0.25$ ) la phase de kesterite (**KS**) est la structure la plus stable (à une énergie totale inférieure à la structure de stannite (**ST**)), mais lorsque ( $x = 0.5, 0.75$  et  $x = 1$ ) la phase stannite (**ST**) est la structure la plus stable (à une énergie totale inférieure à la structure kesterite (**KS**)), les résultats sont en bon accord avec l'étude de M. Pilvet et ces collaborateurs [16].

Les propriétés structurales de la phase KS ( $x = 0$  et  $x = 0,25$ ) et la phase ST ( $x = 0.5, 0.75$  et  $x = 1$ ) telles que les constantes de réseau ( $a$  et  $c$ ) et le module de compressibilité ont été déterminées à partir de l'ajustement non linéaire de l'équation d'état de BirchMurnaghan [17,18].

$$E(V) = E_0 + \frac{9V_0B_0}{16} \left\{ \left[ \left( \frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} - 1 \right]^3 B'_0 + \left[ \left( \frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} - 1 \right]^2 \left[ 6 - 4 \left( \frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} \right] \right\} \quad (IV. 1)$$

Où:

$V_0$  est le volume d'équilibre de la cellule unitaire.

$E_0$  est l'énergie totale correspondante (le minimum de l'énergie totale).

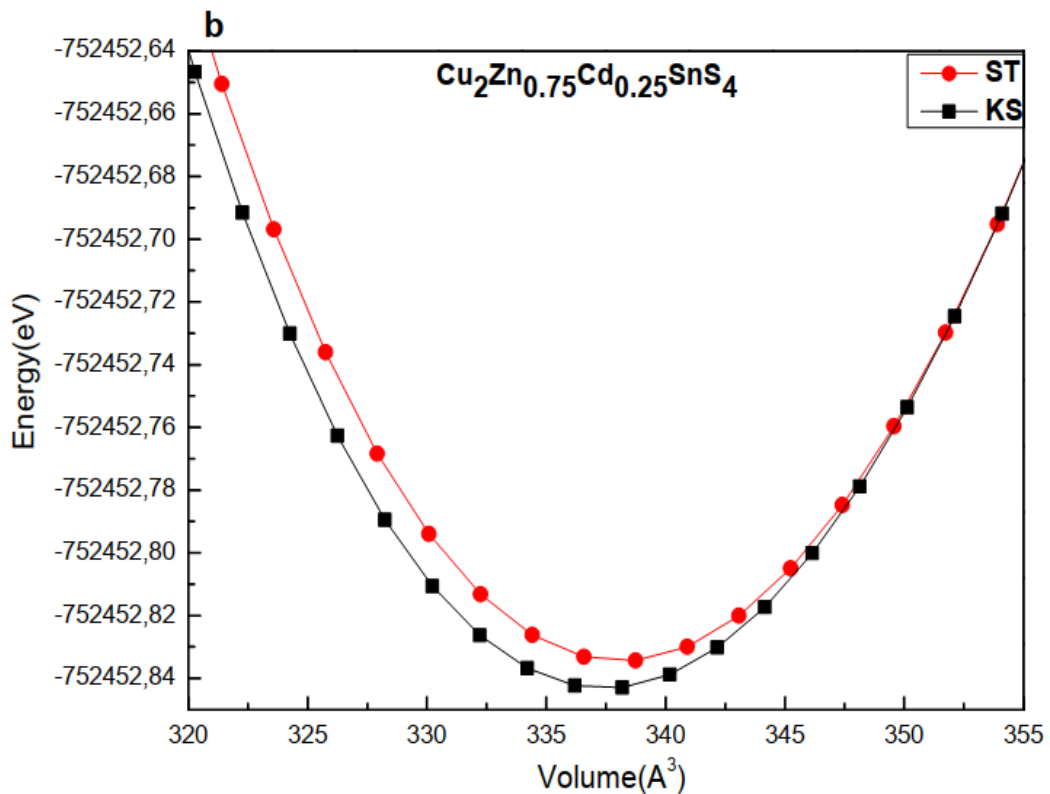
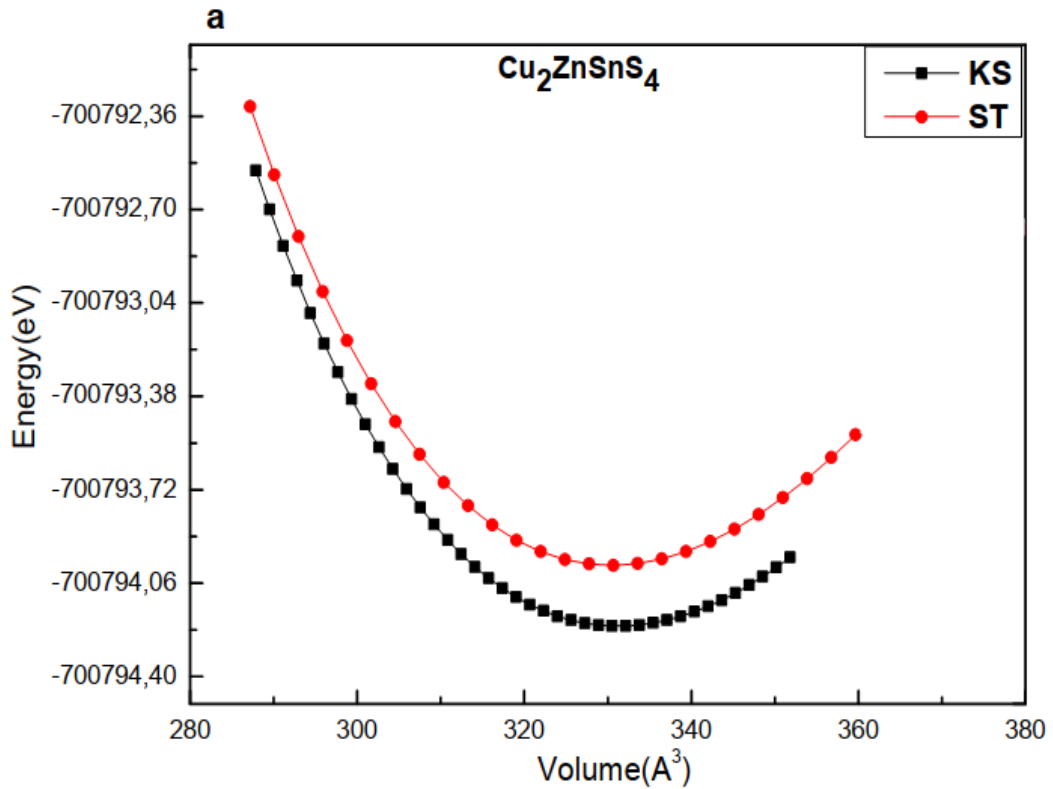
$B_0$  est le module de compressibilité et  $B'_0$  est sa dérivée de pression ; où:

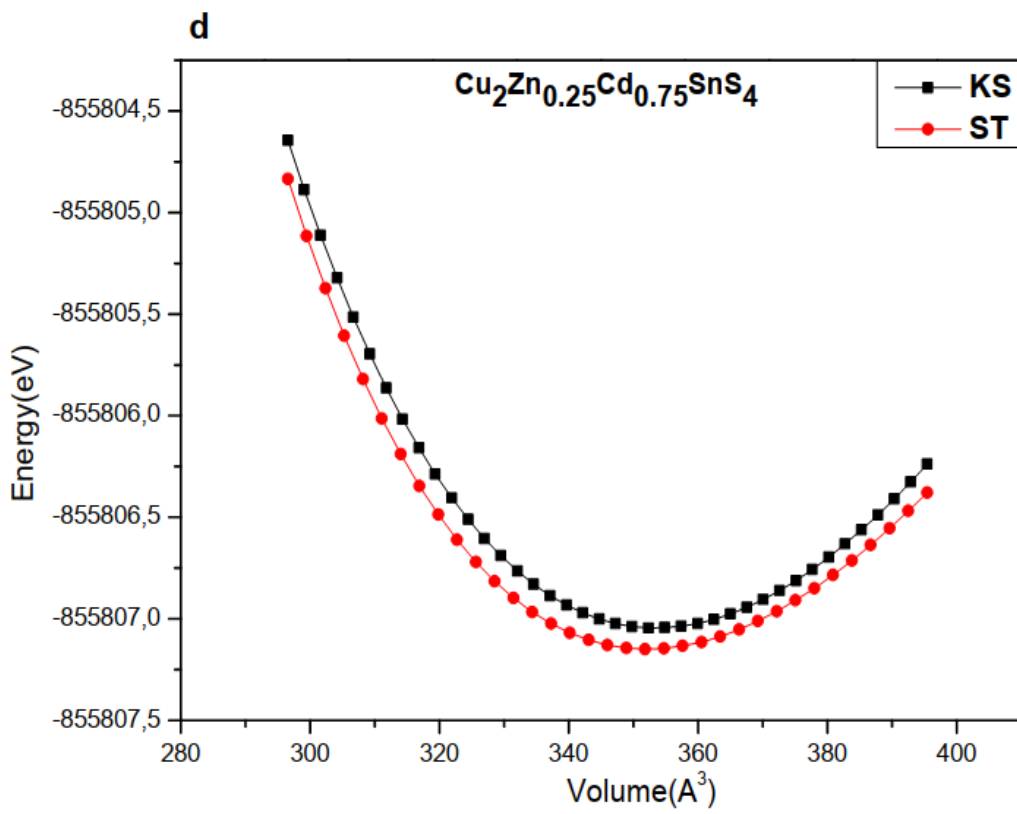
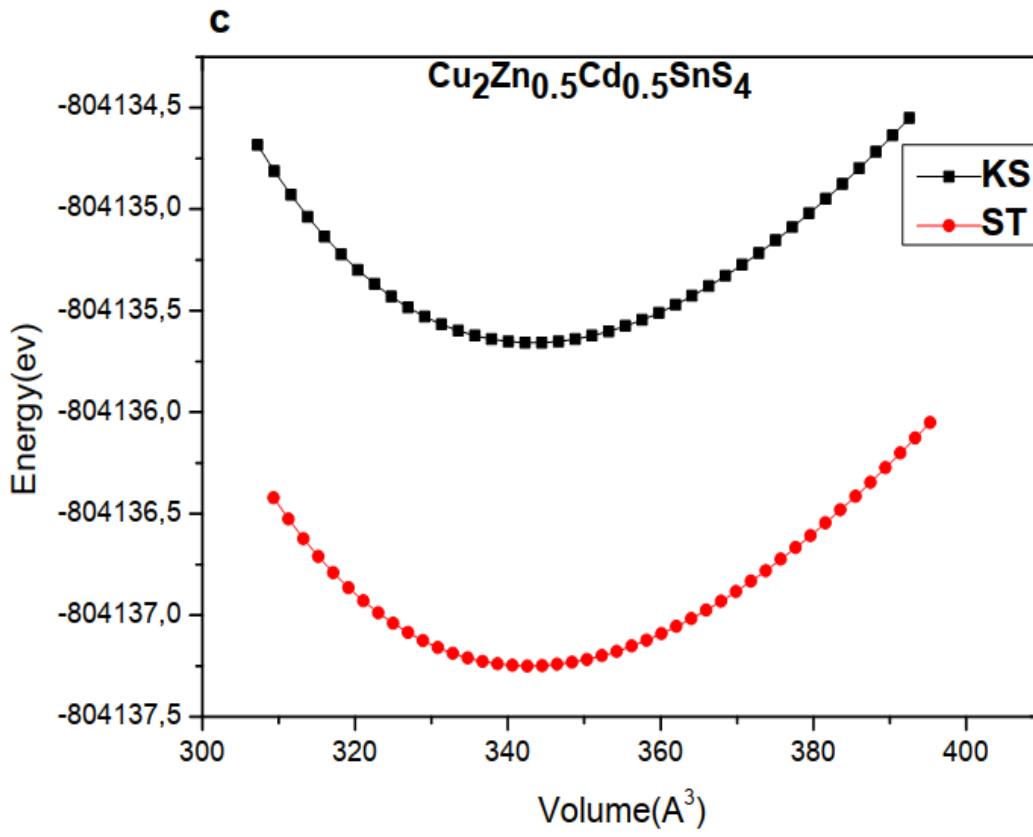
$$B_0 = V \left( \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \right)_{P=0} \quad (IV. 2)$$

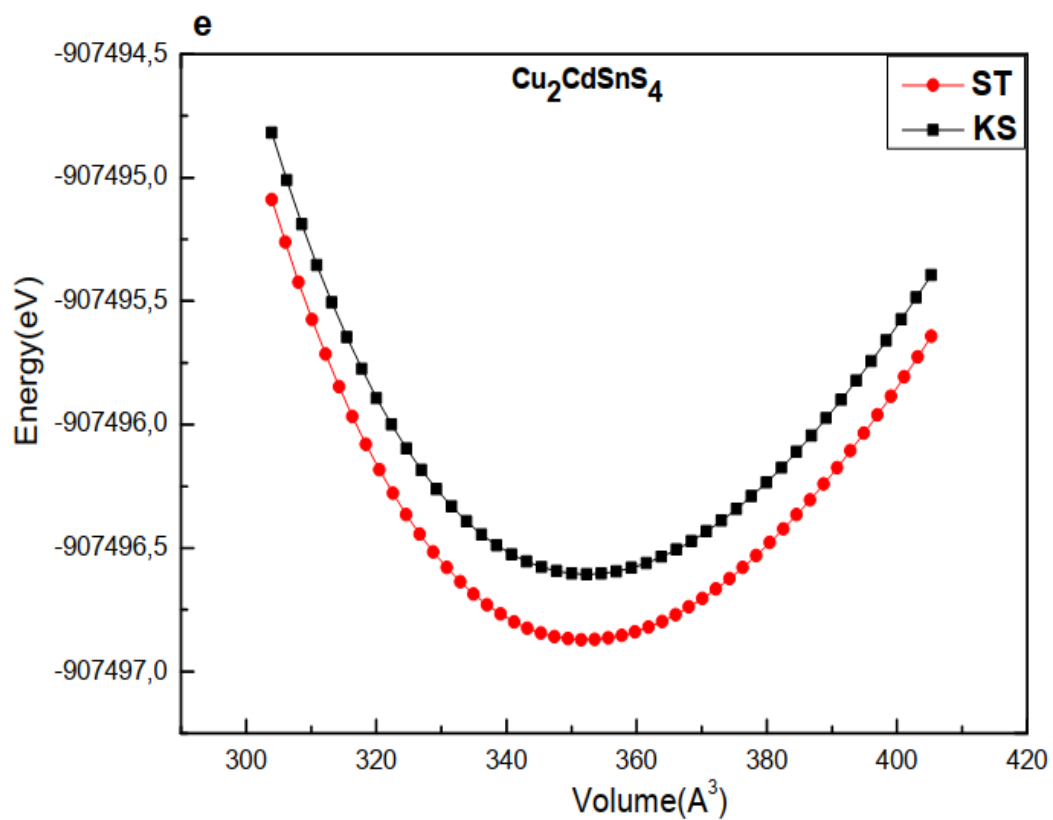
Le **tableau. IV.2** affiche les propriétés structurales obtenues ainsi que les résultats théoriques et expérimentaux antérieurs disponibles. On peut voir que les constantes de réseau des alliages quaternaires  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  et  $\text{Cu}_2\text{CdSnS}_4$  sont en bon accord avec les travaux précédents.

Les résultats montrent également que le volume augmente linéairement avec les concentrations de Cd car le rayon ionique de Cd est plus grand que celui de l'atome de Zn.

Nous notons qu'il n'y a pas de calcul expérimental et théorique des constantes de réseau pour les composés  $\text{Cu}_2\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{SnS}_4$  ( $x = 0.25, 0.5, 0.75$ ) donc nos résultats constituent une nouvelle prédiction. De plus, les constantes de réseau de l'état fondamental sont utilisées pour les calculs des propriétés optoélectroniques.







**Fig. IV. 2. (a-e) :** Variation de l'énergie en fonction du volume pour les composés  $\text{Cu}_2\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{SnS}_4$  dans leurs deux structures possibles (avec (a)  $x = 0$ , (b)  $x = 0.25$ , (c)  $x = 0.50$ , (d)  $x = 0,75$  et (e)  $x = 1$ ).

