

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

UNIVERSITE SAAD DAHLAB BLIDA 1

FACULTE DES SCIENCES

DEPARTEMENT DE PHYSIQUE



MEMOIRE DE MASTER

En physique

Spécialité : Matériaux et composants

**ETUDE PAR LA METHODE FP-LAPW DES
 PROPRIETES STRUCTURALES, ELECTRONIQUES ET
 OPTIQUES DES COMPOSES CHALCOGENURES
 QUATERNAIRES CZTS ET CZTSe.**

Par

HAZI IMENE

Soutenu le 03 juillet 2017, à 10h à la salle de conférence pavillon 13

Devant le jury composé de :

M ^{me} . OUIR SOUAD	MCB, Univ. Blida1	Présidente
M ^{me} . BOUAMRA Faiza.	MCB, Univ. Blida1	Examinatrice
Mr. ZIANE MOHAMED ISSAM	MRB, CRTSE. Alger	Encadreur
Mr. KHELFANE AMAR	AR, CRTSE. Alger	Invité

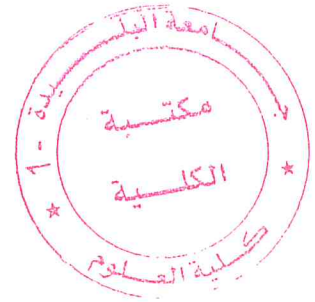
المخلص:

المركبات الرباعية Chalcogénures هي موضوع العديد من الدراسات في السنوات الأخيرة. أردنا في هذا العمل استكشاف بعض الخصائص المهمة لهذا النوع من المواد و بالأخص، المركبات Cu_2ZnSnS_4 و $Cu_2ZnSnSe_4$ (CZTS و CZTSe).

في إطار نظرية دالة الكثافة (DFT)، أجرينا عملنا هذا باستخدام أسلوب الموجة المسطحة المترابطة الخطية (FP-LAPW) و هذا باستعمال برنامج wien2k ، و من أجل دراسة المزيد من الخصائص الهيكلية، الإلكترونية والبصرية للمركبات CZTSe و CZTS استعملنا أنواع مختلفة من التقريبات.

النتائج المتحصل عليها تتفق جيدا مع الدراسات النظرية والبيانات التجريبية. بسبب التطبيقات المحتملة لهذه المركبات في الإلكترونيات الضوئية وعلى وجه الخصوص في الخلايا الضوئية، هذه المواد اخذت اهتماما واسعا على حد سواء علميا وتكنولوجيا.

الكلمات المفتاحية: DFT، WIEN2K، Chalcogénures، CZTS، CZTSe، FP-LAPW.



Résumé:

Les chalcogénures quaternaires font l'objet de plusieurs travaux de recherche ces dernières années dans le monde. Nous avons voulu par ce modeste travail explorer quelques propriétés importantes de cette classe des matériaux et plus particulièrement le $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ et le $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ (noté ; CZTS et CZTSe).

Dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), nous avons mené notre travail en utilisant la méthode des ondes planes augmentées linéarisées avec son potentiel total (FP-LAPW) implémentée dans le code de calcul WIEN2K, et dans le but d'étudier avec plus de détail les propriétés structurales, électroniques et optiques du CZTS et CZTSe, nous avons utilisé différents types d'approximations.

Nos résultats trouvés sont en bon accord avec d'autres travaux théoriques et d'autres données expérimentales disponibles. En raison de leurs applications potentielles dans l'optoélectronique et plus particulièrement dans les cellules photovoltaïques, que ces matériaux ont pris une large attention tant du point de vue scientifique que technologique.

Mots clés : DFT, WIEN2K, Chalcogénures, CZTS, CZTSe, FP-LAPW.

Abstract:

Quaternary chalcogenides have been the subject of several studies in recent years throughout the world. In this modest work, we wanted to explore some important properties of this class of materials and more particularly $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ and $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ (noted, CZTS and CZTSe).

In the framework of DFT, we have carried out our work by using the linearized augmented plane wave method with its total potential (FP-LAPW) implemented in the WIEN2K calculation code, and in order to study the structural, electronic and optical properties of the CZTS and CZTSe in more details, we used different types of approximations.

Our results are in good agreement with other theoretical work and other available experimental data. Due to their potential applications in optoelectronics and more particularly in photovoltaic cells, these materials have taken a great deal of scientific and technological attention.

Key words: DFT, WIEN2K, Chalcogenides, CZTS, CZTSe, FP-LAPW.

Remerciements

Tout d'abord, Je remercie Dieu tout-puissant de m'avoir donné la santé, le courage, la force et l'espoir durant ces trois années d'étude me conduisant au terme de celle-ci et à la réalisation de ce travail.

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à mon encadreur Dr. ZIANE MOHAMED ISSAM pour tout le temps qu'il a consacré, l'attention qu'il a apporté, son dynamisme, ainsi que les aides et conseils qu'il m'a fournis afin que ce projet de fin d'étude voit le jour malgré ses multiples occupations.

Mes sincères reconnaissances à Dr. TABLAOUI MEFTAH, mon co-encadreur pour son apport scientifique et également pour sa bonne humeur et son humour. Je le remercie aussi de l'aide et soutien qu'il m'on apporté.

Je remercie également mes parents, qui n'ont jamais cessé de me soutenir et de m'encourager.

Mes remerciements vont aussi aux membres de jury, Dr. OUIR SOUAD d'avoir accepté de présider le jury. Dr. BOUAMRA FAIZA qui m'avoir fait l'honneur de participer à ce jury de mémoire. Et je tiens également à remercie Monsieur KHELFAÏNE AMAR, qui a accepté d'être membre invité dans ma soutenance de master.

Mes remerciements vont à tous les professeurs qui m'ont enseigné durant ces trois années de laboratoire « LASICOM » du département de physique de la faculté des sciences, et pareillement aux personnels administratifs de l'université SAAD DAHLEB de Blida plus précisément du pavillon 13.

Et en fin je tiens à exprimer mes remerciements à l'équipe du centre de recherche CRTSE d'ELHARACH, pour son encouragement.

Dédicaces

Comme un vol de gerfauts hors du charnier natal, nous partons vivres d'un rêve héroïque et brutal.

Espérant dans lendemains épiques, un avenir glorieux et magique souhaitant que le fruit de nos efforts jour et nuit nous mène vers le bonheur fleuri.

Affable, honorable, aimable : vous représentez pour moi le symbole de la bonté par excellence, aucune dédicace ne saurait être assez éloquente pour exprimer ce que vous méritiez pour tous les sacrifices que vous n'avez cessé de me donner depuis ma naissance, je vous dédie ce travail en témoignage de mon profond amour Mama chérie et mon parfait Homme « avec un grand H » mon papa adorable.

A mes amiables frères Amine et Tarek et ma petite sœur chaïma je vous s'exprime mes sentiments de fraternité et d'amour à travers ce travail.

Un profond respect et remerciement particulière a tous mes chers Amis (e) et tous les êtres qui me sont chers.