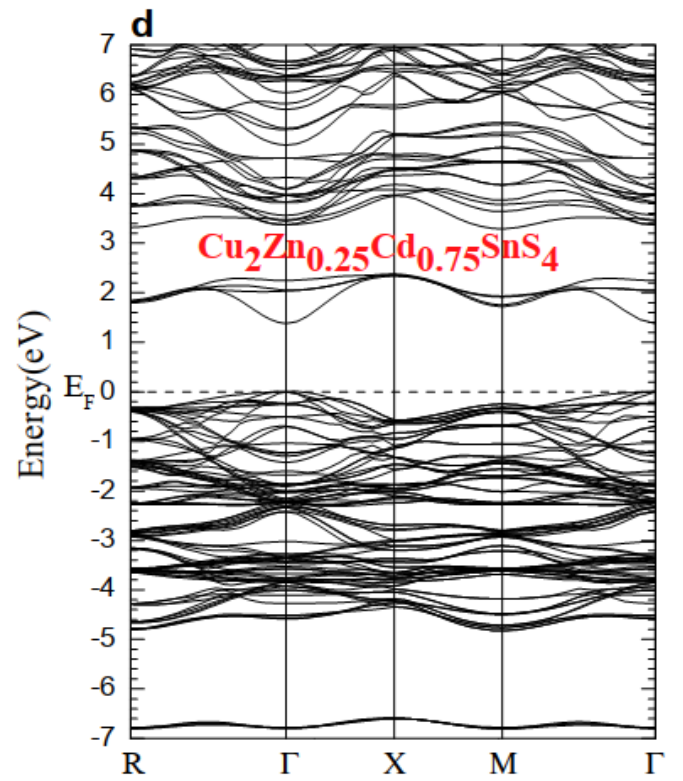
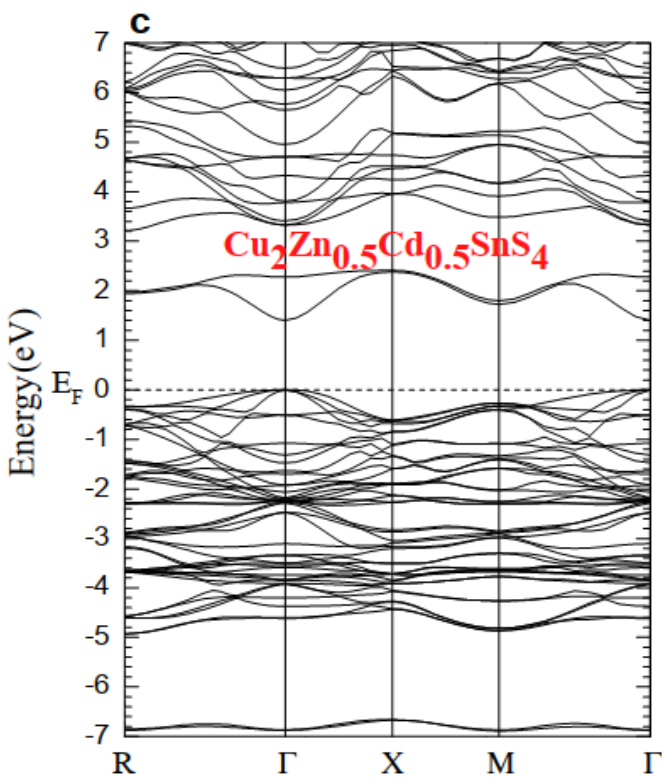
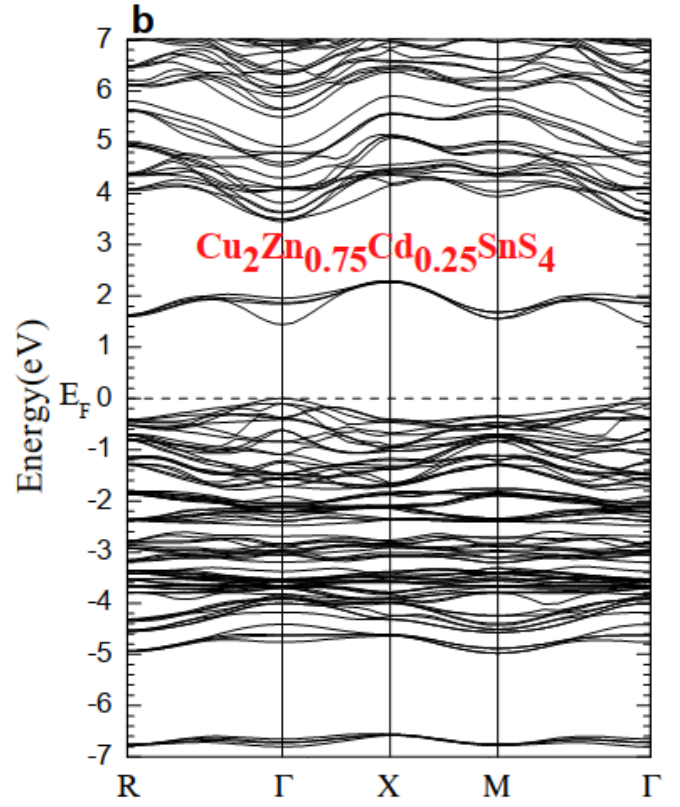
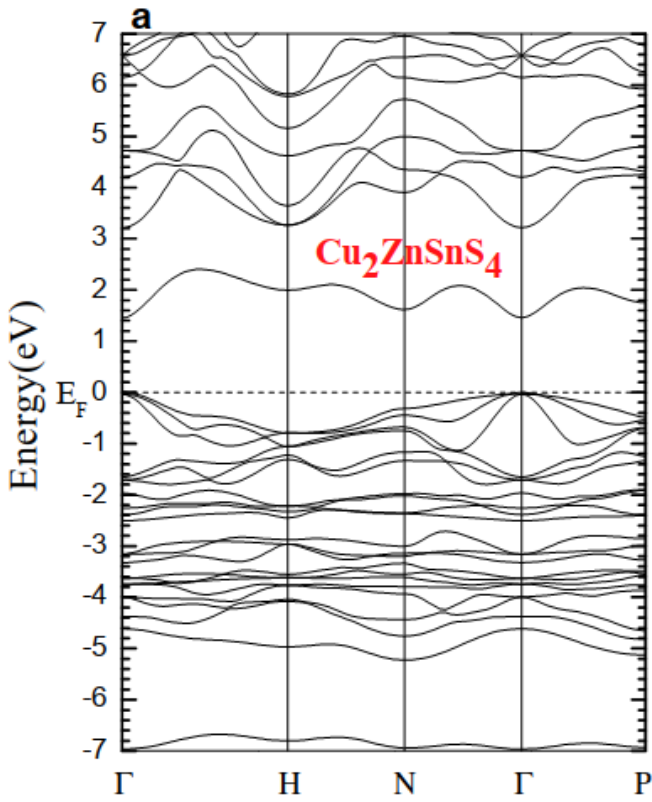
**Tableau. IV.2 :** Les paramètres de réseau ( $a(\text{Å})$  et  $c(\text{Å})$ ), le volume de cellule unitaire  $V$  ( $\text{Å}^3$ ), le module de compressibilité  $B$  (GPa), la dérivée en pression du module de compressibilité ( $B'$ ) et l'énergie  $E$  (eV) pour les alliages  $\text{Cu}_2\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{SnS}_4$ .

Les composés	paramètres	Ce travail l'optimisation 2D	Autre cal	Exp
$\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4_{\text{KS}}$	$a$ (Å)	5.4819	5.465 <sup>19</sup> , 5.466 <sup>20</sup> 5.483 <sup>21</sup> , 5.467 <sup>22</sup> 5.47 <sup>23</sup> , 5.51 <sup>24</sup>	5.43 <sup>25</sup> , 5.450 <sup>26</sup> 5.428 <sup>27</sup>
	$c$ (Å)	10.976	10.944 <sup>19</sup> , 10.929 <sup>20</sup> 10.986 <sup>21</sup> , 10.923 <sup>22</sup> 10.93 <sup>23</sup> , 11.23 <sup>24</sup>	10.92 <sup>25</sup> , 10.867 <sup>26</sup> 10.864 <sup>27</sup>
	$V$ ( $\text{Å}^3$ )	329.842	–	–
	$B$ (GPa)	68.06	62.575 <sup>28</sup>	–
	$B'$	5.08	4.816 <sup>28</sup>	–
	$E$ (eV)	-700794.217	–	–
$\text{Cu}_2\text{Zn}_{0.75}\text{Cd}_{0.25}\text{SnS}_4_{\text{KS}}$	$a$ (Å)	5.5694	–	–
	$c$ (Å)	10.960	–	–
	$V$ ( $\text{Å}^3$ )	339.959	–	–
	$B$ (GPa)	65.03	–	–
	$B'$	4.56	–	–
	$E$ (eV)	-752452.843	–	–
$\text{Cu}_2\text{Zn}_{0.5}\text{Cd}_{0.5}\text{SnS}_4_{\text{ST}}$	$a$ (Å)	5.6213	–	–
	$c$ (Å)	10.9469	–	–
	$V$ ( $\text{Å}^3$ )	345.911	–	–
	$B$ (GPa)	67.78	–	–
	$B'$	5.09	–	–
	$E$ (eV)	-804139.746	–	–
$\text{Cu}_2\text{Zn}_{0.25}\text{Cd}_{0.75}\text{SnS}_4_{\text{ST}}$	$a$ (Å)	5.6564	–	–
	$c$ (Å)	10.9726	–	–
	$V$ ( $\text{Å}^3$ )	351.066	–	–
	$B$ (GPa)	65.92	–	–
	$B'$	4.78	–	–
	$E$ (eV)	-855807.149	–	–
$\text{Cu}_2\text{CdSnS}_4_{\text{ST}}$	$a$ (Å)	5.6577	5.616 <sup>29</sup> , 5.62 <sup>30</sup>	5.578 <sup>31</sup> , 5.668 <sup>32</sup> , 5.586 <sup>33</sup> 5.593 <sup>34</sup> , 5.593 <sup>35</sup>
	$c$ (Å)	11.031	11.041 <sup>29</sup> , 10.90 <sup>30</sup>	11.324 <sup>31</sup> , 11.349 <sup>32</sup> 10.834 <sup>33</sup> , 10.84 <sup>34</sup>
	$V$ ( $\text{Å}^3$ )	353.097	–	–
	$B$ (GPa)	65.71	–	87.07 <sup>32</sup>
	$B'$	4.42	–	–
	$E$ (eV)	-907496.871	–	–

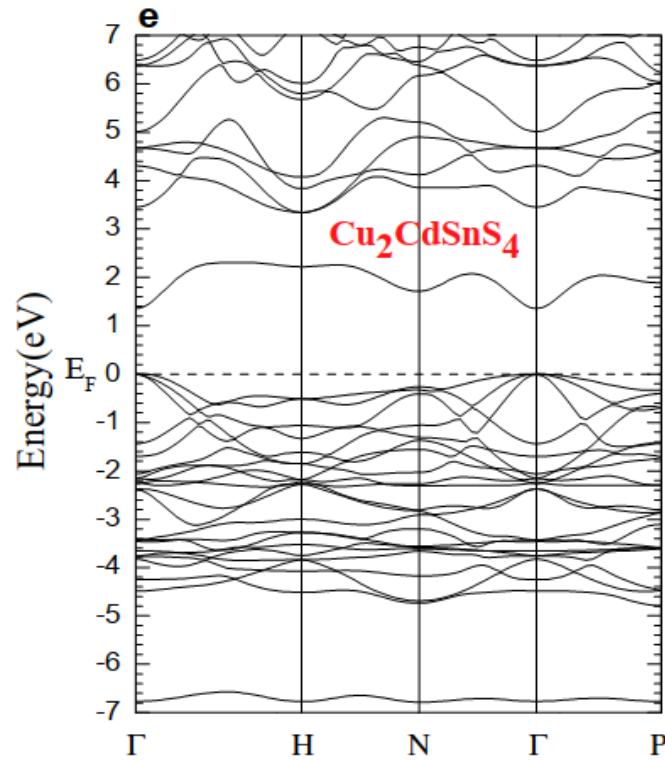
#### IV.4. Propriétés électroniques

Les propriétés électroniques d'un matériau cristallin sont généralement déterminées par sa structure de bande électronique cette propriété nous renseigne sur la conductivité électronique, et la nature des contacts qui se forment entre les différents éléments de ce matériau, et ces propriétés comprennent la structure de bande, la densité d'état et la densité de charge. La conductivité électrique d'un matériau est déterminée par la répartition des électrons dans les bandes de conduction et de valence. Dans cette partie nous allons exposer les résultats obtenus pour la structure de bande et la densité d'état (**DOS**) de l'alliage  $\text{Cu}_2\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{SnS}_4$  sont étudiées.

La structure de bande d'énergie calculée à l'aide de la GGA + U combinée à l'approche TB-mBJ indique une bande interdite directe où le minimum de la bande de conduction (**BCM**) et le maximum de la bande de valence (**BVM**) sont situés au point ( $\Gamma$ ) de la BZ (**Fig. IV.3 (a-e)**), pour chaque concentration de  $\text{Cu}_2\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{SnS}_4$  ( $x = 0, 0.25, 0.50, 0.75$  et  $1$ ) qui possèdent le caractère semi-conducteur dans ces alliages. Les énergies des bandes interdites de ces alliages calculées à l'aide de GGA, GGA + U, TB-mBJ et GGA + U combinés avec l'approximation TB-mBJ sont résumées dans le **tableau IV.3**. Lors de l'analyse des résultats des énergies de bande interdite obtenues par GGA, GGA + U et TB-mBJ nous pouvons clairement observer une sous-estimation de ces quantités lorsqu'elles sont comparées aux données expérimentales, Cet écart dans les bandes interdites est résolu en invoquant l'approche GGA + U combinant avec TB-mBJ, Les valeurs des énergies des bandes interdites calculées avec (GGA+U combiné avec TB-mBJ) montrent une amélioration significative par rapport aux résultats basés sur la GGA, GGA+U et TB-mBJ. Il est bien connu que les calculs GGA + U et TB-mBJ donnent des bandes interdites d'énergie en excellent accord avec les expériences pour certains semi-conducteurs et isolants. Comme on peut le voir, l'écart énergétique (l'énergie de gap) diminue avec l'augmentation de la concentration de Cd dans nos composés.





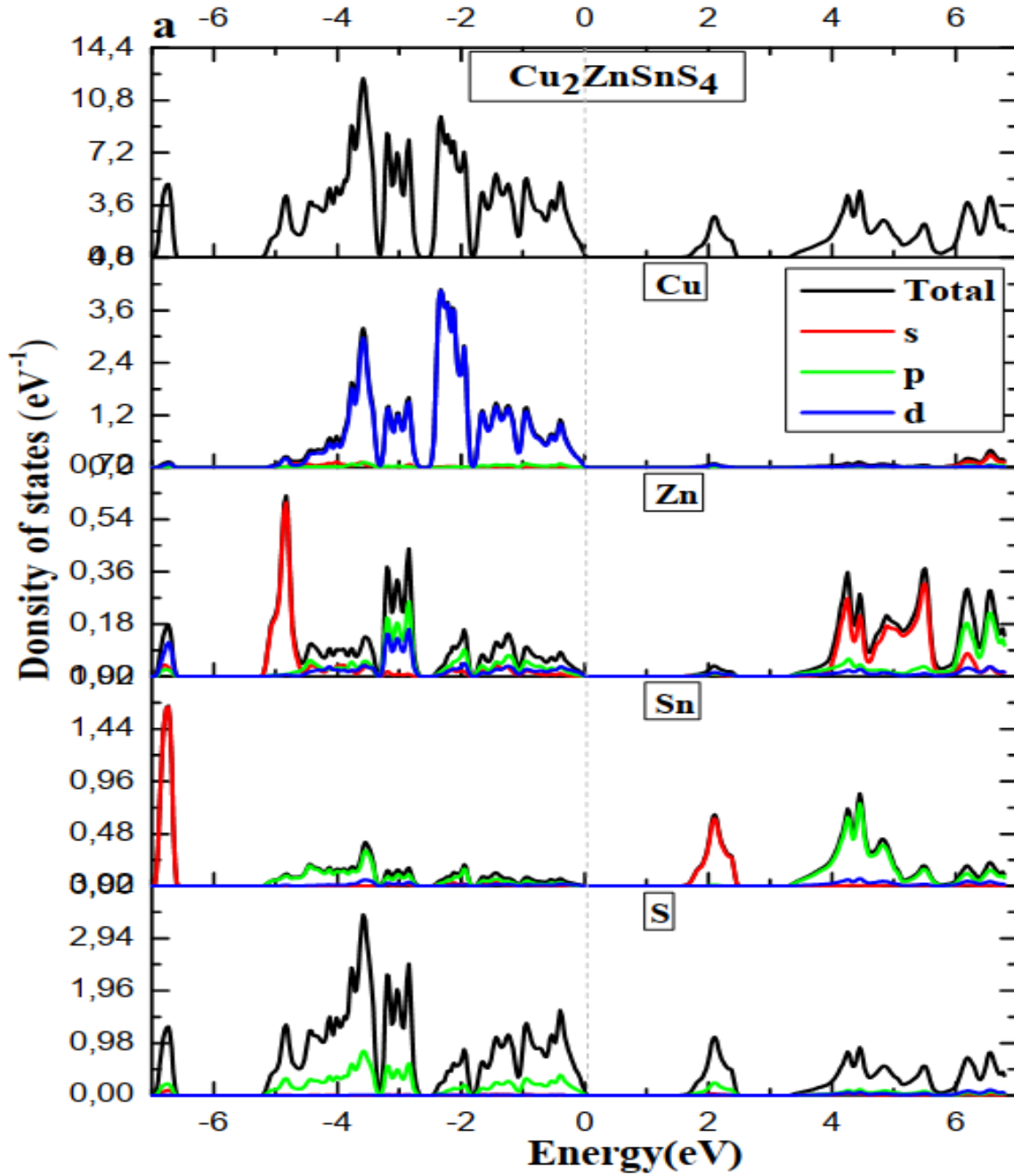


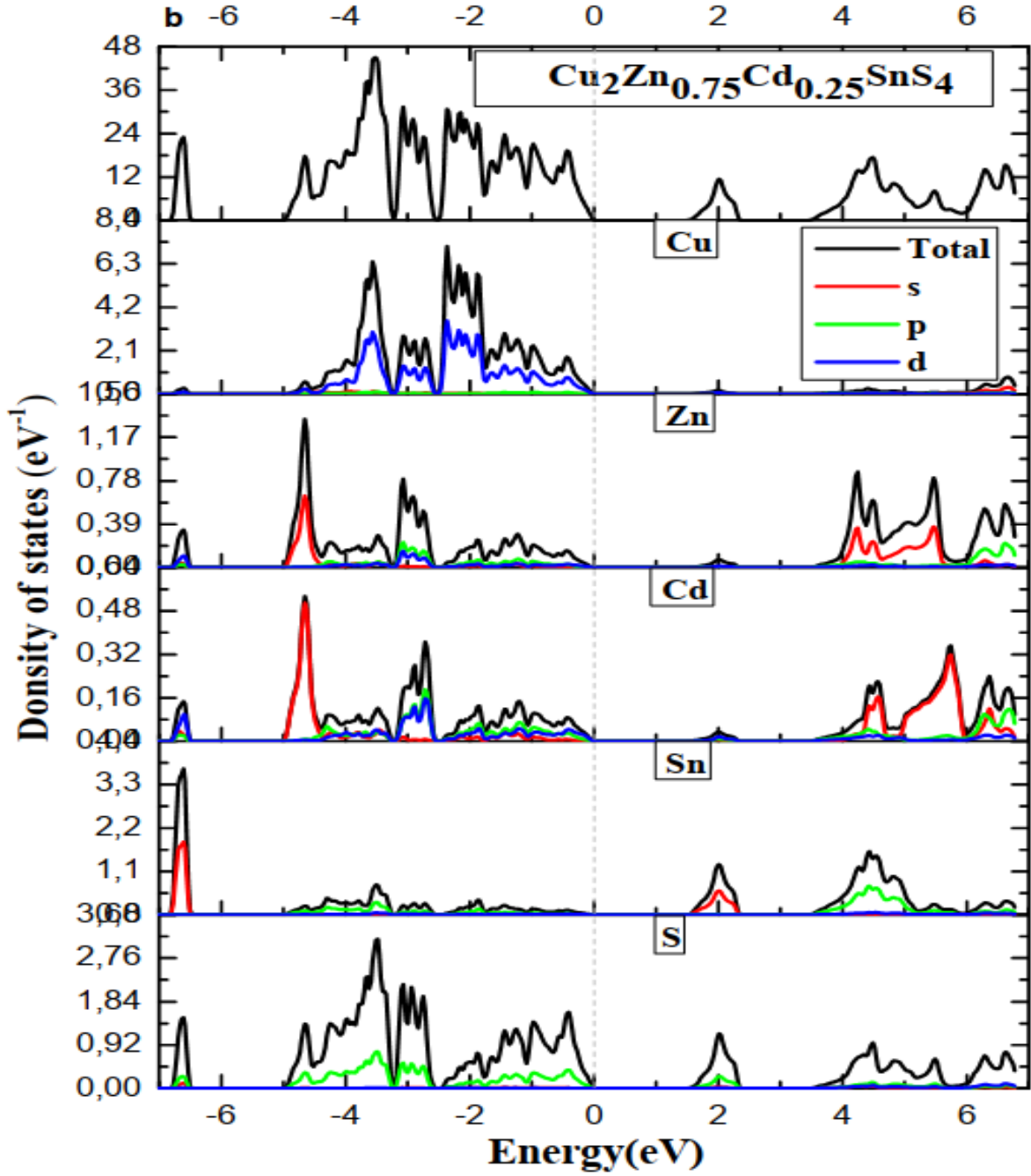
**Fig. IV.3 (a-e) :** Structures de bande interdite électronique des composés  $\text{Cu}_2\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{SnS}_4$  à la composition ((a)  $x = 0$ , (b)  $x = 0.25$ , (c)  $x = 0.50$ , (d)  $x = 0.75$  et (e)  $x = 1$ ) en utilisant la combinaison GGA+U avec l'approche TB-mBJ.

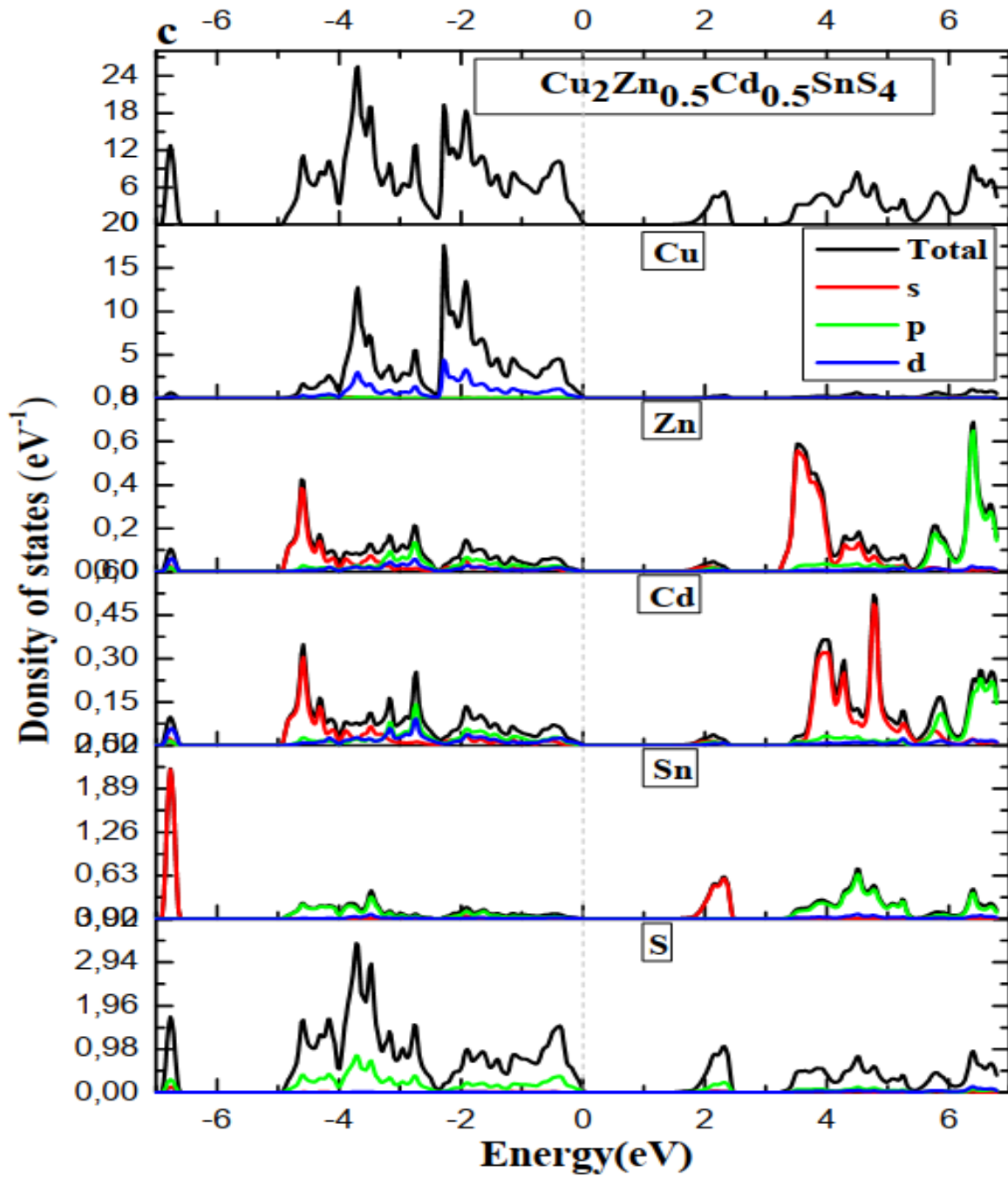
**Tableau IV.3** : Énergies de bande interdite pour les composés  $\text{Cu}_2\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{SnS}_4$ . ( $x = 0, 0.25, 0.50, 0.75$  et 1)

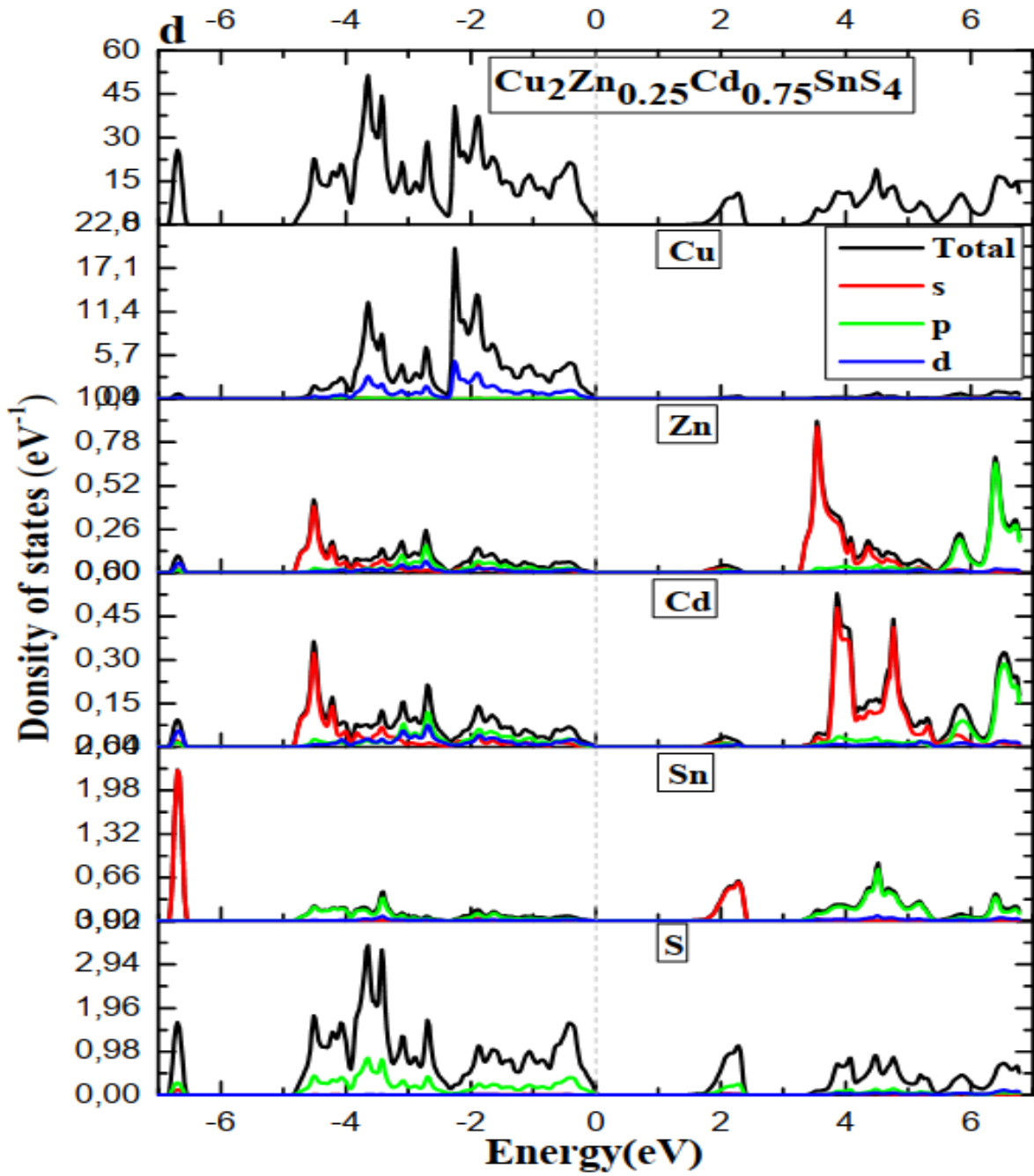
Les Composés	Ce travail				Autre cal	Exp
	GGA	GGA+U	TB_MBJ	combinaison GGA+U avec TB_MBJ		
$\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4_{\text{KS}}$	0	0.645	0.573	1.457	$1.47^{36}, 1.30^{30}, 1.49^{28}$	$1.45^{37}, 1.55^{23}, 1.51^{26}, 1.45^{38}, 1.43^{39}$
$\text{Cu}_2\text{Zn}_{0.75}\text{Cd}_{0.25}\text{SnS}_4_{\text{KS}}$	0	0.581	0.560	1.439	–	–
$\text{Cu}_2\text{Zn}_{0.5}\text{Cd}_{0.5}\text{SnS}_4_{\text{ST}}$	0	0.544	0.527	1.404	–	–
$\text{Cu}_2\text{Zn}_{0.25}\text{Cd}_{0.75}\text{SnS}_4_{\text{ST}}$	0	0.529	0.465	1.377	–	–
$\text{Cu}_2\text{CdSnS}_4_{\text{ST}}$	0	0.518	0.459	1.353	$1.35^{40}, 1.22^{30}$	$1.35^{41}, 1.4^{42}, 1.37^{43}$

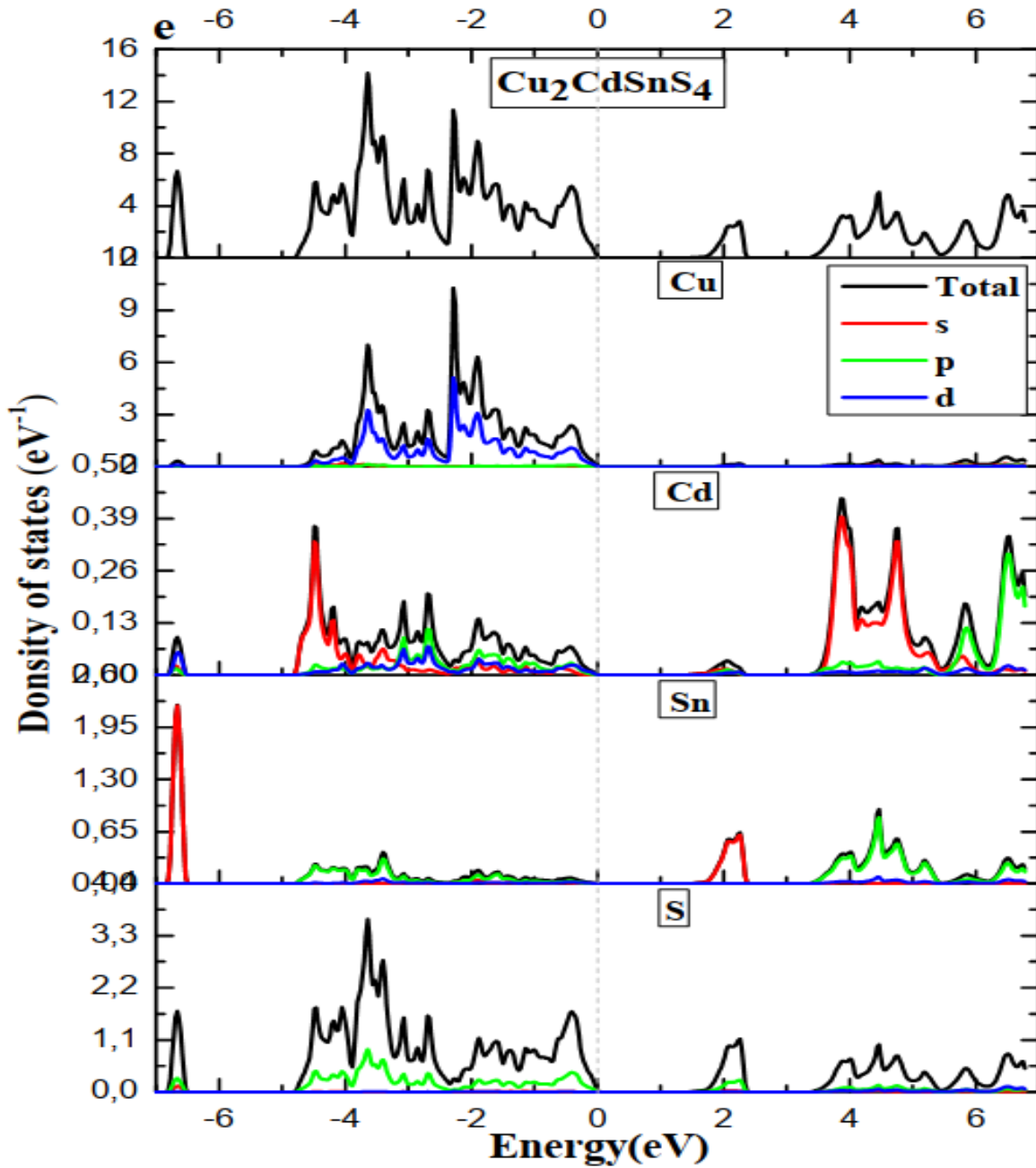
Afin de mieux comprendre la nature des structures de bandes calculées, nous avons calculé les densités d'états totales et partielles (TDOS et PDOS) pour les composés étudiés dans un large intervalle d'énergie [-7 eV, 7 eV] symétrique autour du niveau de Fermi. Nous illustrons sur la **fig. IV. 4** les TDOS et PDOS de nos composés. Le niveau de Fermi est pris comme origine des énergies.











**Fig. IV. 4 :** Les densités totales et partielles d'états (TDOS, PDOS) pour les composés  $\text{Cu}_2\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{SnS}_4$  à la composition ((a)  $x = 0$ , (b)  $x = 0.25$ , (c)  $x = 0.50$ , (d)  $x = 0.75$  et (e)  $x = 1$ ).

Le TDOS et le PDOS sont déterminés en utilisant la combinaison GGA+U avec l'approximation TB-mBJ. Étant donné que les composés  $\text{Cu}_2\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{SnS}_4$  ( $x = 0, 0,25, 0,5, 0,75$  et  $1$ ) sont tous des cristaux tétragonaux, Zn et Cd appartiennent au groupe (II.B), leurs TDOS et PDOS sont similaires et se composent de quatre régions. La première et la deuxième région sont la bande de valence inférieure (**BVI**) et la bande de valence supérieure (**BVS**) d'environ - 7 eV à - 6 eV et de - 5 eV à l'énergie de Fermi ( $E_F$ ), respectivement. La troisième est appelée la bande de conduction inférieure (**BCI**) et la quatrième région est la bande de conduction supérieure (**BCS**) est de 1,5 eV à 2,5 eV et de 3,5 eV à 7 eV, respectivement.

Pour les composés  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4\_KS$  et  $\text{Cu}_2\text{CdSnS}_4\_ST$ , les TDOS et PDOS sont affichés sur la **Fig. IV. 4(a,e)**. On constate que la région (**BVI**) est essentiellement dominée par les états Sn-s, avec une faible contribution des états Zn-d ou Cd-d ; le (**BVS**) est dominé par les états Zn/Cd-s dans un premier temps puis avec prédominance par les états Cu-d et peu de contribution des états Zn/Cd-p, Zn/Cd-d, Sn-p et S-p. Au-dessus du niveau de Fermi  $E_F$ , la région (**BCI**) est principalement fournie par les états Sn-s avec une petite contribution des états S-p et la région (**BCS**) est formée par un mélange d'états Zn/Cd-s, Sn-p entre 3,5 eV et 6 eV puis par états Zn/Cd-p entre 6 eV et 7 eV. Les résultats DOS des composés  $\text{Cu}_2\text{Zn}_{0,75}\text{Cd}_{0,25}\text{SnS}_4\_KS$ ,  $\text{Cu}_2\text{Zn}_{0,5}\text{Cd}_{0,5}\text{SnS}_4\_ST$  et  $\text{Cu}_2\text{Zn}_{0,25}\text{Cd}_{0,75}\text{SnS}_4\_ST$  sont illustrés à la **Fig. IV. 4(b, c, d)** montrent que la région (**BVI**) formée par les états Sn-s avec un légère contribution des états Zn-d, Cd-d, S-p, la région (**BVS**) est commencée avec une contribution mixte des états Zn-s et Cd-s puis continue avec une contribution considérable des états Cu-d, moins par S-p, Zn /d-p, Cd/d-p, la région (**BCI**) est principalement fournie par les états Sn-s avec une petite contribution des états S-p, la première partie de la région (**BCS**) est due à la participation de Zn-s,Cd-s et Etats Sn-p OÙ la dernière partie est constituée par les états Zn-p et Cd-p.