Table des matières

Résumés.....	i
Remerciements.....	iv
Tables des matières.....	vi
Liste des figures	ix
Liste des tableaux.....	xii
SYMBOLES ET ABREVIATIONS.....	xiii
INTRODUCTION GENERALE.....	1
Chapitre I : Etat de l'art sur les matériaux semiconducteurs.....	4
I. 1. Introduction.....	4
I. 2. Les semiconducteurs.....	4
I. 2. a. Définition.....	4
I. 3. Les éléments semi-conducteurs.....	4
I. 4. Composés et alliages Semi-conducteurs.....	5
I. 5. Théorie de bande et classification des matériaux.....	6
I. 5. a. Gap d'énergie.....	7
I. 5. b. Gap d'énergie direct et indirect.....	8
I. 6. Composants à semiconducteurs.....	10
I. 7. Technologie des semiconducteurs.....	12
I. 8. Structure cristalline.....	13
I. 8. a. Structure zinc blende.....	14
I. 8. b. Les points et directions de hautes symétries.....	15
I. 8. c. Système tétragonal.....	16
I. 9. Les chalcogénures quaternaires.....	17
I. 10. Conclusion.....	19
Chapitre II : La théorie de la densité de la fonctionnelle.....	20
II. 1. Introduction.....	20
II. 2. L'équation de Schrödinger.....	20

II. 3. L'approximation de Born-Oppenheimer.....	22
II. 4. Théorie de la fonctionnelle de la densité « DFT ».....	23
II. 4. 1. Les théorèmes de Hohenberg et Kohn « HK ».....	24
❖ Premier théorème	
❖ Deuxième théorème	
II. 4. 2. Les équations de Kohn et Sham « KS ».....	26
II. 4. 3. Résolution des équations de Kohn et Sham « KS ».....	28
II. 4. 3. a. Approximation de densité locale (LDA).....	29
II. 4. 3. b. Approximation du gradient généralisé (GGA).....	30
II. 4. 3. c. Approximation du gradient généralisé par Engel et Vosko (EV-GGA).....	31
II. 4. 3. d. Approximation du Becke-Johnson modifié par Tran et Blaha (TB-mBJ).....	32
II. 5. Méthode de calcul de structure électronique.....	32
II. 5. 1. Méthodes des ondes planes Augmentées Linéarisées avec le potentiel complet (FP-LAPW).....	33
II. 6. Conclusion.....	35
Chapitre III : Etude des propriétés structurales, électroniques et optiques des composés chalcogénures CZTS et CZTSe.....	36
III. 1. Aperçu sur la méthode de calcul utilisée.....	36
III. 2. Propriétés fondamentales des matériaux chalcogénures.....	38
III. 2. 1. Structure cristalline.....	38
III. 2. 2. Test de convergence.....	41
III. 2. 3. Relaxation structurale.....	42
III. 2. 4. Optimisation structurale.....	45
III. 3. Etude des propriétés électroniques.....	51
III. 3. 1 Gap et structures de bandes électroniques.....	51
III. 3. 2. Densités d'états partielles.....	57

III. 4. Etude des propriétés optiques.....	64
III. 4. 1. Fonction diélectrique complexe.....	67
III. 4. 2. Indices de réfraction complexe.....	70
III. 4. 3. Réflectivité et coefficient d'absorption.....	75
III. 5. Conclusion.....	79
Conclusion et perspectives.....	80
Références bibliographiques.....	82

Liste des figures

- Figure 1.** La conductivité et la résistivité de quelques matériaux. Figure reproduite de la référence [2]. 6
- Figure 2.** Classification des matériaux selon la théorie de bande d'énergie 7
- Figure 3.** (a) Bande d'énergie permise vide et presque vide, (b) bande de permise remplie et semi-remplie, (c) l'énergie de bande interdite entre deux bandes permises. 8
- Figure 4.** Gap indirect pour le silicium et direct pour le GaAs. 9
- Figure 5.** (a) la première zone de Brillouin [37], pour la structure Zinc Blende à la forme d'un octaèdre tronqué, elle présente un centre de symétrie Γ à l'origine ($K=0$) et d'autres points, direction de haute symétrie, (b) structure des deux réseaux cubique à face centrée (CFC) imbriqué. 15
- Figure 6.** Système tétragonal, à gauche simple, et à droite un tétragonal centré. 16
- Figure 7.** Schéma représentatif de la formation des composés ternaires et quaternaires $I_2-II-IV-VI_4$ à partir du composé binaire $II-VI$ 19
- Figure 8.** Schéma de comparaison entre un système réel et un système fictif de l'approche de Kohn-Sham. 26
- Figure 9.** Schéma itérative de la procédure auto-cohérente destinée à résoudre les équations de Kohn-Sham. 28
- Figure 10.** Schéma représentatif de l'approximation LDA en 2D, qu'il montre la distribution de la densité réelle (a) est approximée en 4 éléments locaux de densité électronique homogène représenter dans (b). 30
- Figure 11.** Schéma représentatif de la répartition de la cellule unitaire en sphère atomique et en zone interstitielle. 34
- Figure 12.** La fonction d'onde et le potentiel dans un cristal. 34
- Figure 13.** Un exemple du fichier d'entrer du code de calcul WIEN2K. 38
- Figure 14.** Structure cristalline de la cellule unitaire de (a) kesterite Cu_2ZnSnS_4 et (b) stannite Cu_2ZnSnS_4 . 39

- Figure 15** Structure cristalline de (a) zinc blende de ZnS, (b) chalcopirite CuInS₂, (c) kesterite Cu₂ZnSnS₄ et (d) stannite Cu₂ZnSnS₄. 40
- Figure 16.** Variation d'énergie totale en fonction du paramètre K_{points} (a) et $R_{\text{mt}}K_{\text{max}}$ (b). 41
- Figure 17.** Représentation graphique pour, (a) la structure non-relaxée du CZTS-st, (b) la structure relaxée du CZTS-st, (c) la structure non-relaxée du CZTS-ks, et (d) la structure relaxée du CZTS-ks. 42
- Figure 18.** Représentation graphique pour, (a) la structure non-relaxée du CZTSe-ks, (b) la structure relaxée du CZTSe-ks, (c) la structure non-relaxée du CZTSe-st, et (d) la structure relaxée du CZTSe-st. 43
- Figure 19.** Les angles de liaison cation-anion-cation dans le site tétraédrique de CZTS-ks-st et CZTSe-ks-st par comparaison entre une structure relaxée et non-relaxée. 44
- Figure 20.** Calcul de l'énergie totale en fonction du volume pour le CZTS, structure kesterite relaxée et non-relaxée, par les deux approches ; LDA et la GGA. 47
- Figure 21.** Calcul de l'énergie totale en fonction de volume pour le CZTSe, structure stannite relaxée et non-relaxée, selon deux approches la LDA et la GGA. 47
- Figure 22.** La relation entre le rapport c/a et l'énergie total pour un composé CZTS cristallisé dans la structure kesterite. 48
- Figure 23.** La relation entre le rapport c/a et l'énergie totale du système CZTSe-st. 48
- Figure 24.** (a) structure de bande électronique, (b) la densité d'état totale (TDOS) du CZTS-ks. 55
- Figure 25.** (a) structure de bande électronique, (b) la densité d'état totale (TDOS) du chalcogénure CZTS-st. 56
- Figure 26.** (a) structure de bande électronique, (b) la densité d'état totale du composé CZTSe-ks. 56
- Figure 27.** (a) structure de bande électronique, (b) la densité d'état totale du composé CZTSe-st. 57