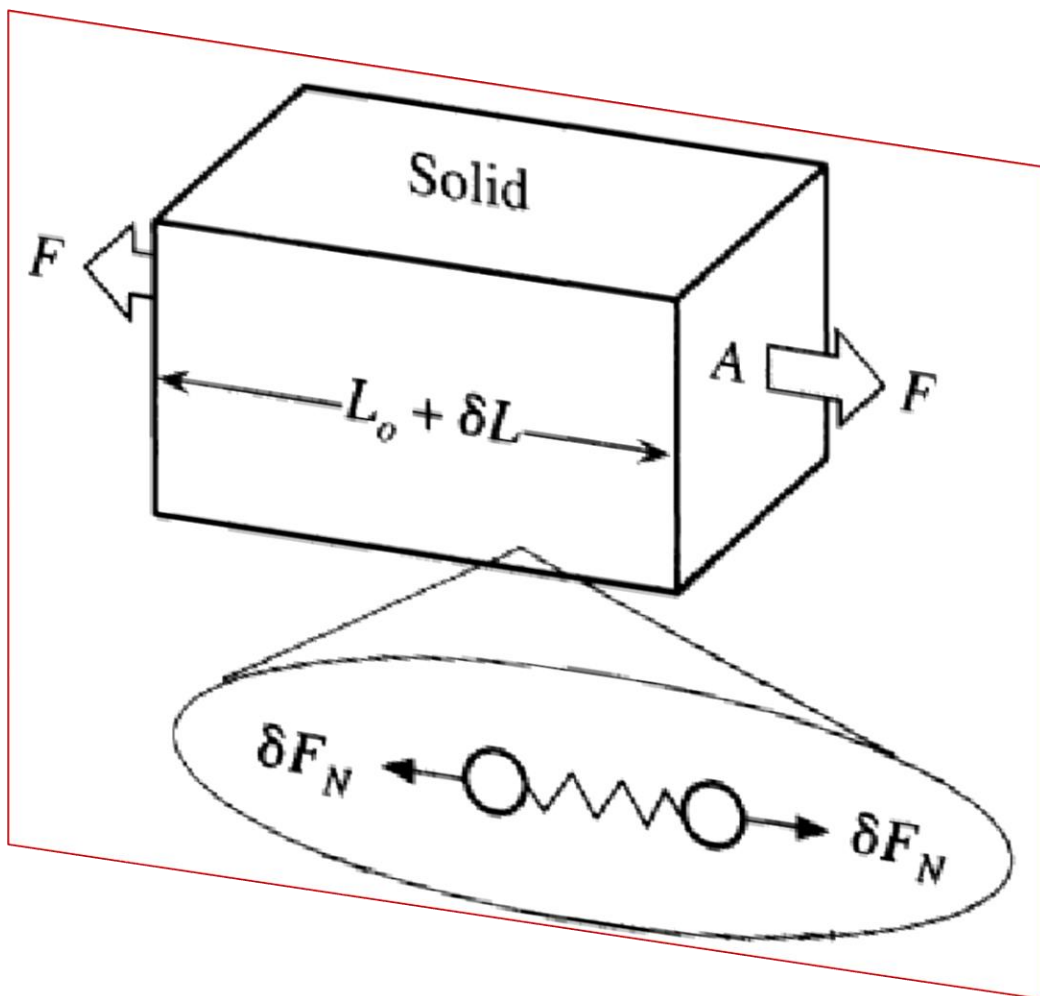
#### IV.5. Propriétés mécaniques

L'étude des propriétés mécaniques dépend de la détermination des paramètres élastiques. Ces paramètres nous permettent d'acquérir des connaissances sur la stabilité mécanique et le caractère anisotrope du matériau. De plus, lorsqu'une contrainte est appliquée sur un matériau, ces paramètres sont capables de fournir des informations sur la résistance sous contrainte et les types des liaisons.



Tous les objets solides sont susceptibles de se déformer sous l'influence de forces externes appliquées. La résistance à cette déformation dans les cristaux est supérieure à celle des matériaux amorphes en raison des forces internes.

L'élasticité est la propriété physique d'un matériau qui ramène le matériau à sa forme et ses dimensions d'origine après avoir supprimé les forces externes qui affectent le matériau et conduisent à sa déformation, et par conséquent, le matériau a un état naturel préféré. Le comportement du solide sous la force appliquée  $F$  qui étire élastiquement le solide de  $L_0$  à  $L_0 + \delta L$  peut être illustré à travers la **Fig. IV. 5**. La force est répartie entre les chaînes d'atomes qui composent le solide, chaque chaîne portant une force  $\delta F$ .



**Fig. IV.5.** Le comportement d'un matériau solide sous une force appliquée  $F$  [44].

Les constantes élastiques d'un matériau décrivent sa réponse à une contrainte appliquée ou, à l'inverse, la contrainte nécessaire pour maintenir une déformation donnée. La contrainte et la déformation ont trois composantes de traction et trois de cisaillement, ce qui donne six

composantes au total. Les constantes élastiques linéaires forment une matrice symétrique  $6 \times 6$ , ayant 27 composantes différentes, telle que  $\sigma_j = C_{ij}$ ,  $\epsilon_j$  pour les petites contraintes et déformations [45]. Toute symétrie présente dans la structure peut rendre certaines de ces composantes égales et d'autres peuvent être fixées à zéro.

Dans notre système tétragonal des composés  $\text{Cu}_2\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{SnS}_4$  ( $x = 0$  à 1) et du fait de la symétrie le nombre de constantes élastiques indépendantes peut être réduit à sept ( $C_{11}$ ,  $C_{12}$ ,  $C_{13}$ ,  $C_{16}$ ,  $C_{33}$ ,  $C_{44}$  and  $C_{66}$ ) pour la phase KS et six ( $C_{11}$ ,  $C_{12}$ ,  $C_{13}$ ,  $C_{33}$ ,  $C_{44}$  and  $C_{66}$ ) pour la phase ST.

Nous avons utilisé le package IRelast [46] tel qu'implémenté dans le code Wien2k. Les critères de stabilité mécanique pour les phases KS et ST sont [47] :

$$\begin{cases} c_{11} > |c_{12}|; 2c_{13}^2 < c_{33}(c_{11} + c_{12}) \\ c_{44} > 0; 2c_{16}^2 < c_{66}(c_{11} - c_{12}) \end{cases} \quad \text{for KS} \quad (IV.3)$$

$$\begin{cases} c_{11} > |c_{12}|; 2c_{13}^2 < c_{33}(c_{11} + c_{12}) \\ c_{44} > 0; c_{66} > 0 \end{cases} \quad \text{for ST} \quad (IV.4)$$

Les valeurs obtenues des constantes élastiques sont présentées dans le **Tableau IV.4**, toutes ces valeurs sont positives et satisfont aux critères de stabilité ci-dessus. Les composés étudiés sont caractérisés par une valeur élevée de  $C_{11}$  par rapport à  $C_{12}$  et  $C_{44}$ , suggérant qu'ils sont plus résistants à la compression unidirectionnelle qu'aux déformations de cisaillement. Il est clair que la valeur de  $C_{11}$  diminue lorsque la teneur en Cd augmente de 0 à 1,  $C_{11}$  est supérieur à  $C_{33}$  pour les composés  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ ,  $\text{Cu}_2\text{Zn}_{0.75}\text{Cd}_{0.25}\text{SnS}_4$  et  $\text{Cu}_2\text{Zn}_{0.25}\text{Cd}_{0.75}\text{SnS}_4$  implique que la force de liaison le long des directions [100] et [010] est plus forte que celle de la liaison le long de la direction [001], alors que la tendance inverse est exposée pour  $\text{Cu}_2\text{Zn}_{0.5}\text{Cd}_{0.5}\text{SnS}_4$  et  $\text{Cu}_2\text{CdSnS}_4$  puisque  $C_{11}$  est plus petit que  $C_{33}$  pour les deux composés.  $C_{44}$  est inférieur à  $C_{66}$  pour les composés  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ ,  $\text{Cu}_2\text{Zn}_{0.5}\text{Cd}_{0.5}\text{SnS}_4$ ,  $\text{Cu}_2\text{Zn}_{0.25}\text{Cd}_{0.75}\text{SnS}_4$  et  $\text{Cu}_2\text{CdSnS}_4$ , suggérant que le cisaillement suivant la direction [100] sur le plan  $\{0\ 1\ 0\}$  est plus difficile que le cisaillement suivant la direction [100] sur le plan  $\{0\ 0\ 1\}$ , alors que le comportement inverse est montré pour le composé  $\text{Cu}_2\text{Zn}_{0.75}\text{Cd}_{0.25}\text{SnS}_4$  puisque  $C_{44}$  est supérieur à  $C_{66}$ .

De plus, nous avons également calculé les propriétés mécaniques macroscopiques en évaluant les modules élastiques tels que la compressibilité, le cisaillement et le module d'Young ( $B_{\text{VRH}}$ ,  $G_{\text{VRH}}$  et  $E_{\text{VRH}}$  respectivement), le coefficient de Poisson  $\nu_{\text{VRH}}$  et le

coefficient de Pugh  $\frac{G_{VRH}}{B_{VRH}}$  en utilisant les approximations de Voigt, Reuss et Hill [48]. Les résultats des modules élastiques pour les composés étudiés quaternaire et quinaire sont présentés dans le **Tableau IV.4**.

**Tableau IV.4.** Constantes élastiques calculées ( $C_{ij}$ , en GPa) et les modules élastiques pour les composés  $Cu_2Zn_{1-x}Cd_xSnS_4$ : la compressibilité, le cisaillement et le module d'Young ( $B_{VRH}$ ,  $G_{VRH}$  et  $E_{VRH}$  en GPa), le coefficient de Poisson  $\nu_{VRH}$  et le coefficient de Pugh  $\frac{G_{VRH}}{B_{VRH}}$

Composé $Cu_2Zn_{1-x}Cd_xSnS_4$	Cd concentrations x				
	0	0.25	0.5	0.75	1
$C_{11}$	97.58	91.06	88.68	87.30	81.47
$C_{33}$	96.72	87.32	92.66	80.54	85.77
$C_{44}$	40.23	37.93	34.21	32.33	32.45
$C_{66}$	40.65	28.81	36.63	38.59	35.33
$C_{12}$	58.86	57.91	59.58	56.82	53.11
$C_{13}$	60.45	57.52	59.18	54.61	54.43
$C_{16}$	-1.952	-2.334	–	–	–
$B_{VRH}$	72.379	69.529	68.352	65.145	63.589
$G_{VRH}$	29.624	25.231	25.125	24.517	23.858
$E_{VRH}$	78.202	67.399	67.271	65.352	63.617
$\nu_{VRH}$	0.319	0.335	0.338	0.332	0.333
$\frac{G_{VRH}}{B_{VRH}}$	0.4093	0.3691	0.3614	0.3763	0.3752

On peut observer que les  $B_{VRH}$ ,  $G_{VRH}$  et  $E_{VRH}$  diminuent avec l'augmentation des concentrations de Cd, ce qui indique qu'à de faibles teneurs en Cd, le composé présente une plus grande résistance aux déformations par cisaillement. Le coefficient de Poisson

$\nu_{VRH}$  est un paramètre mécanique impératif qui permet d'identifier la nature de la liaison chimique et de distinguer la fragilité ou la ductilité d'un matériau. Toutes les valeurs de  $\nu_{VRH}$  calculées sont presque égales à la valeur critique pour la liaison métallique  $\nu_{VRH} = 0,33$  [49, 50]. De plus, il a été largement reconnu que les matériaux fragiles contiennent moins de  $\nu_{VRH} = 0,26$ , alors que les matériaux ductiles ont une valeur supérieure à cette valeur [51]. Ainsi, nous pouvons affirmer que tous les composés étudiés sont des matériaux ductiles. En outre, nous pouvons remarquer un autre paramètre mécanique important qui est appelé le rapport de Pugh ( $\frac{G_{VRH}}{B_{VRH}} \sim 0,57$ ). Les valeurs de  $\frac{G_{VRH}}{B_{VRH}}$  sont inférieures à 0,57 pour tous les composés qui révèlent la nature ductile, ce résultat est entièrement compatible avec le résultat du coefficient de Poisson.

#### IV.6. Propriétés optiques:

La connaissance des propriétés optiques telles que la fonction diélectrique et l'indice de réfraction d'un matériau semi-conducteur joue un rôle crucial dans la conception et l'analyse des dispositifs optoélectroniques. Donc, les propriétés optiques sont fortement liées aux structures de bande interdite électronique des semi-conducteurs ; contribuent par conséquent aux phénomènes de transport.

La première chose à faire pour examiner la réponse optique est d'analyser les fonctions diélectriques complexes qui sont définies comme suit [52] :

$$\varepsilon^{ij}(\omega) = \varepsilon_1^{ij}(\omega) + i\varepsilon_2^{ij}(\omega) \quad (IV.5)$$

Où  $\varepsilon_1^{ij}(\omega)$  et  $\varepsilon_2^{ij}(\omega)$  sont respectivement la fonction diélectrique réelle et imaginaire ( $i, j = x, y, \text{ ou } z$ ) et  $\omega$  est la fréquence optique. La partie imaginaire des composantes du tenseur diélectrique  $\varepsilon_2^{ij}(\omega)$  est calculée à partir des éléments de la matrice d'impulsion entre les états électroniques occupés et inoccupés sur la zone de Brillouin BZ, comme indiqué par Réf. [53] :

$$\varepsilon_2^{ij}(\omega) = \frac{4\pi e^2}{m^2 \omega^2} \sum_{\alpha\beta} \int \beta |P_i| \alpha \alpha |P_j| \beta \times W_\alpha (1 - W_\beta) \delta(E_\beta - E_\alpha - \hbar\omega) d^3k \quad (IV.6)$$

Dans cette expression, les indices  $m$  et  $e$  signifient la masse et la charge de l'électron,  $\beta |P_i| \alpha$  et  $\alpha |P_j| \beta$  sont les éléments de la matrice dipolaire correspondant aux directions  $i$  et  $j$  du cristal ( $x, y, \text{ or } z$ ), et  $\beta$  et  $\alpha$  sont respectivement les états final et initial.

$W_n$  et  $E_n$  sont la fonction de distribution de Fermi et les valeurs propres pour le  $n$ ème état, respectivement. Les parties réelles  $\varepsilon_1^{ij}(\omega)$  peuvent être dérivées en utilisant la transformée de Kramers–Kronig à partir de  $\varepsilon_2^{ij}(\omega)$  [54] :

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

De plus, une fois que nous avons obtenu les parties imaginaire et réelle de la fonction diélectrique, nous pouvons calculer les autres paramètres optiques associés, tels que la réflectivité  $R^{ij}(\omega)$ , l'indice de réfraction  $n^{ij}(\omega)$  et le coefficient d'absorption  $I^{ij}(\omega)$  en utilisant respectivement les relations suivantes:

$$R^{ij}(\omega) = \left| \frac{\sqrt{\varepsilon^{ij}(\omega) - 1}}{\sqrt{\varepsilon^{ij}(\omega) + 1}} \right|^2 \quad (IV.8)$$

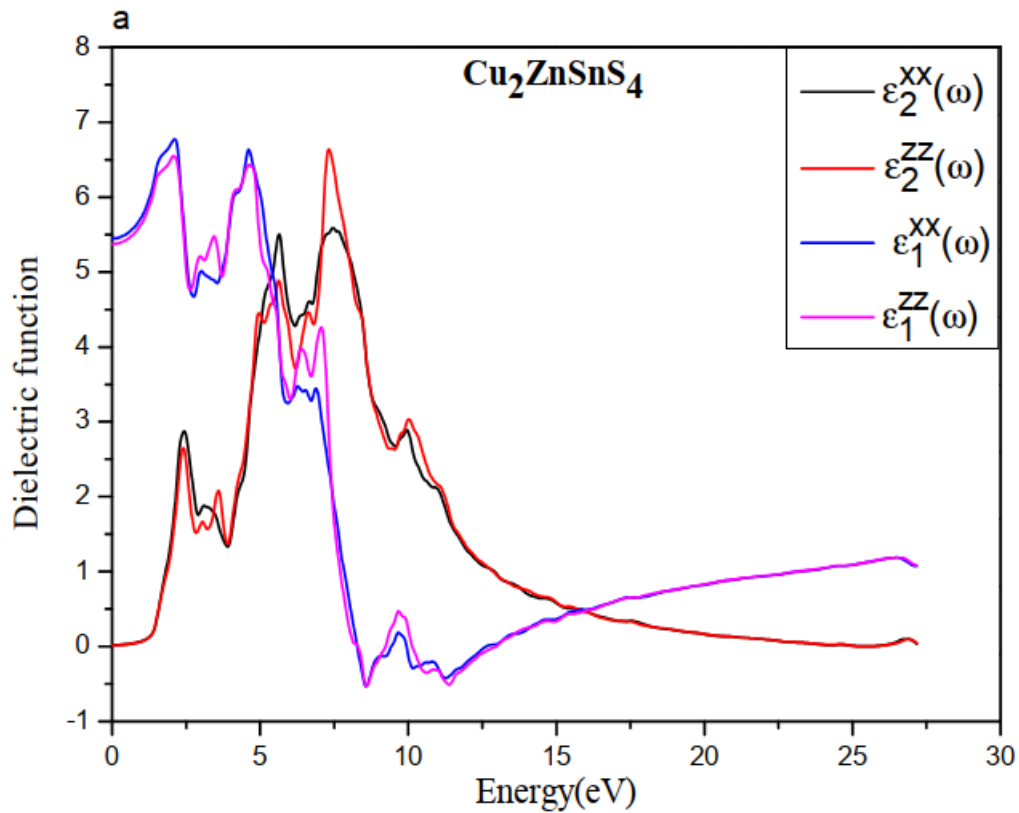
$$n^{ij}(\omega) = \left( \frac{\sqrt{\left(\varepsilon_1^{ij}(\omega)\right)^2 + \left(\varepsilon_2^{ij}(\omega)\right)^2} + \varepsilon_1^{ij}(\omega)}{2} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (IV.9)$$