Figure 28. Densité d'états partielle du chalcogénure CZTSe de structure type kesterite.	60
Figure 29. Densité d'états partielle du composé CZTS-st.	61
Figure 30. Densité d'états partielle du chalcogénure CZTSe de structure type kesterite.	62
Figure 31. Densité d'état partielle du chalcogénure CZTSe de structure type stannite.	63
Figure 32. Partie réelle $\varepsilon_1(\omega)$ et partie imaginaire $\varepsilon_2(\omega)$ de la fonction diélectrique complexe $\varepsilon(\omega)$, du composé CZTS-ks, suivant les directions xx et zz.	68
Figure 33. Partie réelle $\varepsilon_1(\omega)$ et la partie imaginaire $\varepsilon_2(\omega)$ de la fonction diélectrique complexe $\varepsilon(\omega)$ du composé CZTS-st, dans les directions xx et zz.	69
Figure 34. Partie réelle $\varepsilon_1(\omega)$ et la partie imaginaire $\varepsilon_2(\omega)$ de la fonction diélectrique complexe $\varepsilon(\omega)$ du composé CZTSe-ks, dans les directions xx et zz.	69
Figure 35. Partie réelle $\varepsilon_1(\omega)$ et la partie imaginaire $\varepsilon_2(\omega)$ de la fonction diélectrique complexe $\varepsilon(\omega)$ du composé CZTSe-st, dans les directions xx et zz.	70
Figure 36. Variation d'indice de réfraction et du coefficient d'extinction selon les directions xx et zz en fonction de l'énergie incidente pour le composé CZTS-ks.	72
Figure 37. Variation d'indice de réfraction et du coefficient d'extinction selon les directions xx et zz en fonction de l'énergie incidente pour le composé CZTS-st.	72
Figure 38. Variation d'indice de réfraction et du coefficient d'extinction selon les directions xx et zz en fonction de l'énergie incidente pour le composé CZTSe-ks.	73
Figure 39. Variation d'indice de réfraction et du coefficient d'extinction selon les directions xx et zz en fonction de l'énergie incidente pour le composé CZTSe-st.	73
Figure 40. Réflectivité en fonction de l'énergie photonique pour les matériaux CZTS-ks, CZTS-st, CZTSe-ks et CZTSe-st dans les deux directions x et z.	76
Figure 41. Coefficient d'absorption en fonction de l'énergie pour nos matériaux.	77

Liste des Tableaux

Tableau 1. Extrait de la classification périodique des éléments	6
Tableau 2. Largeur de bande interdite ainsi que le type de quelques éléments du tableau périodique	10
Tableau 3. Largeur de bande interdite, sa nature et le paramètre de maille pour quelques composés	10
Tableau 4. Une part des composants à semiconducteurs inventés	11
Tableau 5. Techniques appliquées au traitement des semi-conducteurs	13
Tableau 6. Les positions atomiques d'un matériau CZTS/CZTSe dans les deux types de structure stannite et kesterite.	39
Tableau 7. Déplacement des atomes suivants x, y et z pour le matériau CZTS-kesterite.	45
Tableau 8. Déplacement des atomes suivants x, y et z pour le matériau CZTSe-stannite.	45
Tableau 9. Les paramètres de maille fondamentales, le module rigidité et sa première dérivée calculés par la FP-LAPW avec des valeurs expérimentales existantes dans la littérature correspond à une structure optimisée des matériaux CZTS-ks/st et CZTSe-ks/st avant la relaxation.	50
Tableau 10. Résultats calculés pour des structures relaxées de nos matériaux, avec des valeurs expérimentaux existant dans la littérature.	51
Tableau 11. Les valeurs de la bande interdite à l'aide des approximations LDA, GGA, GGA développée par Engel et Vosko (EV-GGA), TB-mBjGGA et TB-mBjLDA.	53
Tableau 12. Positions des pics pour $\varepsilon_1(\omega)$ et $\varepsilon_2(\omega)$ et les valeurs des fonctions diélectriques statiques à une fréquence ($\omega=0$).	71
Tableau 13. Pics intenses et leurs énergies ainsi que l'indice de réfraction statique.	74
Tableau 14. La réflectivité maximale et statique pour chaque matériau.	77

Liste d'abréviation

2D	Deux dimensions
3D	Trois dimensions
Å	Angstrom
a.u	Unité atomique
BC	Bande de conduction
BV	Bande de valence
BZ	Zone de Brillouin
B	Module de compressibilité
B'	Première dérivée de B
CZTS	$\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$
CZTSe	$\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$
DFT	Théorie de la fonctionnelle de la densité
ev	Electron volt
E_g	Energie de gap
Exp	Expérimentales
E_F	Energie de Fermi
EV-GGA	Approximation d'Engel et Vesko du gradient généralisée
FP-LAPW	Méthode de calcul à potentiel complet des ondes planes augmentées linéarisées
GGA	Approximation du gradient généralisée
HF	Hartree Fock
HK	Hohenberg et Kohn
IR	Infra rouge
Kpoints	l'échantillonnage de points dans la zone de Brillouin

KS	Kohn et Sham
LDA	Approximation de la densité locale
PDOS	Densité d'état partielle
R_{mt}	Rayon muffin tin
Ryd	Rydberg
SCF	Champ auto-coherent (self-consistent field)
TDOS	Densité d'état total
TB-mBJ	Approximation du Becke-Johnson modifié par Tram et Blaha
V_{xc}	Potentiel d'échange et de corrélation
V	Volume
WIEN2K	Code de calcul basé sur la méthode FP-LAPW
XC	Le terme d'échange et de corrélation
ZB	Structure zinc blende

Introduction générale

Introduction générale

La technologie qui nous entoure à laquelle nous nous sommes si familiarisés et qui détermine les grandes lignes de notre mode de vie, n'a connu une poussée aussi éminente depuis que l'homme a appris à se servir des propriétés innombrables de ces matériaux. Or, il est évident qu'il n'est pas possible de laisser une technologie aussi poussée, tâtonner aveuglement son chemin parmi l'infinité des alternatives qui se présentent l'outil de base qui sert de « guide » à la technologie des matériaux est actuellement la modélisation et la simulation numérique.

En raison du développement de l'industrie, du transport et des moyens de communication, une croissance de la consommation mondiale d'électricité a été observée pendant ces dernières décennies. Cependant, la plupart de l'énergie électrique est produite par combustion de ressources non renouvelables (pétrole, gaz, nucléaire) dont le délai d'épuisement est estimé à quelque décennie. De plus, ce type de production est très polluant en terme de climat.