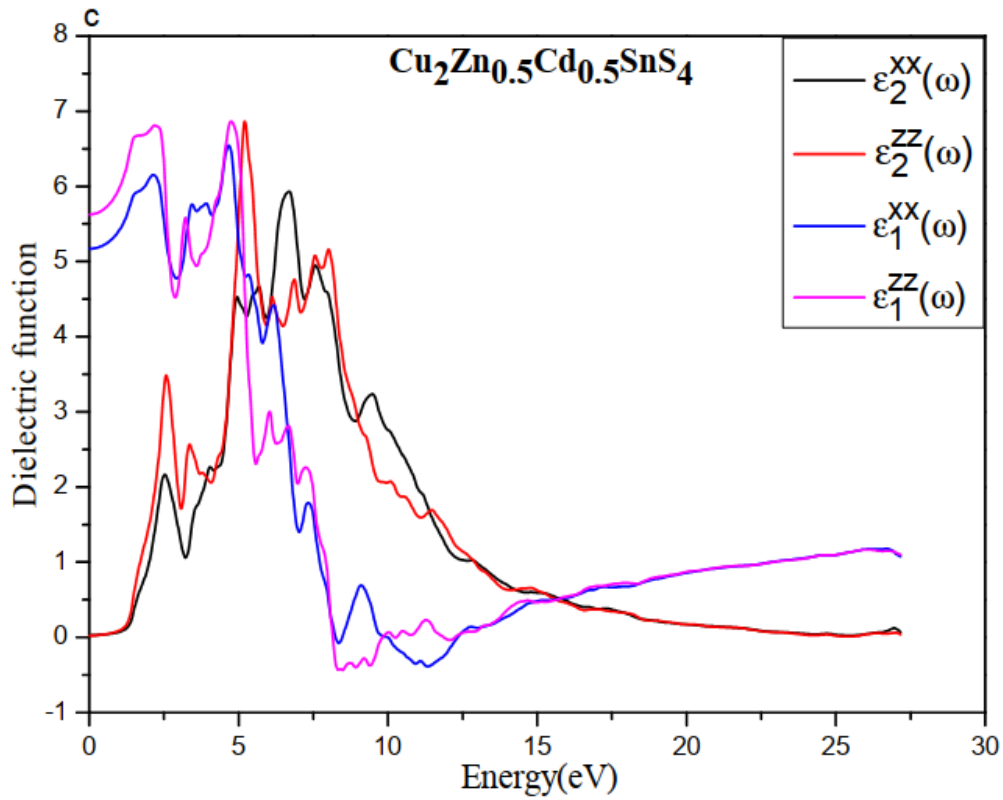
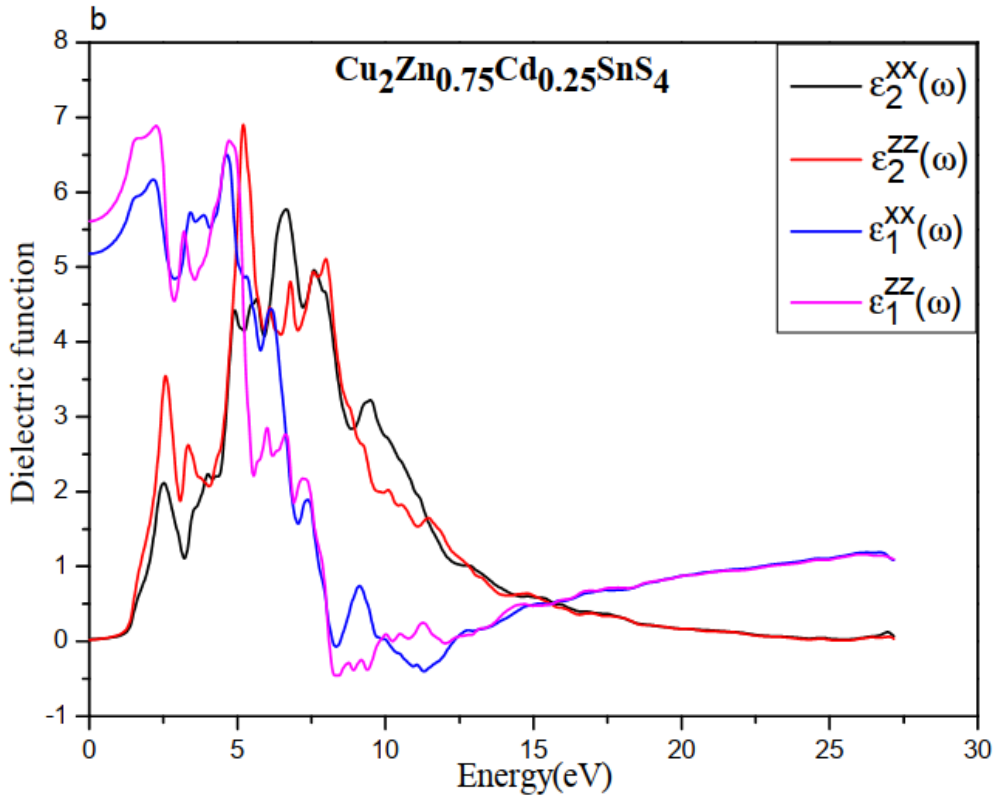
$$I^{ij}(\omega) = 2\omega \left( \frac{\sqrt{\left(\varepsilon_1^{ij}(\omega)\right)^2 + \left(\varepsilon_2^{ij}(\omega)\right)^2} - \varepsilon_1^{ij}(\omega)}{2} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (IV.10)$$

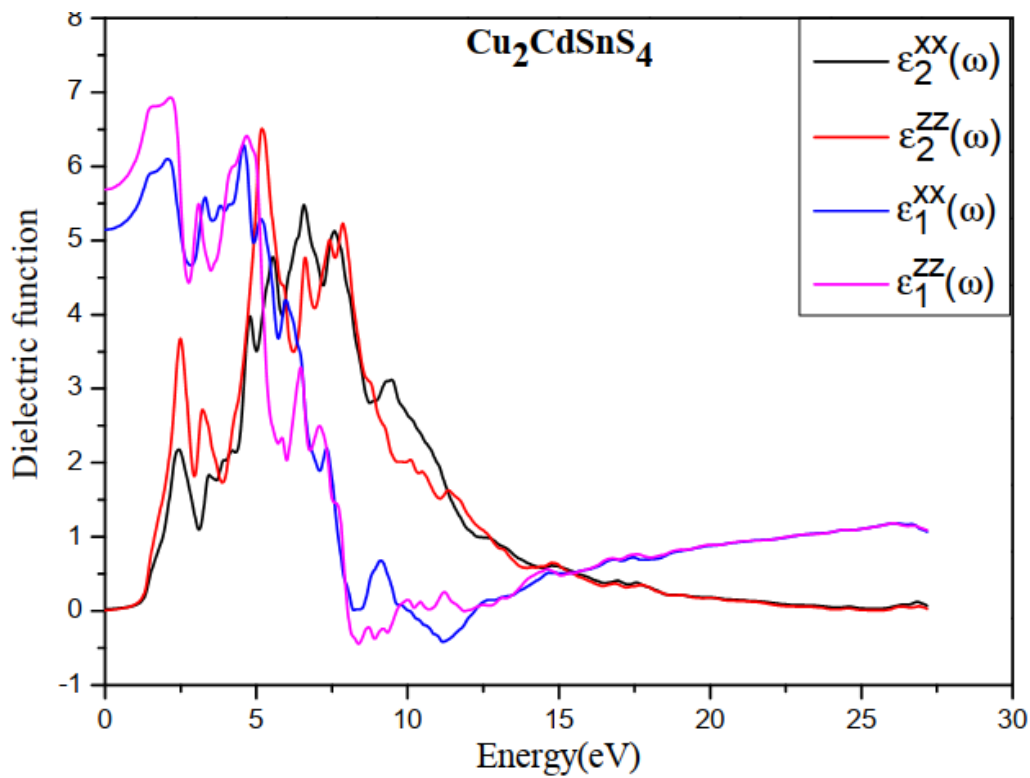
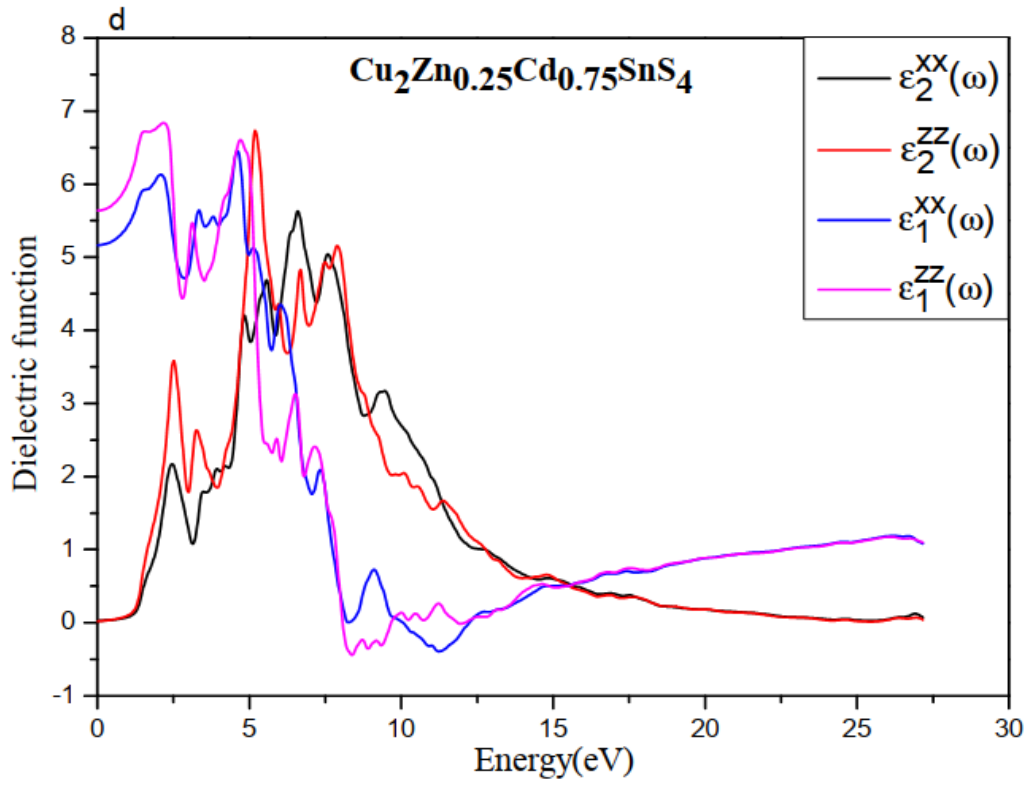
Puisque nos composés cristallisent dans la structure tétragonale, nous ne pouvons observer que deux composantes non nulles du tenseur diélectrique à savoir  $\varepsilon^{xx}(\omega)$  et  $\varepsilon^{zz}(\omega)$  avec les directions [100] et [001], respectivement.

Les spectres de dispersion de  $\varepsilon_2(\omega)$  illustrés à la **Fig. IV.6 (a-e)**, possèdent l'énergie de seuil (premier point critique) de la fonction diélectrique se produisant à 1,455 eV, 1,428 eV, 1,401 eV, 1,374 eV et 1,346 eV pour les alliages étudiés  $\text{Cu}_2\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{SnS}_4$  à la composition (a)  $x = 0$ , (b)  $x = 0.25$ , (c)  $x = 0.50$ , (d)  $x = 0.75$  et (e)  $x = 1$  respectivement. Nous pouvons voir que l'énergie de seuil diminue légèrement lorsque la concentration de dopage Cd augmente. Le premier point critique des spectres  $\varepsilon_2(\omega)$  est étroitement lié à la bande interdite optique qui est le seuil de transition optique entre BVM et BCM [55–57].

La structure principale de  $\varepsilon_2^{xx}(\omega)$  et  $\varepsilon_2^{zz}(\omega)$  est étendue entre les seuils et 30,0 eV, où cette caractéristique indique que l'alliage  $\text{Cu}_2\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{SnS}_4$  se comporte comme un semi-conducteur pour le champ électrique parallèle et perpendiculaire. On peut voir que la structure spectrale de  $\varepsilon_2^{xx}(\omega)$  et  $\varepsilon_2^{zz}(\omega)$  pour les cristaux d'alliages  $\text{Cu}_2\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{SnS}_4$  ( $x = 0$  à 1) (**fig.IV.6 (a-e)**) sont similaires à de légers écarts près. De plus, la figure IV.6 (a-e) confirme qu'il existe une anisotropie considérable entre les spectres  $\varepsilon_2^{xx}(\omega)$  et  $\varepsilon_2^{zz}(\omega)$ .





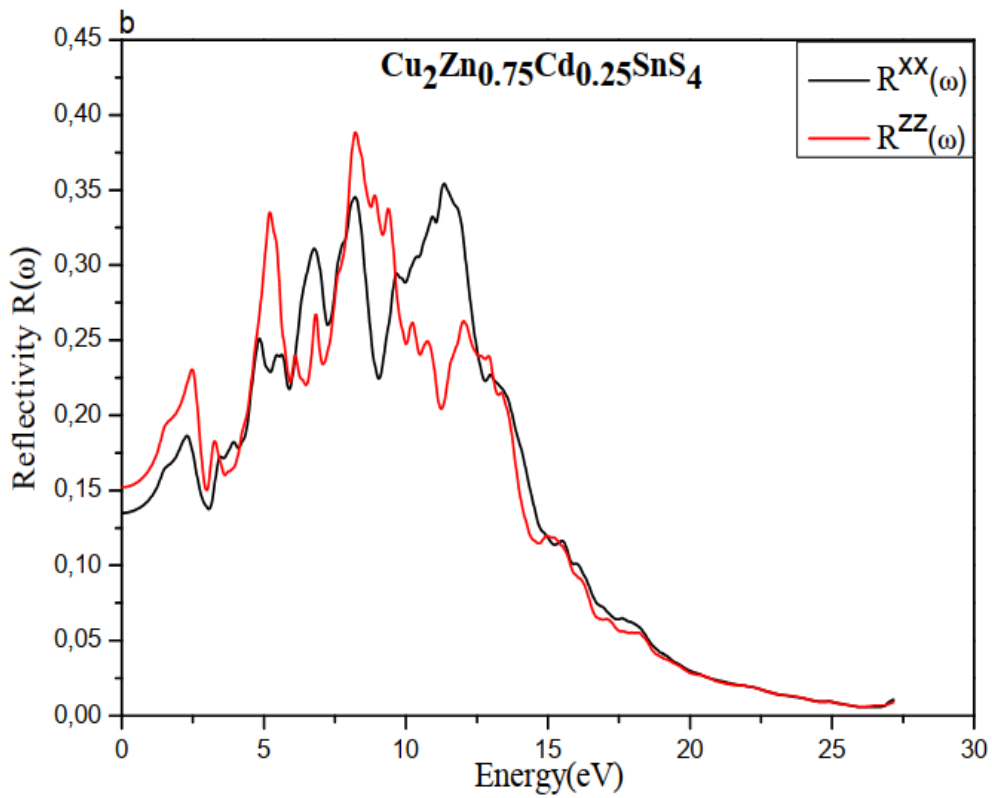
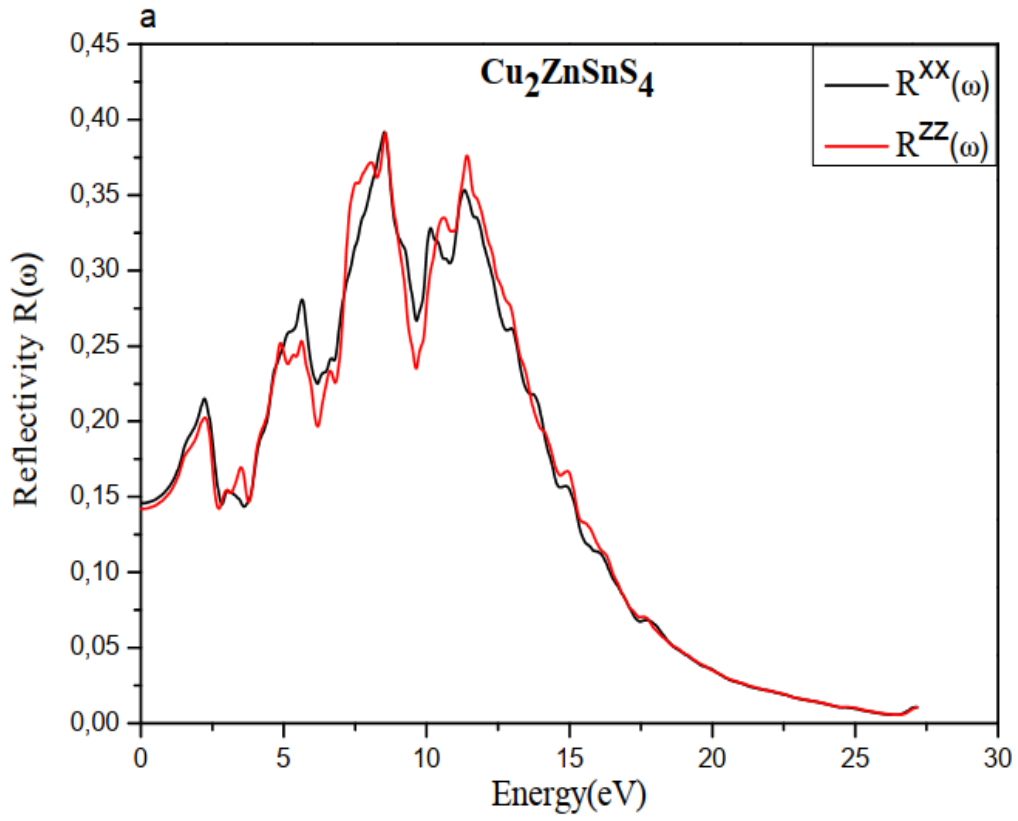