Le développement des sources d'énergie renouvelables et non polluantes est donc d'actualité. Parmi les sources d'énergie renouvelables, on compte le vent, les flux marins et océanique, la géothermie, et le solaire PV. Ce dernier est une source d'énergie très puissante, où l'électricité photovoltaïque est obtenue par la transformation directe de la lumière du soleil en électricité, au moyen de la cellule photovoltaïque. Cette production d'électricité par conversion photovoltaïque se produit au sein de matériaux semiconducteurs, qu'ils ont comme propriétés de libérés leurs porteurs de charge (électron et trou) 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. Cependant, Ils existent d'autres nombreux matériaux utilisés dans les systèmes photovoltaïques comme $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ et CdTe [1, 2]. Ces matériaux sont malheureusement à base d'éléments soit rares et couteux comme l'Indium ou toxique comme le cadmium et le Tellurium. C'est pourquoi, des efforts de recherche sont en courant pour le développement de cellule solaire à partir d'éléments abondants et non toxique. C'est le cas des matériaux dérivés $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ et $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ (noté respectivement CZTS et CZTSe) [3, 4]. Actuellement, des dizaines de laboratoire de recherche travaillent sur ce type de semiconducteurs afin

d'attribuer et de comprendre leurs propriétés structurales, électroniques et optiques [5].

Bien que ces matériaux chalcogénures fut découvert en 1980, la recherche et l'investigation approfondie continu toujours [6], ainsi, cette technologie des matériaux est bien adaptée pour des matériaux compatibles avec une réduction du coût.

Le travail présenté dans ce manuscrit a porté l'outil de base qui sert à guider la technologie des matériaux chalcogénures, qu'il est actuellement la modélisation et la simulation numérique.

Au vu de ses succès dans la description et la prédiction des propriétés des matériaux, la simulation numérique joue un rôle de plus en plus prépondérant dans de nombreux domaines, allant de la physique du solide à la chimie moléculaire. L'arrivée sur le marché de processeurs de plus en plus puissants a permis l'implémentation de méthodes de calcul complexes, permettant ainsi de rendre compte toujours plus précisément des résultats expérimentaux. Parmi les théories qui ont grandement fait avancer la physique du solide, on peut citer la théorie de la fonctionnelle de la densité, qui vise à rendre compte de l'état fondamental d'un système, et dont l'application numérique a été rendue possible par Hohenberg, Kohn et Sham dans les années 60 et 70.

La physique du solide est fortement corrélée aux avancées technologiques qui ont lieu dans de nombreux domaines d'applications. Où, la simulation est devenue un outil intéressant pour mieux connaître les différentes propriétés des matériaux, afin de contrôler des résultats expérimentaux et pour la découverte de nouveaux matériaux aux propriétés intéressantes ou améliorées.

L'objectif de ce travail qui m'a été confié est de prédire les propriétés structurales, électroniques et optiques des chalcogénures $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ et $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$, en employant la méthode FP-LAPW implémenté dans le code de calcul WIEN2K.

Le plan du présent manuscrit est structuré comme suit :

- ↳ Le premier chapitre, est scindé en trois parties. La première partie présente brièvement des généralités sur les éléments et les composés semiconducteurs ainsi de quelques propriétés structurales et électroniques du composé semiconducteur tout en évoquant quelque unes de leurs applications. La deuxième partie de ce chapitre, est consacré aux brefs

rappels sur les fondements de bases de la cristallographie. Et la troisième partie de ce chapitre, essentiellement descriptive, présente une revue de littérature sur nos matériaux étudiés.

- ↪ Le deuxième chapitre, énumère le cadre théorique dans lequel a été effectué ce travail, les principes fondateurs de la théorie de la densité fonctionnelle y sont exposés.
- ↪ Dans le chapitre trois on décrit les principaux détails sur la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) implémenté dans le code de calcul WIEN2K. Outre de cela, nous exposons les principaux résultats trouvés. Dans cette partie, nous présenterons les propriétés structurales, électroniques et les propriétés optiques entrant en jeu lorsqu'un matériau est soumis à un flux lumineux. Puis, nous montrerons comment la réponse de ces matériaux peut être déterminée dans différentes structures et orientations cristallographique.
- ↪ Nous terminerons notre mémoire par une conclusion générale.

Chapitre I

Etat de l'art sur les matériaux semiconducteurs

Chapitre I

Etat de l'art sur les matériaux semiconducteurs

I. 1. Introduction

La classification des solides peut être basée selon leur arrangement atomique, leur énergie de liaison qui caractérise ces propriétés chimiques, ou suivant leurs aspects géométriques de la structure cristalline. Nous divisons la matière condensée, qui comprend les liquides et les solides, en deux grandes classes: non-cristal et cristal. Dans la première classe, les atomes sont arrangés d'une manière irrégulière, sans aucun ordre court ou à long terme dans leur disposition atomique. Cette classe de matières solides est communément appelée matériaux non cristallins ou amorphes. Dans la seconde classe, les atomes dans le solide sont disposés dans un ordre régulier et répétitif. Ces solides sont désignés sous le nom de solides cristallins. Dans ce chapitre introductif, nous rappellerons dans un premier temps, les notions théoriques de base concernant la physique de l'état solide en se focalisant sur la théorie des semiconducteurs. Le présent chapitre présente des notions fondamentales que le lecteur peut déjà connaître de son éducation dans physique de la matière condensée.

I. 2. Les semiconducteurs

I. 2. a. Définition

Un semiconducteur c'est un solide cristallin avec un caractère électrique intermédiaire entre celui des conducteurs et des isolants, qui varie pour une grande proportion sous l'effet de la température, l'éclairement et la présence des impuretés (dopage et défauts dans le réseau cristallin).

I. 3. Les éléments semi-conducteurs

Les éléments semiconducteurs se localisent dans le tableau périodique de Mendeleïev, et plus précisément dans la colonne IV. L'élément semiconducteur le plus largement utilisé en électronique pour la fabrication des diodes, des circuits intégrés et autres composants à semi-conducteurs est le silicium, désigné dans le

tableau de Mendeleïev par Si. Le silicium est le semiconducteur le plus abondant dans la nature puisqu'il est à la base de la plupart des roches. Un autre matériau qui a pris une place particulière que le Silicium est le Germanium. Ce dernier a presque les mêmes caractéristiques que le silicium: quatre électrons de valence [7].