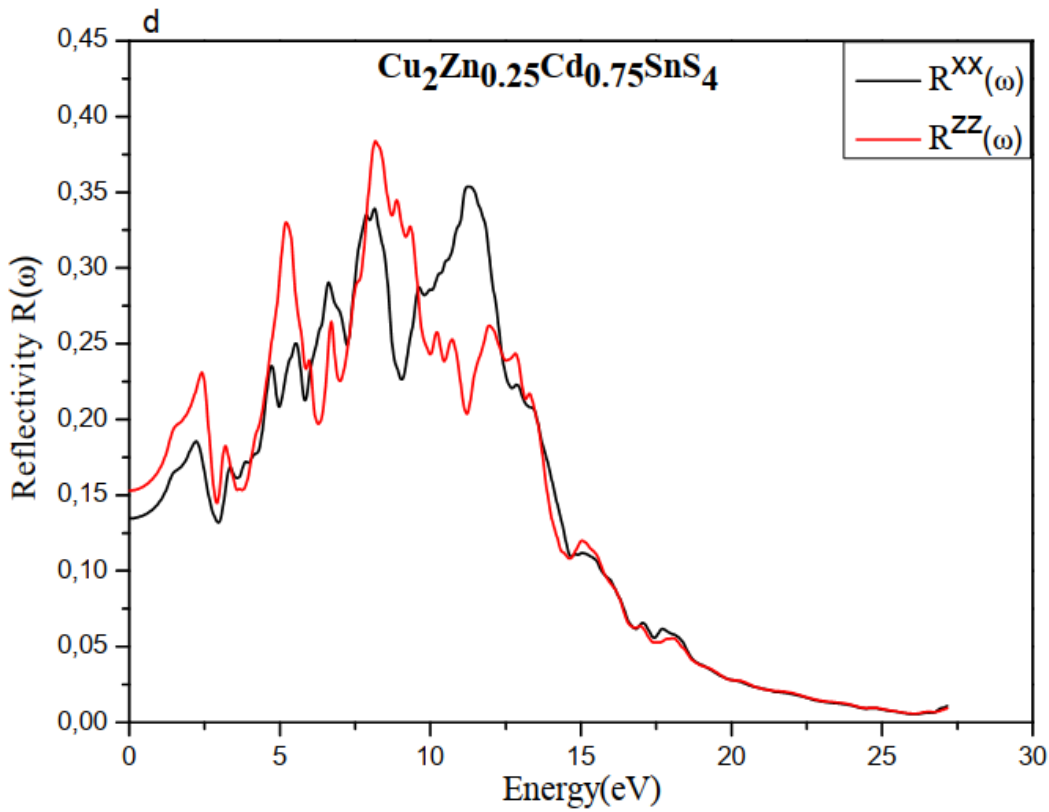
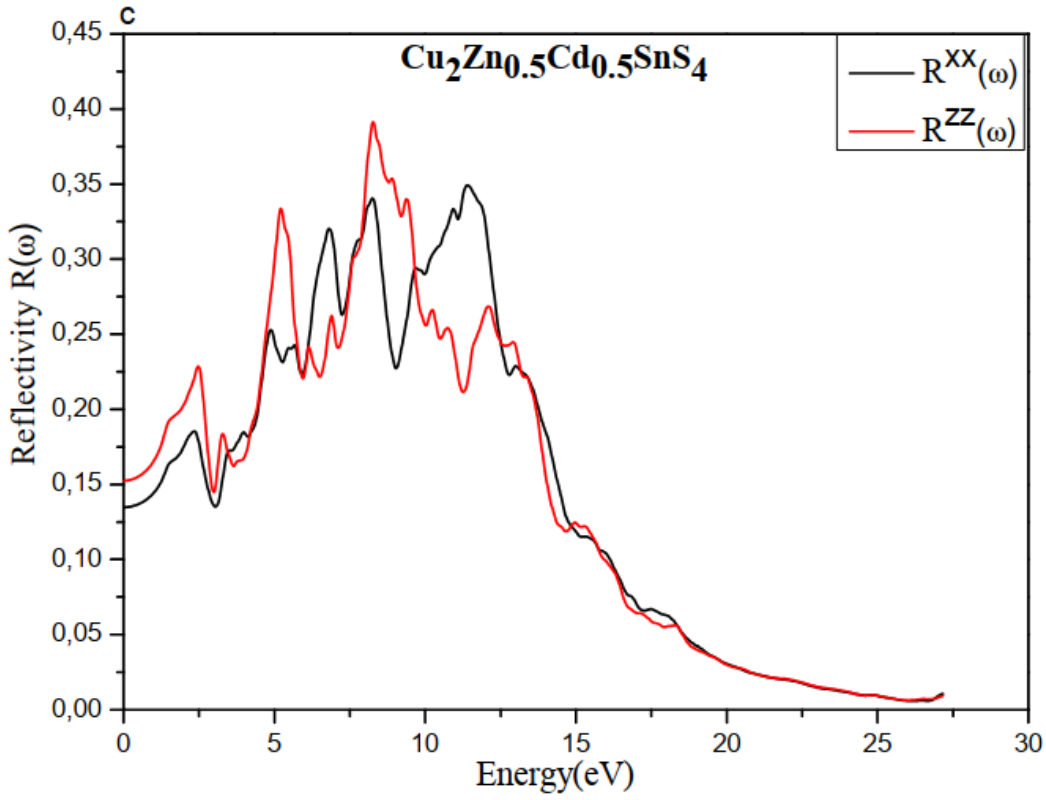
**Fig.IV.6 (a-e) :** Partie imaginaire et réelle de la fonction diélectrique ( $\epsilon_2(\omega)$  et  $\epsilon_1(\omega)$ ) le long de la direction x et de la direction z des composés étudiés  $\text{Cu}_2\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{SnS}_4$  à la composition (a)  $x = 0$ , (b)  $x = 0.25$ , (c)  $x = 0.50$ , (d)  $x = 0.75$  et (e)  $x = 1$ .

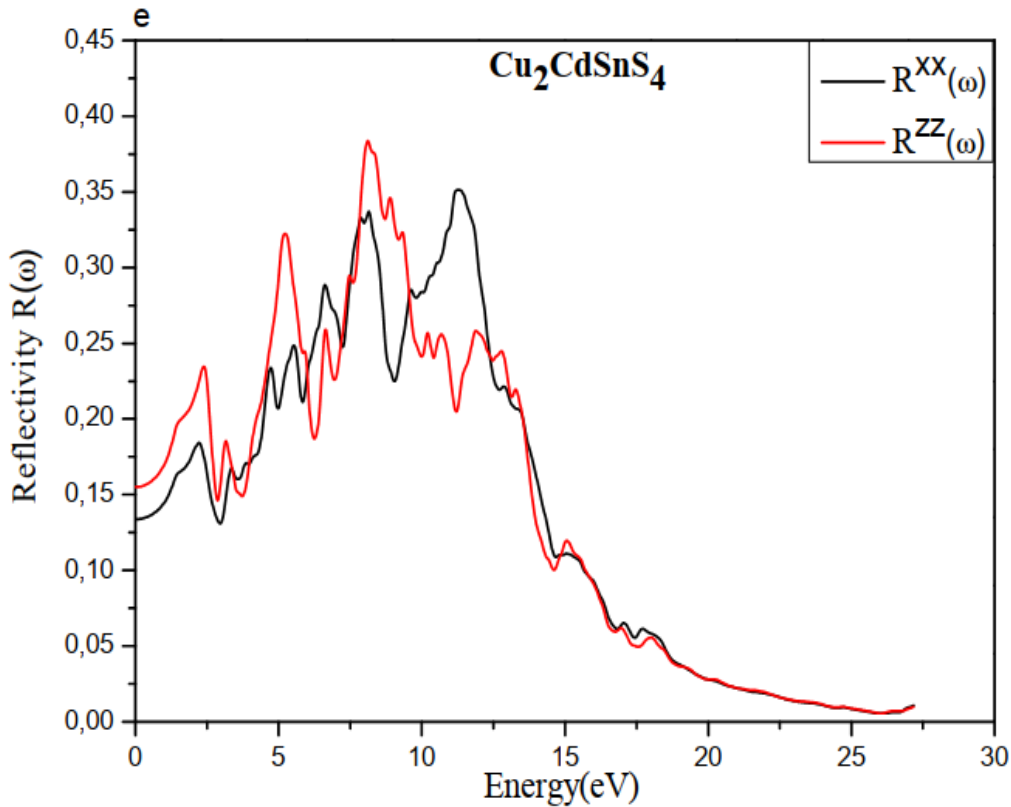


Les dispersions calculées de la partie réelle de la fonction diélectrique  $\varepsilon_1^{xx}(\omega)$  et  $\varepsilon_1^{zz}(\omega)$  sont représentées sur la même **Fig.IV.6 (a-e)**. Encore une fois, il montre une anisotropie considérable entre  $\varepsilon_1^{xx}(\omega)$  et  $\varepsilon_1^{zz}(\omega)$  sauf à la queue de basse énergie. Les constantes diélectriques optiques calculées à la limite d'énergie nulle  $\varepsilon_1^{xx}(0)$  et  $\varepsilon_1^{zz}(0)$  sont égales à 5.448, 5.374 pour  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  (5.94, 6.61 pour ref [58] et 5.05 pour ref [28]), 5.175, 5.613 pour  $\text{Cu}_2\text{Zn}_{0.75}\text{Cd}_{0.25}\text{SnS}_4$ , 5.168, 5.625 pour  $\text{Cu}_2\text{Zn}_{0.5}\text{Cd}_{0.5}\text{SnS}_4$ , 5.164, 5.638 pour  $\text{Cu}_2\text{Zn}_{0.25}\text{Cd}_{0.75}\text{SnS}_4$  et 5.144, 5.688 pour  $\text{Cu}_2\text{CdSnS}_4$ . On peut voir que  $\varepsilon_1^{xx}(0)$  ( $\varepsilon_1^{zz}(0)$ ) diminue légèrement (augmente légèrement) avec l'augmentation de l'énergie des photons. Les constantes diélectriques statiques  $\varepsilon_1^{xx}(0)$  et  $\varepsilon_1^{zz}(0)$  des fonctions diélectriques sont étroitement liées au nombre de porteurs de charge libres disponibles [59] et sont accordables sous polarisation du champ électrique [60,61]. De plus, les valeurs négatives de la partie réelle  $\varepsilon_1^{xx}(\omega)$  et  $\varepsilon_1^{zz}(\omega)$  des alliages  $\text{Cu}_2\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{SnS}_4$  idéalisent la réflexion totale des photons incidents, ce qui correspond au comportement semi-conducteur.

Le comportement de surface d'un matériau est caractérisé par sa réflectivité  $R(\omega)$ , qui est définie comme le rapport de la puissance incidente à la puissance réfléchie. **Fig.IV.7 (a-e)**, donne la réflectivité dépendante de la fréquence pour les alliages  $\text{Cu}_2\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{SnS}_4$  aux concentrations  $x$ , ((a)  $x = 0$ , (b)  $x = 0.25$ , (c)  $x = 0.50$ , (d)  $x = 0.75$  et (e)  $x = 1$ ). La variation de réflectivité est exprimée en termes d'énergie photonique dans la gamme 0.0–30 eV. Nous pouvons voir qu'ils présentent la même forme. En effet, dans la gamme de basse énergie inférieure à 2,5 eV, des pics isolés se produisent et plusieurs pics apparaissent dans la large gamme d'énergie de 2,5 à 20 eV. Les valeurs de réflectivité de  $R^{xx}(\omega)$  et  $R^{zz}(\omega)$  à 0,0 eV pour les alliages  $\text{Cu}_2\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{SnS}_4$  aux concentrations  $x$  ( $x = 0$  à 1) sont de 14.5 %, 14.2 % pour  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  (17 %, 18 % pour réf [58]), 13.50 %, 15.21 % pour  $\text{Cu}_2\text{Zn}_{0.75}\text{Cd}_{0.25}\text{SnS}_4$ , 13.48 %, 15.25 % pour  $\text{Cu}_2\text{Zn}_{0.5}\text{Cd}_{0.5}\text{SnS}_4$ , 13.46 %, 15.30 % pour  $\text{Cu}_2\text{Zn}_{0.25}\text{Cd}_{0.75}\text{SnS}_4$  et 13.38 %, 15.49 % pour  $\text{Cu}_2\text{CdSnS}_4$ . On peut voir que  $R^{xx}(0)$  diminue et  $R^{zz}(0)$  augmente avec l'augmentation des atomes dopés au Cd. Il convient de souligner que la réflectivité selon chaque direction  $R^{ii}(\omega)$  atteint sa valeur maximale lorsque son  $\varepsilon_1^{ii}(\omega)$  correspondant est inférieur à zéro. De plus, une découverte importante est que le  $R_{max}(\omega)$  des alliages  $\text{Cu}_2\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{SnS}_4$  se produit dans la région UV. Lorsque l'énergie augmente au-dessus de 25 eV, les réflectivités  $R^{xx}(\omega)$  et  $R^{zz}(\omega)$  des alliages  $\text{Cu}_2\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{SnS}_4$  deviennent presque nuls, alors qu'elles deviennent très transparentes.

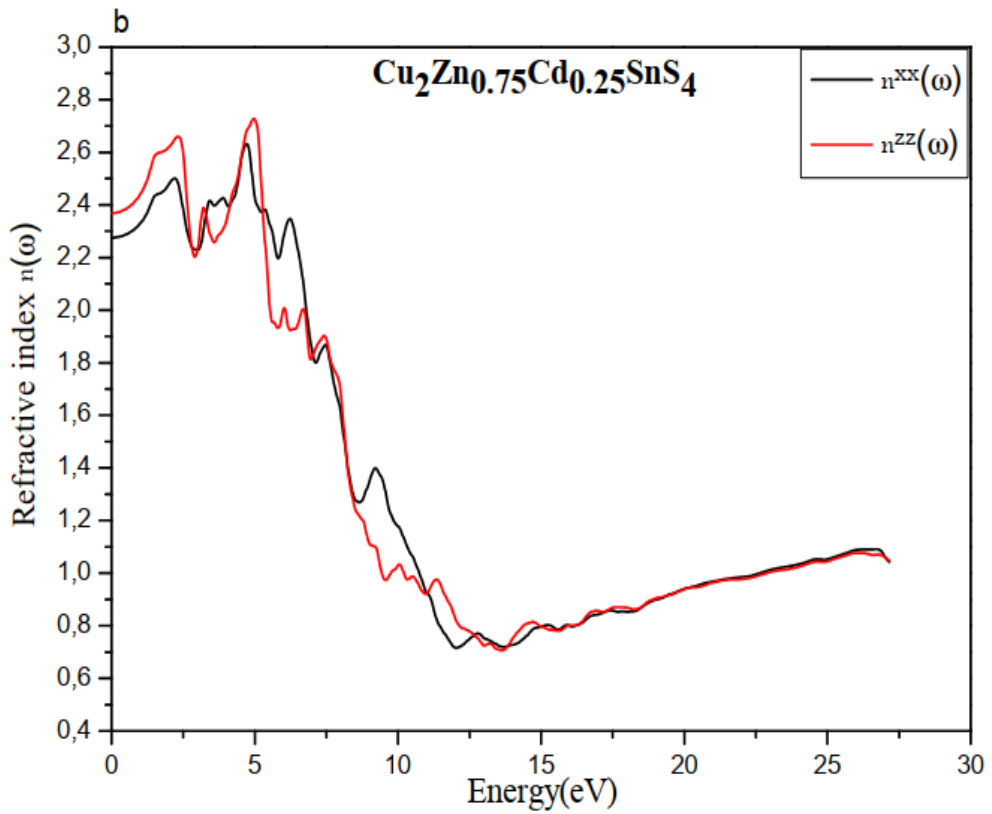
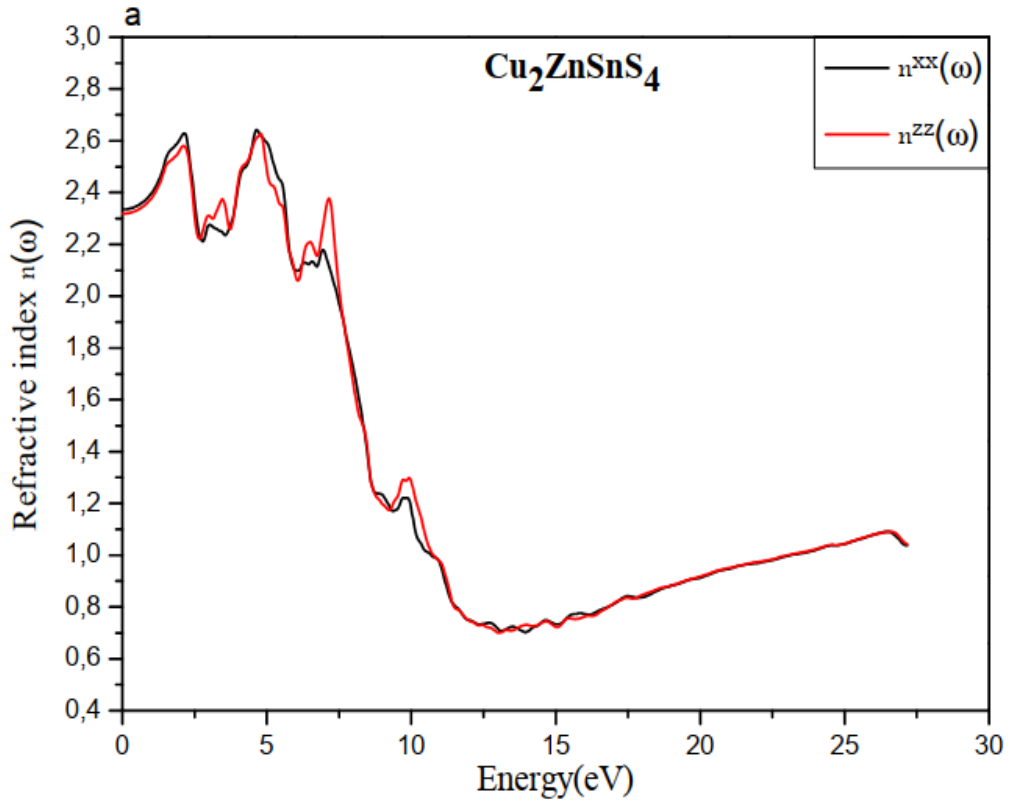


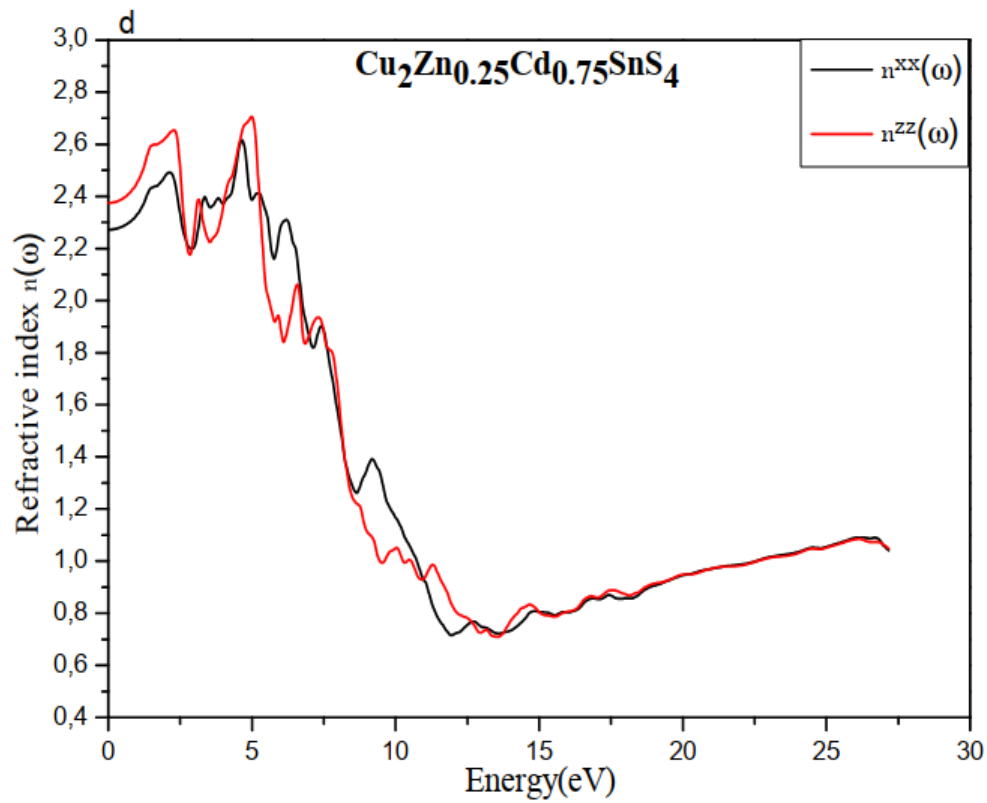
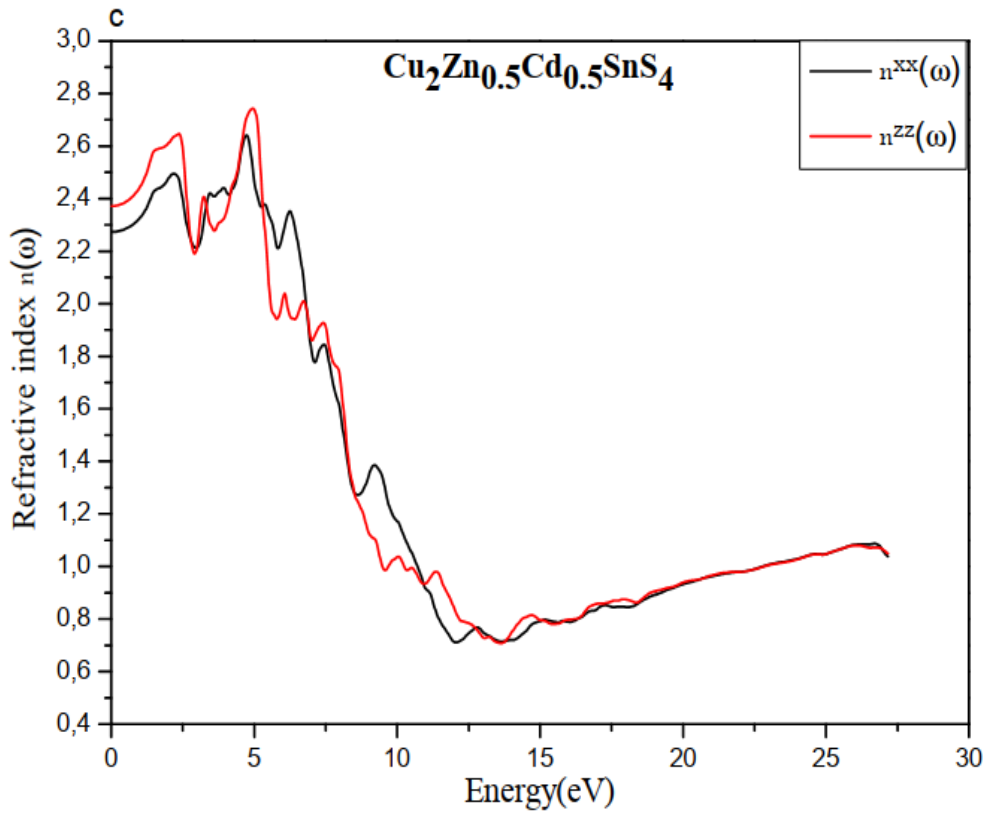


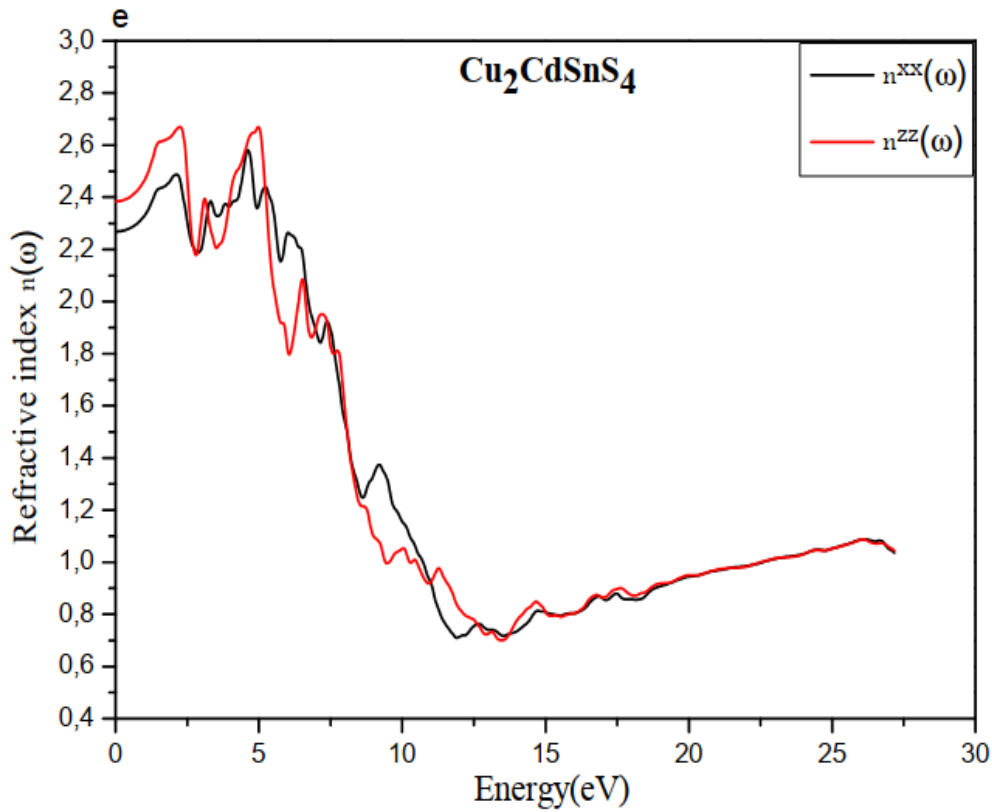


**Fig.IV.7 (a-e) :** Les spectres de réflectivité  $R(\omega)$  le long de la direction-x et de la direction-z des composés  $\text{Cu}_2\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{SnS}_4$  étudiés à la composition (a)  $x = 0$ , (b)  $x = 0.25$ , (c)  $x = 0.50$ , (d)  $x = 0.75$  et (e)  $x = 1$ .

L'indice de réfraction des composés  $\text{Cu}_2\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{SnS}_4$  aux concentrations  $x$  est calculé et tracé sur la **Fig.IV.8 (a-e)**, ((a)  $x = 0$ , (b)  $x = 0.25$ , (c)  $x = 0.50$ , (d)  $x = 0.75$  et (e)  $x = 1$ ). On peut voir qu'ils présentent la même forme à l'exception de quelques écarts spectraux mineurs, les composantes tensorielles non nulles calculées de l'indice de réfraction statique  $n^{xx}(0)$  et  $n^{zz}(0)$  sont 2.334, 2.318 pour  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  (2.42, 2.56 pour ref [58] et 2.24 pour ref [28]), 2.274, 2.369 pour  $\text{Cu}_2\text{Zn}_{0.75}\text{Cd}_{0.25}\text{SnS}_4$ , 2.273, 2.372 pour  $\text{Cu}_2\text{Zn}_{0.5}\text{Cd}_{0.5}\text{SnS}_4$ , 2.272, 2.374 pour  $\text{Cu}_2\text{Zn}_{0.25}\text{Cd}_{0.75}\text{SnS}_4$  et 2.268, 2.384 pour  $\text{Cu}_2\text{CdSnS}_4$ . Il est bien connu que  $\varepsilon_1(0)$  est directement lié au  $n(0)$  par la relation  $n(0) = \sqrt{\varepsilon_1(0)}$ . Ils sont rehaussés au-delà des limites de fréquence nulle atteignant leurs valeurs maximales. Il est clair que les alliages  $\text{Cu}_2\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{SnS}_4$  ont le pic d'indice de réfraction le plus intense, qui se situe dans la région UV. Au-delà de la valeur maximale, ils commencent à diminuer. Les spectres sont décalés vers une énergie plus faible avec l'augmentation des atomes dopés au Cd. La variation est conforme à la diminution de la bande interdite.

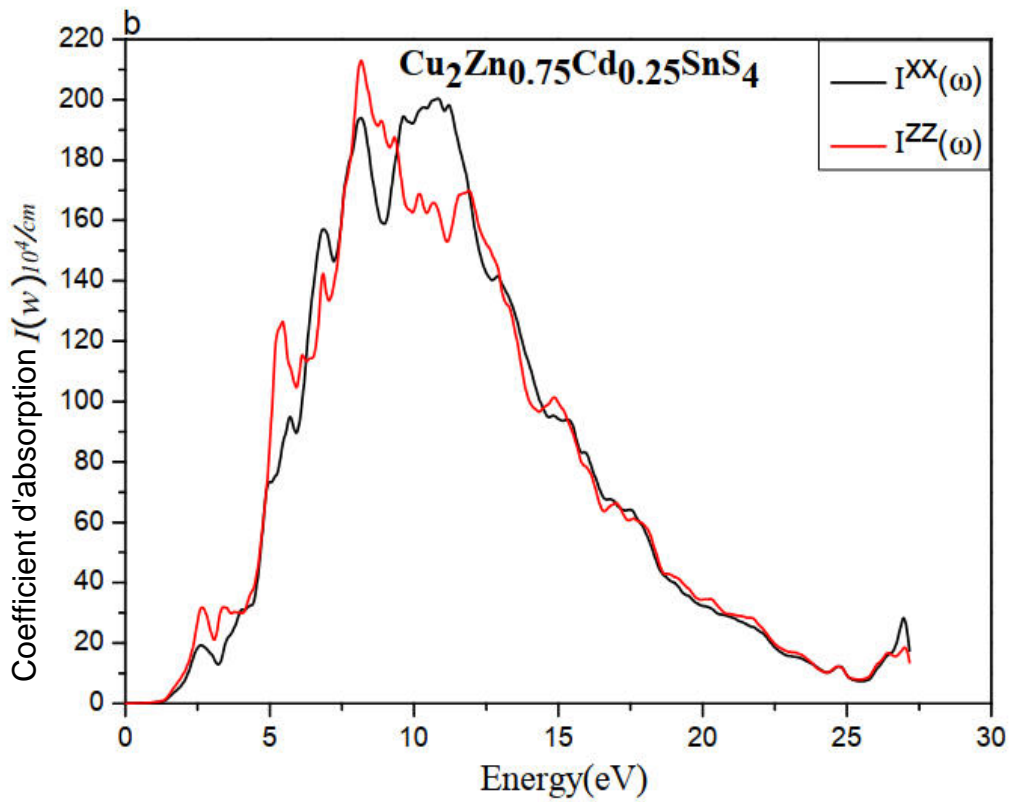
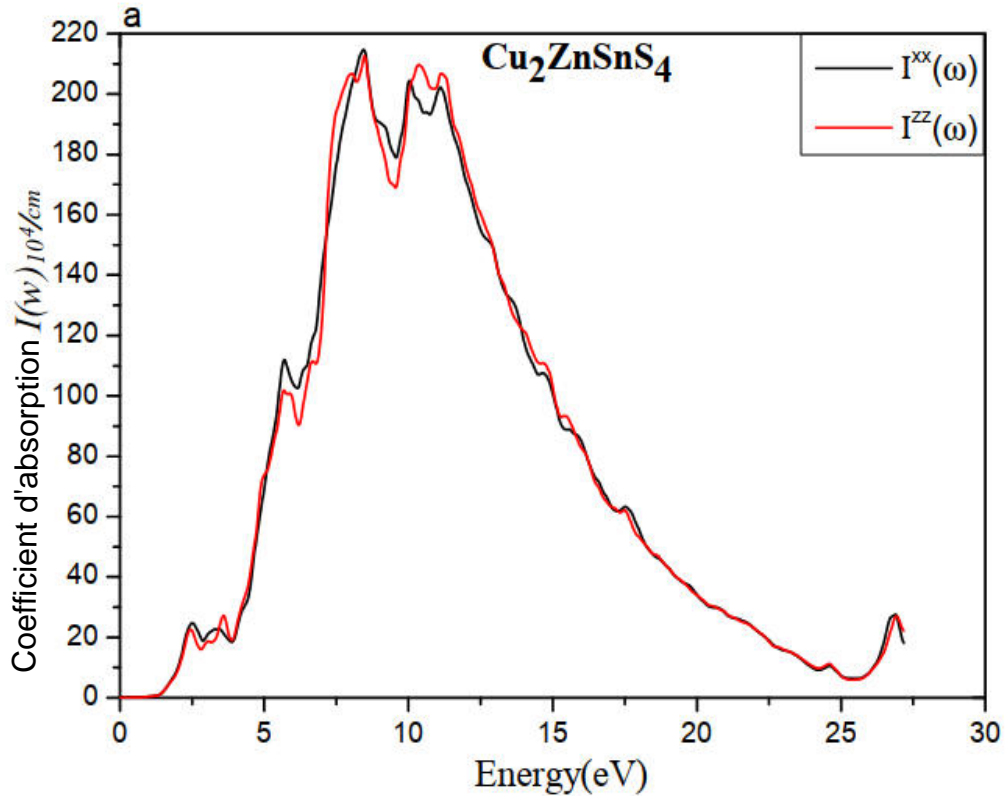




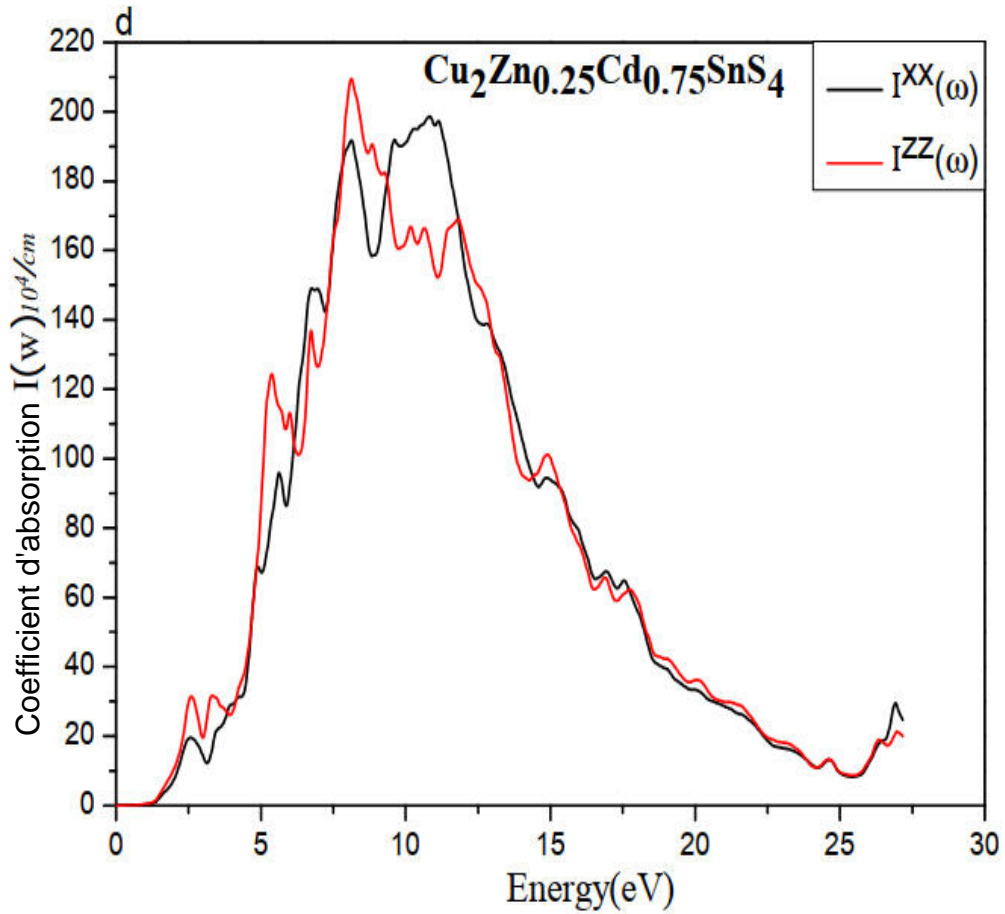
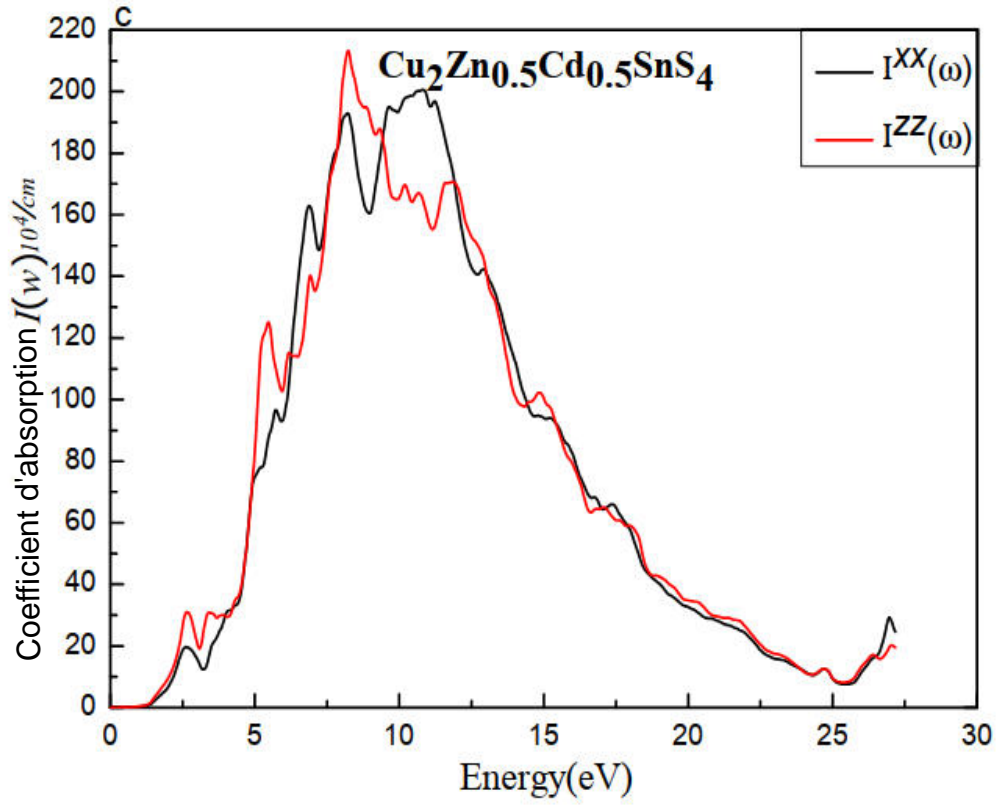