I. 4. Composés et alliages Semi-conducteurs

Un alliage est formé à partir d'un mélange physique de deux éléments ou plus, tandis qu'un composé est formé à partir d'une réaction chimique. Un cristal d'alliage est parfois appelé un cristal mixte ou une solution solide. Par exemple, le GaAs est un composé et non pas un alliage, il est formé par des atomes de Gallium liés à des atomes d'Arséniure. Autre que ce composé III-V, nous pouvons former d'autres composés semi-conducteurs, tels que les II-VI comme le sulfure de zinc (ZnS) et le tellure de cadmium (CdTe), et des composés IV-VI tels que le sulfure de plomb (PbS), le tellure de plomb (PbTe), le tellure de germanium (GeTe) et le sélénure d'étain (SnSe). A partir de ces composés binaires, il peut être facile de former des alliages ternaires, quaternaires et quaternaires. Si on prend l'alliage ternaire $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ comme exemple, c'est un alliage semiconducteur consistant en InAs et GaAs avec un rapport molaire de x et $1-x$. Les propriétés fondamentales de cet alliage ne sont pas adéquatement décrites par aucun de ses deux composés extrêmes, mais il peut avoir des caractéristiques intermédiaires à celles des deux binaires. L'alliage quaternaire $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}_y\text{As}_{1-y}$ est formé par quatre binaires, le GaAs, InAs, GaN et InN. L'alliage quaternaire $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)(\text{Se}_{1-y}\text{S}_y)$ est composé de cinq éléments du tableau périodique, il est formé par le Cuivre, l'Indium, le Gallium, le Sélénure et le Soufre. Il faut toutefois noter que le quaternaire $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ connu sous le nom du CZTS est un composé quaternaire et non pas un alliage. La classe des matériaux apparentés comprend d'autres composés I-II-IV-VI tels que le Cuivre-Zinc-Etain-Sélénure (CZTSe) et le Cuivre-Indium-Gallium-Soufre CIGS. En mélangeant le Sélénure avec le Soufre nous pouvons aboutir à l'alliage quaternaire, le $\text{Cu}_2\text{ZTS}_x\text{Se}_{4-x}$ (CZTSSe).

Le tableau 1 regroupe un extrait de la classification périodique (les chiffres en haut et bas représentent respectivement le nombre atomique et la masse atomique).

Tableau 1. Extrait de la classification périodique des éléments.

II	III	IV	V	VI
Mg ¹² _{24.305}	B ⁵ _{10.81}	C ⁶ _{12.01}	N ⁷ _{14.01}	O ⁸ _{15.99}
Zn ³⁰ _{65.38}	Al ¹³ _{26.98}	Si ¹⁴ _{28.09}	P ¹⁵ _{30.97}	S ¹⁶ _{32.06}
Cd ⁴⁸ _{112.41}	Ga ³¹ _{64.74}	Ge ³² _{72.59}	As ³³ _{74.92}	Se ³⁴ _{78.96}
Hg ⁸⁰ _{200.59}	In ⁴⁹ _{114.82}	Sn ⁵⁰ _{118.69}	Sb ⁵¹ _{121.75}	Te ⁵² _{127.60}

i. 5. Théorie de bande et classification des matériaux

Les matériaux solides peuvent être classés suivant leurs conductivités électriques en trois familles, les isolants, les semi-conducteurs et les conducteurs. Les isolants sont des matériaux caractérisés par une forte résistivité électrique et une très faible conductivité, voire inexistante $\sigma < 10^{-8} \text{ S/cm}$ ($\sigma_{\text{diamant}}=10^{-14} \text{ S/cm}$). Les métaux ont une forte conductivité, elle est supérieur à 10^3 S/cm (argent = 10^6 S/cm). Les Semi-conducteurs sont caractérisés par une conductivité électrique qui change en fonction des excitations externes. Elle entre entre celle des isolants et les métaux, $10^{-8} \text{ S/cm} < \sigma < 10^4 \text{ S/cm}$.

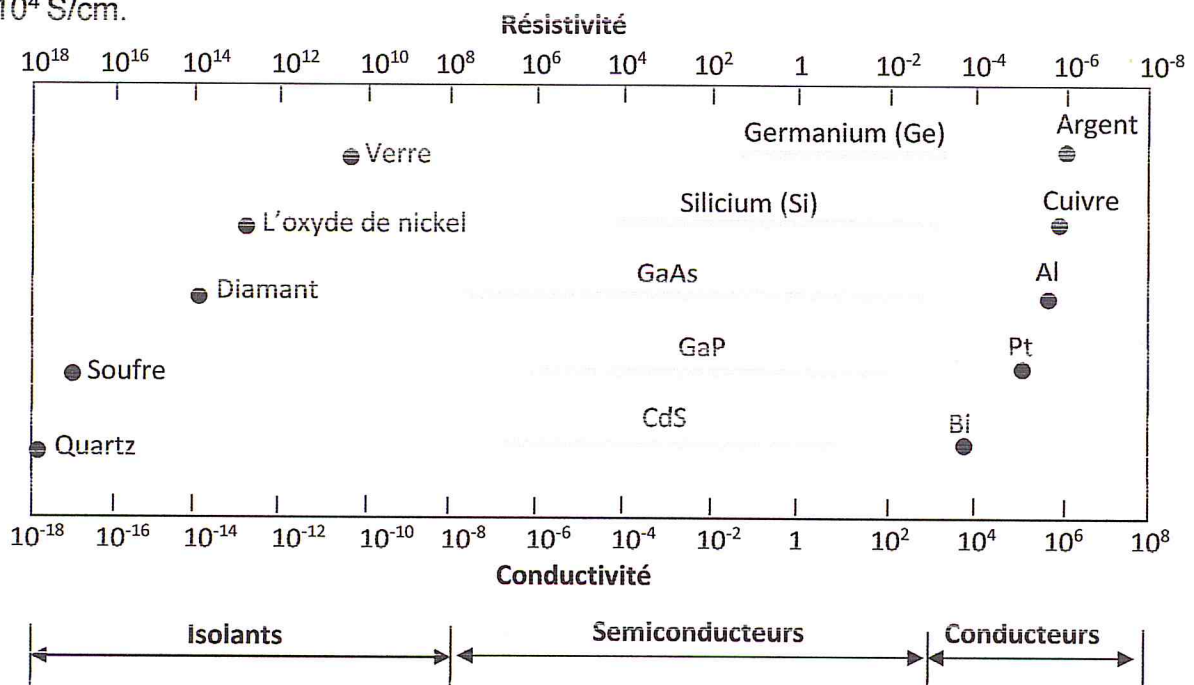


Figure 1. La conductivité et la résistivité de quelques matériaux. Figure reproduite de la référence [8].

La théorie de bandes d'énergies est une théorie de base de la physique des matériaux qui peut être utilisée pour expliquer les différences dans les caractéristiques électriques entre les métaux, les isolants et les semi-conducteurs. Le principe de base de cette théorie réside sur l'existence de deux bandes permises séparées par une zone vide ou les électrons ne peuvent pas posséder. Les deux bandes permises sont les bandes de conduction et de valence et entre ces deux bandes il existe une bande interdite [9].

Dans les isolants, les électrons de la bande de valence sont séparés par un grand écart par rapport à la bande de conduction, contrairement aux conducteurs comme les métaux, où la bande de valence se chevauche avec la bande de conduction comme la montre la figure 2. Dans les semi-conducteurs, comme son nom indique, ce sont des matériaux qui ont des propriétés entre celles des isolants et les conducteurs [10]. La bande interdite est influencée par les excitations d'extérieurs.

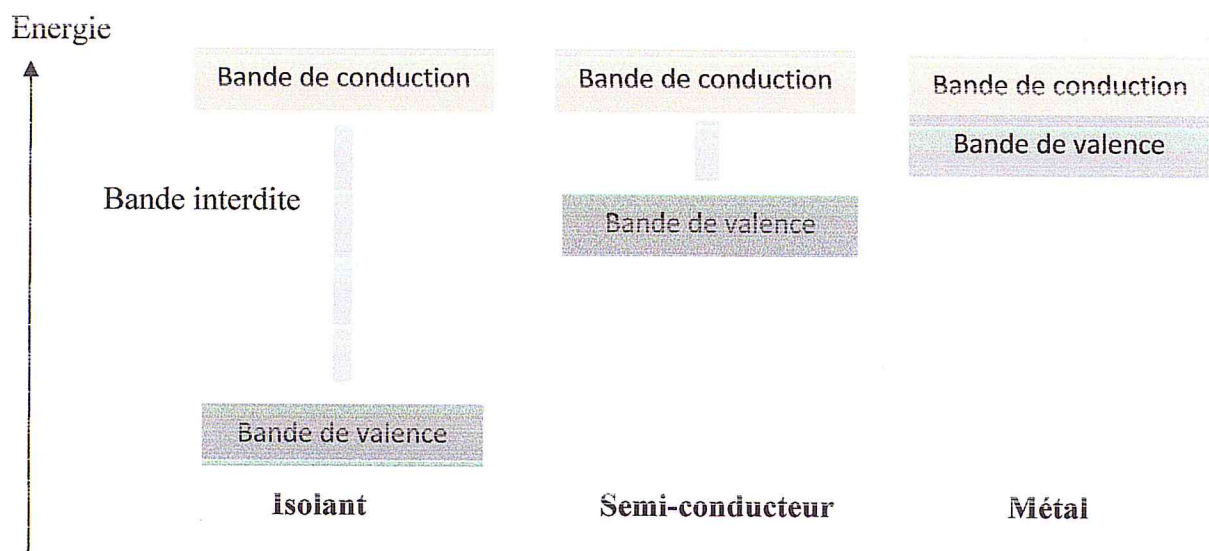


Figure 2. Classification des matériaux selon la théorie de bande d'énergie.

I. 5. a. Gap d'énergie

La bande interdite c'est un paramètre propre du matériau, qui sépare les bandes de valence et les bandes de conduction par une largeur appelée « gap énergétique ». Dans le cas des semi-conducteurs ou isolants et à 0 K, la bande de valence est totalement occupée et la bande de conduction est entièrement vide [11], les deux bandes sont séparées par une bande interdite dont la largeur correspond à la différence entre le niveau haut de la bande de valence et le niveau bas de la

bande de conduction. Lorsque la température augmente, certains électrons possèdent assez d'énergie pour sauter de la bande de valence vers la bande de conduction.

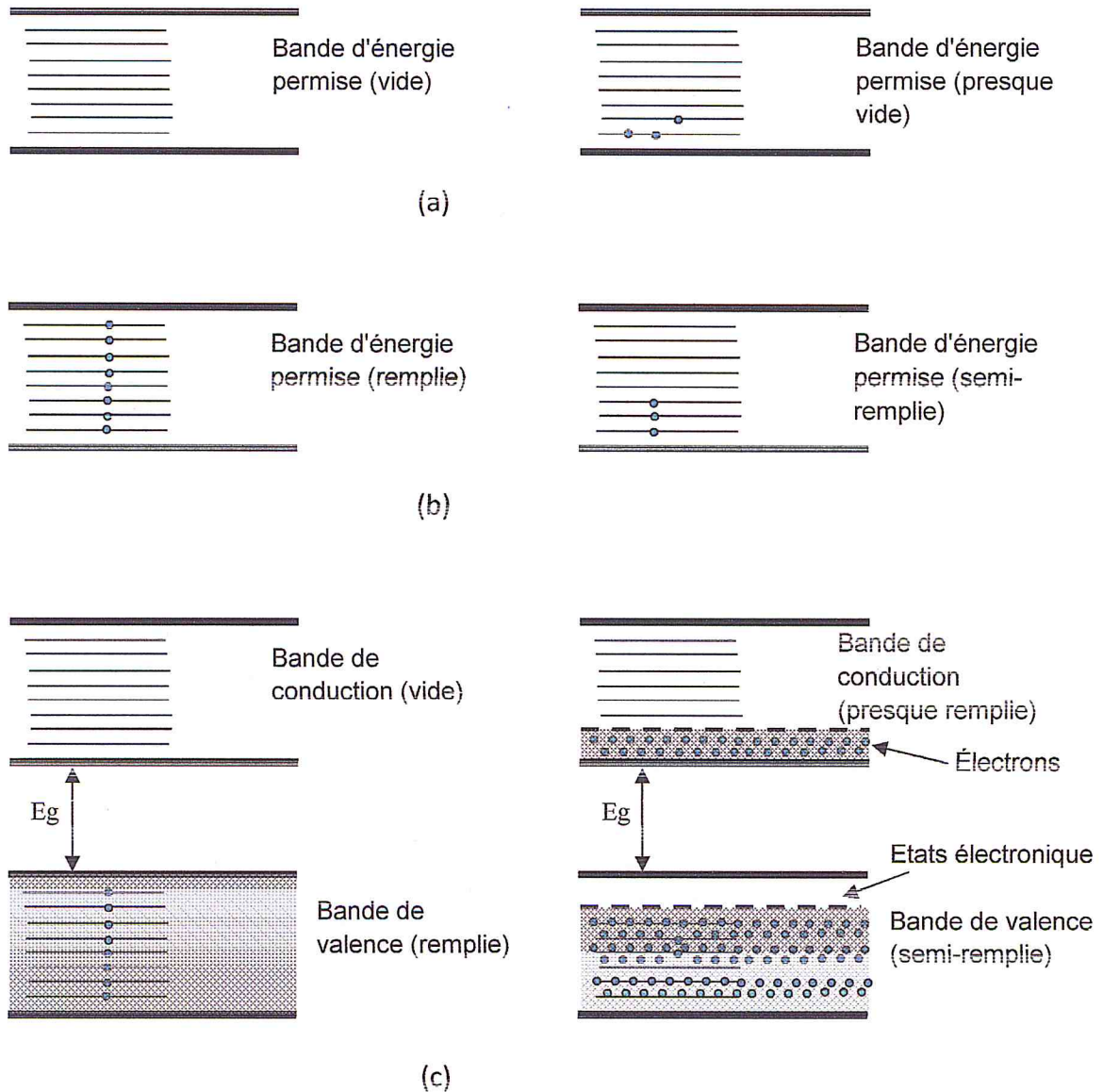


Figure 3. (a) Bande d'énergie permise vide et presque vide, (b) bande de permise remplie et semi-remplie, (c) l'énergie de bande interdite entre deux bandes permises.