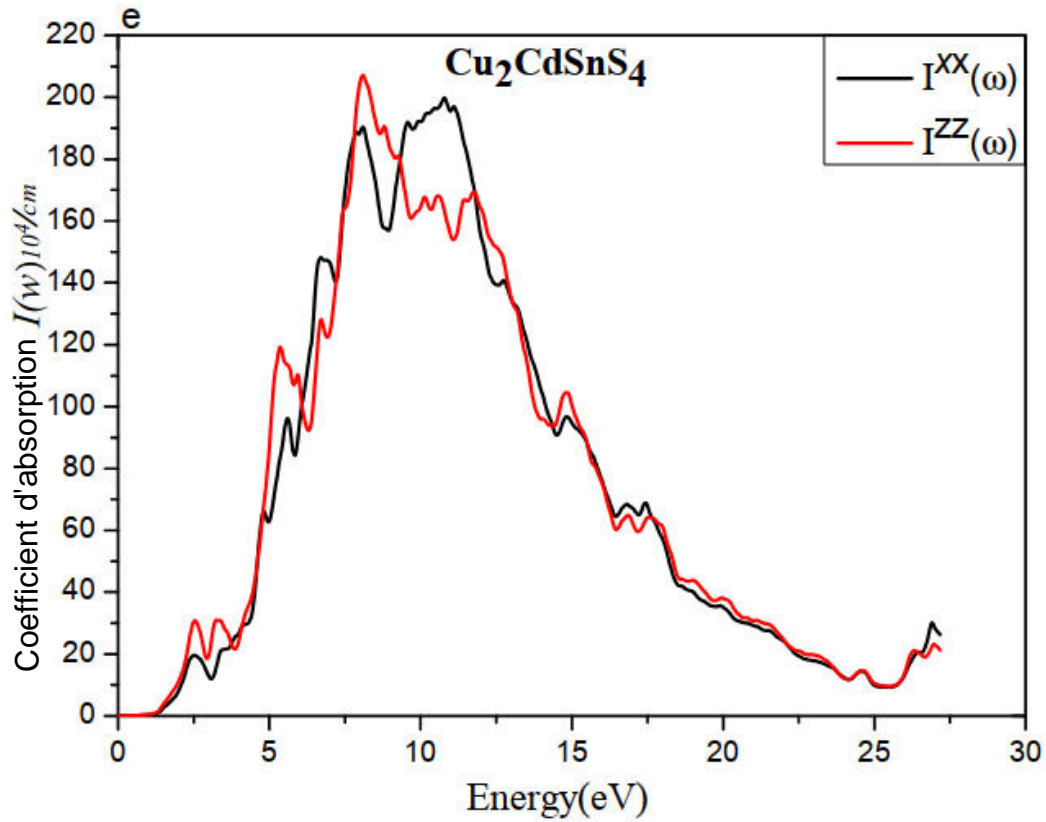
**Fig.IV.8 (a-e) :** L'indice de réfraction  $n(\omega)$  le long de la direction-x et de la direction-z des composés  $\text{Cu}_2\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{SnS}_4$  étudiés à la composition (a)  $x = 0$ , (b)  $x = 0.25$ , (c)  $x = 0.50$ , (d)  $x = 0.75$  et (e)  $x = 1$ .

**La Figure .IV.9 (a-e)** montre la dispersion calculée du coefficient d'absorption  $I(\omega)$  des composés  $\text{Cu}_2\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{SnS}_4$  pour les concentrations ((a)  $x = 0.0$ , (b)  $x = 0.25$ , (c)  $x = 0.50$ , (d)  $x = 0.75$  et (e)  $x = 1$ ). Dans l'ensemble, ils ont des spectres d'absorption similaires. En effet, L'absorption se produit lorsque l'énergie du photon est supérieure à la bande interdite (gap) car les électrons de la bande de valence seront excités pour passer à la bande de conduction par absorption de photons. Lorsque l'énergie des photons est inférieure au gap énergétique, le photon ne sera pas absorbé, c'est-à-dire que la lumière peut se propager dans le matériau, qui est considéré comme transparent à la lumière. Lorsque l'énergie du photon est légèrement supérieure au gap, la région d'absorption intense commence (à partir de seuil d'absorption à environ 27 eV). Les régions d'énergie mentionnées ci-dessus consistent en différents pics spectraux dus à différentes transitions électroniques où les pics les plus élevés se produisent dans l'énergie comprise entre 8 ev et 12 ev. En particulier, l'absorption dans le visible dépasse  $10^4\text{cm}^{-1}$ , ce qui montre que ces composés sont des absorbeurs photovoltaïques potentiel.









**Fig.IV.9 (a-e) :** Coefficient d'absorption  $I(\omega)$  le long de la direction-x et de la direction-z des composés  $\text{Cu}_2\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{SnS}_4$  étudiés à la composition (a)  $x = 0$ , (b)  $x = 0.25$ , (c)  $x = 0.50$ , (d)  $x = 0.75$  et (e)  $x = 1$ .

**References**

- [1] O. K. Andersen, *Phys. Rev. B* **12** (1975) 3060.
- [2] K. Schwarz and P. Blaha, *Lecture notes chemistry* **67** (1996) 139.
- [3] S. H. Wei, H. Krakauer, and M. Weinert, *Phys. Rev. B* **32** (1985) 7792.
- [4] P. Hohenberg and W. Kohn, *Phys. Rev. B* **136** (1964) 864.
- [5] P. Blaha, K. Schwarz, F. Tran, R. Laskowski, Georg K. H. Madsen, and Laurence D. Marks, *The Journal of Chemical Physics* **152** (2020) 074101.
- [6] J. P. Perdew, A. Ruzsinszky, G. I. Csonka, O. A. Vydrov, G. E. Scuseria, L. A. Constantin, X. Zhou, K. Burke, *Phys. Rev. Lett.* **102** (2009), 039902.
- [7] D. Koller, F. Tran, P. Blaha, *Phys. Rev. B* **85** (2012) 155109,
- [8] M. Caid, H. Rached, B. Ali, D. Rached, Y. Rached, *Computat. Condens. Matter* **29** (2021), e00598,
- [9] H. Sadok Cherif, A. Bentouaf, Z.A. Bouyakoub, H. Rached, B. Aïssa, *J. Alloys Compd.* **894** (2022) 162503,
- [10] M. Jamal, N. Kamali Sarvestani, A. Yazdani, A.H. Reshak, *RSC Adv* **4** (2014)57903–57915.
- [11] A. H. Reshak, M. Jamal, *J. Alloys Compd.* **555** (2013) 362–366,  
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2012.12.028>.
- [12] S.R. Hall, J.T. Syzmanski, J.M. Stewart, *Can. Miner.* **16** (1978) 131.
- [13] S. Schorr, *Thin Solid Films* **515** (2007) 5985.
- [14] S. Schorr, H.J. Hoebler, M. Tovar, *Eur. J. Mineral.* **19** (2007) 65.
- [15] J. Paier, R. Asahi, A. Nagoya, G. Kresse, *Phys. Rev. B* **79** (2009) 115126.
- [16] M. Pilvet, M. Kauk-Kuusik, M. Altosaar, M. Grossberg, M. Danilson, K. Timmo, A. Mere, V. Mikli, *Thin Solid Films* **582** (2015) 180–183.
- [17] C. Hu, F. Li, J. Zhang, J. Wang, J. Wang, Y. Zhou, *Scripta Mater.* **57** (2007) 893-896
- [18] M. W. Barsoum and T. El-Raghy. *Journal of the American Ceramic Society* **79** (1996) 1953–1956.
- [19] T. Maeda, S. Nakamura, T. Wada, *Jpn. J. Appl. Phys.* **51** (10S) (2012) 10NC11.
- [20] J. Paier, R. Asahi, A. Nagoya, G. Kresse, *Phys. Rev. B* **79** (11) (2009) 115126.
- [21] L. Kong, X. Jin, Deng, *Mater. Sci. Forum* **815** (2015) 80–88.

- [22] S. Chen, X.G. Gong, A. Walsh, S-H. Wei, *Appl. Phys. Lett.* 94 (2009) 041903.
- [23] Z-Y. Xiao, Y-F. Li, B. Yao, R. Deng, Z-H. Ding, T. Wu, G. Yang, C-R. Li, Z-Y. Dong, L. Liu, L-G. Zhang, H-F. Zhao, *J. Appl. Phys.* 114 (2013) 183506.
- [24] M. Ichimura, Y. Nakashima, *Jpn. J. Appl. Phys.* 48 (9R) (2009), 090202.
- [25] A. Mendez-Lopez, A. Morales-Acevedo, Y.J. Acosta-Silva, M. Ortega-Lopez, *J. Nanomater.* **2016** (2016) 7486094.
- [26] F. Gao, S. Yamazoe, Tsuyoshi Maeda, K. Nakanishi, Takahiro Wada, *Jpn. J. Appl. Phys.* **51** (10S) (2012) 10NC29.
- [27] S. Schorr, H-J. Hoebler, M. Tovar, *Eur. J. Mineral* 19 (1) (2007) 65–73.
- [28] Z. Zhao, X. Zhao, *J. Semiconduct.* 36 (8) (2015) 083004.
- [29] S. Chen, X.G. Gong, A. Walsh, S.H. Wei, *Phys. Rev. B* **79** (2009) 165211.
- [30] N. Sarmadian, R. Saniz, B. Partoens, D. Lamoen, *J. Appl. Phys.* **120** (2016), 085707.
- [31] A.S. Ibraheam, Y. Al-Douri, C.H. Voon, K.L. Foo, N. Azizah, S.C.B. Gopinath, M. Ameri, Sattar S. Ibrahim, *Appl. Phys. A* **123** (2017) 200, <https://doi.org/10.1007/s00339-017-0838-0>.
- [32] A.S. Ibraheam, Y. Al-Douri, Z. Nabeel, Al-Hazeem, U. Hashim, Deo Prakash, K. D. Verma, *J. Nanomater.* **2016** (2016) 7314714.
- [33] D.B. Mitzi, O. Gunawan, T.K. Todorov, K. Wang, S. Guha, *Sol. Energy Mater. Sol. Cell.* **95** (2011) 1421.
- [34] M. Himmrich, H. Haeuseler, *Spectrochim. Acta Mol. Spectros* **47** (7) (1991) 933–942.
- [35] M. Pilvet, M. Kauk-Kuusik, M. Altosaar, M. Grossberg, M. Danilson, K. Timmo, A. Mere, V. Mikli, *Thin Solid Films* **582** (2015) 180–183.
- [36] M. Kumar, C Persson, *Theor. Appl. Sci.* 5 (1) (2013) 1–8.
- [37] H. Katagiri, N. Sasaguchi, S. Hando, S. Hoshino, J. Ohashi, T. Yokota, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 49 (1–4) (1997) 407–414.
- [38] B. Shin, O. Gunawan, Y. Zhu, N. A. Bojarczuk, S. J. Chey, S. Guha, *Prog. Photovoltaics Res. Appl.* 21 (1) (2013) 72–76.
- [39] Y. Sui, Y. Zhang, D. Jiang, W. He, Z. Wang, F. Wang, B. Yao, L. Yang, *Nanomaterials* 9 (7) (2019) 955.
- [40] M. Rouchdi, E. Salmani, N. Hassanain, A. Mzerd, *Opt. Quant. Electron.* **49** (2017) 165.

- [41] M. Cao, L. Liang, Z. Wen, Fan, X.Y. Liu, Y. Sun, Y. Shen, *Chem. Phys. Lett.* 534 (2012) 34–37.
- [42] K. Timmo, M. Kauk-Kuusik, M. Altosaar, J. Raudoja, T. Raadik, M. Grossberg, T. Varema, M. Pilvet, I. Leinemann, O. Volobujeva, E. Mellikov, Novel Cu<sub>2</sub>CdSnS<sub>4</sub> and Cu<sub>2</sub>ZnGeSe<sub>4</sub> absorber materials for monograin layer solar cell applications: *Proceedings of the 28th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition*, Paris, France, September 30–October 04, 2013, p. 2385.
- [43] H. Matsushita, T. Ichikawa, A. Katsui, *J. Mater. Sci.* **40** (2005) 2003–2005.
- [44] S. O. Kasap, *Principles of electronic materials and devices, 3<sup>rd</sup> Ed*, The McGraw-Hill, (2006).
- [45] N.W. Ashcroft, N.D. Mermin, *Solid State Physics*, Saunders College: Philadelphia (1976).
- [46] J. Morteza, M. Bilal, A. Iftikhar, S. Jalali-Asadabadi, *J. Alloys Compd.* 735 (2018) 569.
- [47] B. Bekki, K. Amara, N. Marbouh, F. Khelfaoui, Y. Benallou, M. Elkeurti, A. Bentayeb, *Computat. Condens. Matter* 18 (2018), e00339.
- [48] R. Hill, *Proc. Phys. Soc. A* **65** (1952) 349.
- [49] J. Morteza, N. Kamali Sarvestani, A. Yazdani, A. H. Reshak, *RSC Adv.* 4 (2014) 57903–57915.
- [50] I. N. Frantsevich, F.F. Voronov, S.A. Bokuta, *Elastic Constants and Elastic Moduli of Metals and Insulators Handbook*, Naukova Dumka, Kiev, (1983).
- [51] A. A. Rached, H. Rached, M. Haque Babu, T. Hadji, D. Rached, *Int. J. Quant. Chem.* 121 (20) (2021), e26770.
- [52] S. Ahmed, H. Rached, N. Benkhattou, D. Rached, *Computat. Condens. Matter* 19 (2019) e00377.
- [53] C. Ambrosch-Draxl, J. O. Sofo, *Comput. Phys. Commun.* 175 (1) (2006) 1– 14.
- [54] H. Rached, S. Bendaoudia, D. Rached, *Mater. Chem. Phys.* **193** (2017) 453–469.
- [55] D. Paul, B. Bhattacharya, J. Deb, U. Sarkar, *AIP Conf. Proc.* **1953** (2018) 030236.
- [56] M. Caid, H. Rached, A. Bentouaf, D. Rached, Y. Rached, *Computat. Condens. Matter* **29** (2021), e00598.
- [57] Y. Rached, M. Caid, M. Merabet, S. Benalia, H. Rached, L. Djoudi, M. Mokhtari, D. Rached, *Int. J. Quant. Chem.* **122** (2021), e26875.

- [58] A. H. Reshak, K. Nouneh, I.V. Kityk, J. Bila, S. Auluck, H. Kamarudin, Z. Sekkat, *Int. J. Electrochem. Sci.* **9** (2) (2014) 955–974.
- [59] S.K. Jain, P. Srivastava, *J. Appl. Phys.* **114** (2013) 073514.
- [60] B. Bhattacharya, J. Deb, U. Sarkar, *AIP Adv.* **9** (2019) 095031.
- [61] B. Bhattacharya, D. Paul, U. Sarkar, *Appl. Surf. Sci.* **495** (2019)

## CONCLUSION GENERALE

---

**CONCLUSION GENERALE**

### CONCLUSION GENERALE

Dans cette thèse, nous avons utilisé la méthode de premier principe la FP-LAPW dans le cadre de la théorie DFT pour prédire la stabilité et les propriétés structurales, mécaniques, et optoélectroniques des alliages quinaires  $\text{Cu}_2\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{SnS}_4$  en faisant varier les concentrations de Cadmium de 0 à 1 par pas de 0,25. Les résultats les plus importants sont résumés dans les points suivants :

- La phase kesterite (KS) est la structure la plus stable pour  $x = 0$  et 0,25, tandis que la phase stannite (ST) est la structure la plus stable pour  $x = 0,5, 0,75$  et  $x = 1$ . Les résultats des propriétés structurales de la phase KS ( $x = 0$  et  $x = 0,25$ ) et la phase ST ( $x = 0,5, 0,75$  et  $x = 1$ ) montrent également que le volume augmente linéairement avec les concentrations de Cd. Nous notons qu'il n'y a pas de calcul expérimental et théorique des constantes de réseau pour les composés  $\text{Cu}_2\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{SnS}_4$  ( $x = 0,25, 0,5, 0,75$ ) donc nos résultats constituent une nouvelle prédiction.
- Pour les propriétés électroniques, tous les composés étudiés présentent la nature semi-conductrice avec une bande interdite directe dans la direction  $\Gamma - \Gamma$ , où l'incorporation de cadmium dans le CZTS a diminué les valeurs de bande interdite de manière linéaire de 1,457 à 1,353 eV.
- Les propriétés optiques des composés  $\text{Cu}_2\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{SnS}_4$  telles que les parties réelles  $\varepsilon_1^{ij}(\omega)$  et imaginaires  $\varepsilon_2^{ij}(\omega)$  de la fonction diélectrique, la réflectivité  $R^{ij}(\omega)$ , l'indice de réfraction  $n^{ij}(\omega)$  et le coefficient d'absorption  $I^{ij}(\omega)$  sont calculées et discutées en détail. Les spectres optiques sont décalés vers une énergie plus faible par l'incorporation de Cd dans le CZTS. La variation est conforme à la diminution de la bande interdite.
- Les valeurs obtenues des constantes élastiques des composés  $\text{Cu}_2\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{SnS}_4$  sont positives et satisfont aux critères de stabilité.

Sur la base de ces résultats, nous pouvons suggérer que les alliages quinaire CCZTS peuvent être synthétisés pour des applications photovoltaïques. Enfin, nous espérons que les résultats obtenus soit des modestes contributions à la littérature concernant ce sujet.



## CONCLUSION GENERALE

---

Perspectives, un prolongement intéressant de ce travail sera de calculer d'autres propriétés telle que, thermodynamique et thermoélectrique et chercher d'autres alliage pour des applications photovoltaïques.