I. 5. b. Gap d'énergie direct et indirect

Comme nous l'avons vu précédemment, les matériaux semi-conducteurs ont des propriétés de conduction qui se situent quelque part entre celles des métaux et des conducteurs. Ces propriétés de conduction peuvent être facilement expliquées à l'aide du diagramme de bande d'énergie. L'énergie de franchissement des électrons pour traverser la hauteur de bande interdite peut être fournie sous forme d'une énergie électrique, d'une énergie thermique ou se forme d'une énergie photonique. Les électrons peuvent subir une transition de la bande de conduction à la bande de

valence avec une émission d'un photon. Inversement, ils peuvent ainsi absorber l'énergie du photon pour passage de la bande de valence à la bande de conduction. Dans les deux cas, l'énergie du photon et son moment (k) sont importantes. Selon la variation de la forme du gap d'énergie avec le moment (k) du photon, les semi-conducteurs sont classés en deux grandes familles ; les semi-conducteurs à gap direct et indirect. Dans l'espace réciproque, si le maximum et le minimum des deux bandes (valence et de conduction) se coïncident au même valeur \vec{k} , on dit que le semi-conducteur a un gap directe. Alors que, si le maximum et le minimum des deux bandes correspondent à des valeurs \vec{k} différents, le matériau dans ce cas a un gap d'énergie indirecte.

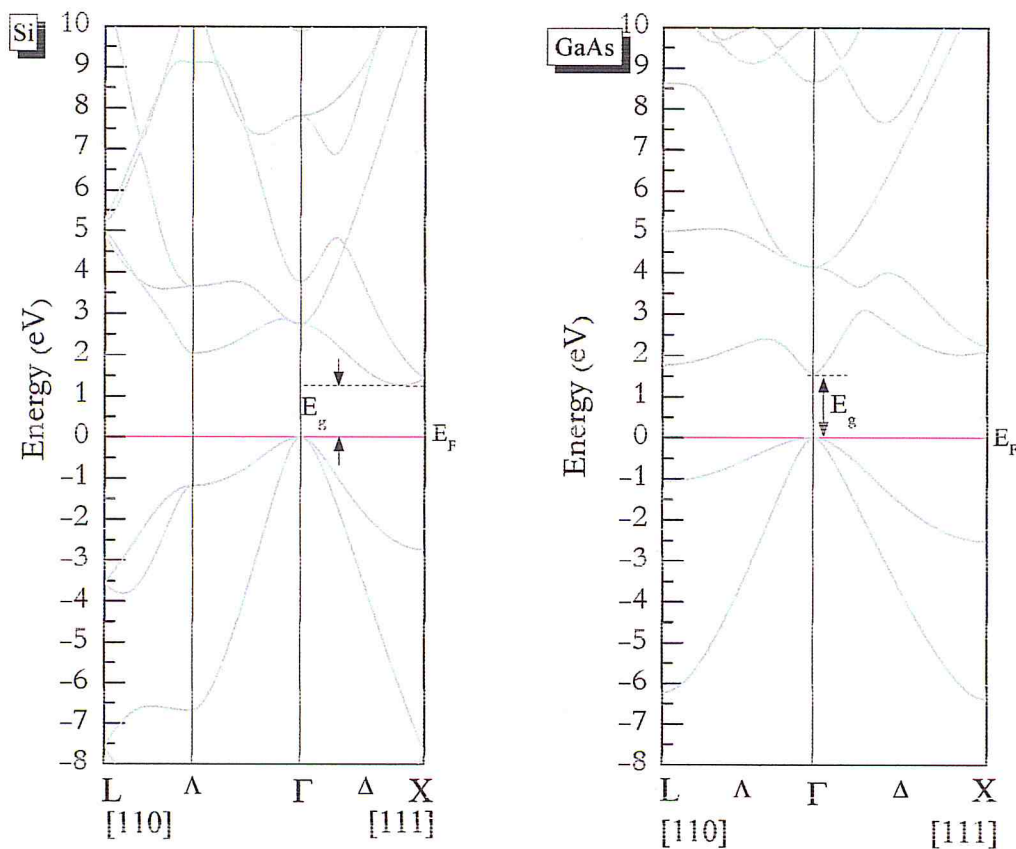


Figure 4. Gap indirect pour le silicium et direct pour le GaAs.

Le matériau semiconducteur le plus populaire qui a suscité une attention particulière est le silicium. Le silicium a un gap d'énergie de nature indirect (figure 4) avec une valeur de 1.1eV.

Le composé GaAs est devenu parmi les matériaux les plus importants en raison de son gap d'énergie direct et de forte mobilité électronique. Le matériau est typiquement cultivé avec une structure zinc blende, et un band gap d'énergie au alentour de 1.51eV. Cette valeur de l'énergie de bande interdite est très utile pour les

émetteurs de lumière à courte longueur d'onde et pour l'électronique de haute puissance. La figure 4 nous montre la structure de bande du GaAs avec un gap direct. Il est important de noter aussi que la bande interdite des semi-conducteurs diminue généralement à mesure où la température augmente. La bande interdite du composé GaAs, par exemple, est de 1,51 eV à $T = 0K$ et de 1,43 eV à température ambiante [12]. Dans le tableau 2 et 3, nous montrons quelques éléments mentionnés avec leurs valeurs du gap d'énergie, et de leurs distances interatomiques.

Tableau 2. Largeur de bande interdite ainsi que le type de quelques éléments du tableau périodique. [12, 13].

Elément	Eg (ev)	Type de matériau
C (Carbone)	5.5	Isolant
Si (Silicium)	1.1	Semi-conducteur
Ge (Germanium)	0.7	Semi-conducteur
Sn (Etain)	0	Conducteur

Tableau 3. Largeur de bande interdite, sa nature et le paramètre de maille pour quelques composés [14].

Le composant	Eg (ev)	La nature de gap	a (Å°)
GaAs	1.43	Direct	5.64
ZnO	3.2	Direct	3.25
ZnS	3.91	Direct	5.41
HgS	0	Direct	5.852
SnS	1.3	Indirect	4.3
CdO	2.16	Indirect	4.7

I. 6. Composants à semiconducteurs

Nous entendons souvent que nous vivons à l'ère de l'information. De grandes quantités d'informations peuvent être obtenues via Internet, par exemple, et peuvent également être obtenues rapidement sur de longues distances via des systèmes de communication par satellite. Le développement du transistor et du circuit intégré a

conduit à ces capacités remarquables. Les composants à semi-conducteur ont une histoire assez longue, bien que la plus grande explosion de la technologie des circuits intégrés a eu lieu au cours des deux ou trois dernières décennies. Braun en 1874 [15], a découvert la nature asymétrique de la conduction électrique entre les semi-conducteurs et les contacts métalliques, tels que le cuivre, le fer. En 1907, Round [16] a observé quand il a appliqué un potentiel de 10 V entre deux points sur les cristaux, une apparition d'une lumière jaune ; c'est le phénomène d'électroluminescence. En 1935, et avec le développement du radar, des redresseurs de sélénium et des diodes à contact de point de silicium étaient disponibles pour être utilisés comme détecteurs radio [17]. Une grande découverte en 1947, lorsque le premier transistor a été construit et testé chez Bell Telephone Laboratories par William Shockley [18], John Bardeen et Walter Brattain [19]. Le tableau 4 résume une partie des composants à semiconducteurs avec leurs années de découverte et leurs inventeurs.

Tableau 4. Une part des composants à semiconducteurs inventés [8].

Année	Composants à semiconducteurs	Inventeur(s)
1874	Contact Metal-Semiconducteur	Braun
1907	Diode Electroluminescente (LED)	Round
1947	Transistor Bipolaire	Schockley, Bardeen et Brattain
1949	Jonction p-n	Schockley
1949	Thyristor	Ebers
1952	Cellule solaire	Chapin, Fuller et Pearson
1954	Transistor bipolaire à hétérojonction	Kroemer
1957	Diode à effet Tunnel	Esaki
1958	Un transistor à effet de champ MOSFET	Kahng et Atalla
1960	Laser	Hall et ses coauteurs
1962	Laser à hétéro-structures	Kroemer, Alferov et Kazarinov
1963	Transistor MESFET	Mead
1966	Mémoire à SC non volatile	Kahng et Sze
1967	Dispositif à transfert de charge	Boyle et Smith
1970	Diode à effet tunnel résonant	Chan, Esaki et Tsu
1974	Transistor à effet de champ à dopage	Mimura et ses co-auteurs
1980	modulé MODFET	Yano et ses co-auteurs
1994	Mémoire électronique fonctionnant à température ambiante (Room-temperature single-electron memory cell)	
2001	Transistor MOSFET à 20nm	Chau
2014	LED à lumière bleu	Isamu Akasaki et Hiroshi Amano

I. 7. Technologie des semiconducteurs

Le progrès technologique est étroitement lié à l'évolution dans la science des matériaux et ses moyens technologiques. L'industrie des semi-conducteurs fournit depuis longtemps des composants vitaux pour des applications dans divers dispositifs électroniques, microélectroniques et optoélectroniques qui sont largement utilisés dans notre vie quotidienne. Nous utilisons tous l'électronique moderne tous les jours, parfois sans en avoir conscience. Cela a changé énormément la vie sur notre planète au cours de ces dernières années. Elle a formé une industrie avec un succès économique remarquable et une influence énorme sur l'économie mondiale. Les développements et les applications de diverses techniques de caractérisation de matériaux et de dispositifs ont grandement contribué aux progrès continus de cette technologie de semi-conducteur, et toute description adéquate de ce dernier doit en principe comprendre:

- La structure de bande électronique;
- La composition chimique;
- La structure cristallographique;
- Propriétés électriques et optiques;
- Présence possible de divers défauts.

Pour une analyse détaillée de ces propriétés, une grande variété de techniques théoriques et expérimentales ont été développées. Ces techniques fournissent des informations complémentaires relatives aux propriétés physiques, structurelles, électroniques et optiques. Dans le tableau 5 nous montrons les techniques clés qui ont été appliquées pour la première fois au traitement des semi-conducteurs et qui ont été développées spécifiquement pour la fabrication des dispositifs à semi-conducteurs.

Tableau 5. Techniques appliquées au traitement des semi-conducteurs.

Année	Technologie	Inventeur(s)
1918	Méthode de croissance Czochralski	Czochralski [20]
1925	Méthode de croissance Bridgman	Bridgman [21]
1925	Les composés III-V	Welker [22]
1952	La diffusion	Pfann [23]
1952	Masquage d'oxyde	Frosch et Derick [24]
1955	Lithographie photoresistance	Andrus [25]
1957	Dépôt chimique en phase vapeur (CVD)	Sheftal, Kokorish et Krasilov [26]
1957	Implantation ionique	Shockley [27]
1958	Fabrication CMOS	Wanlass et Sah [28]
1963	MOCVD	Manasevit et Simpson [29]
1969		Cho [30]
1971	Epitaxie par jet moléculaire (MBE)	Davari et ses co-auteurs [31]
1989	Polissage mechano-chimique	

I. 8. Structure cristalline

Les matériaux solides prendre deux états solides, l'état amorphe et l'état cristallin. Les matériaux amorphes sont caractérisés par un arrangement aléatoire des atomes. Généralement les matériaux qui ont susceptible de se cristalliser dans cet état sont des verres qui ont une haute viscosité [32].

Le deuxième état est l'état cristallin, où les atomes sont arrangés régulièrement au nœud d'un réseau périodique [33]. Le résultat est un ensemble ordonné de noyau et d'électrons liés entre eux par des forces essentiellement coulombiennes.

Les solides cristallins sont classés selon leurs liaisons chimiques en quatre familles, qui sont ; les cristaux ioniques, les cristaux covalents, les métaux et les cristaux moléculaires.

✓ Les cristaux ioniques résultent de l'association d'un élément électropositif et d'un élément fortement électronégatif. L'élément électropositif a généralement un seul électron périphérique (métaux alcalins : Li, Na, K, Rb, Cs) qu'il peut le céder facilement pour devenir un ion positif avec une configuration électronique stable de couche saturées. L'élément électronégatif a généralement sept électrons périphériques (halogénure : F, Cl, Br, I). Il accepte facilement un huitième électron pour devenir un ion négatif avec une configuration électronique stable.

Les deux ions ainsi créés sont liés par attraction coulombienne, d'où le non du cristal ionique.

- ✓ Les cristaux covalents sont construits avec des éléments de la colonne IV du tableau périodique (C, Si, Ge, Sn). Ces éléments ont quatre électrons périphériques qu'ils mettent en commun avec quatre autres voisins pour établir des liaisons covalentes. Les électrons de valence sont liés mais leur énergie est beaucoup plus faible comparable aux cristaux ioniques. Cette énergie de liaison est importante dans le carbone diamant, ce qui en fait un isolant, elle est nulle dans l'étain ce qui en fait un conducteur. Dans le silicium et le germanium cette énergie a une valeur intermédiaire qui fait de ces matériaux, des semi-conducteurs.
- ✓ Dans le cas des cristaux métalliques (métaux), les atomes peuvent perdre un électron de sa couche de valence pour le partager dans le réseau cristallin (sommet, centre de faces...). Ces matériaux sont caractérisés par leur grande conductivité. Les liaisons métalliques sont plus faibles que dans les cristaux ioniques et covalents. Dans le tableau périodique, il y a les métaux alcalins Li, Na, K, Cs et les métaux nobles Al, Cu, Au.
- ✓ Les cristaux moléculaires, comme leur nom indique, c'est un empilement régulier de molécule de la même manière qu'un cristal ionique, les forces de liaison sont grandes à l'intérieur de la molécule mais du type d'interaction électrostatique de Van der Waals entre les molécules est par conséquent faible. Ces matériaux sont peu résistants et se fondent à basse température.

I. 8. a. Structure zinc blende

La structure cristalline la plus commune pour les semi-conducteurs du groupe III-V y compris, le GaAs, AlAs, InAs et le GaSb est la structure zinc blende (ZB) [34, 35]. Cette structure est constituée de deux réseaux cubiques à face centrée (CFC) décalés l'un par rapport à l'autre d'un quart de la diagonale principale du cube. Dans cette structure les cations sont répartis au hasard sur les sites du réseau et les anions sont aux centres des tétraèdres cationiques et forment quant à eux aussi un réseau cubique à face centrée. Dans le cas où les atomes sont identiques, le réseau cubique dans ce cas est d'une structure diamant [36].

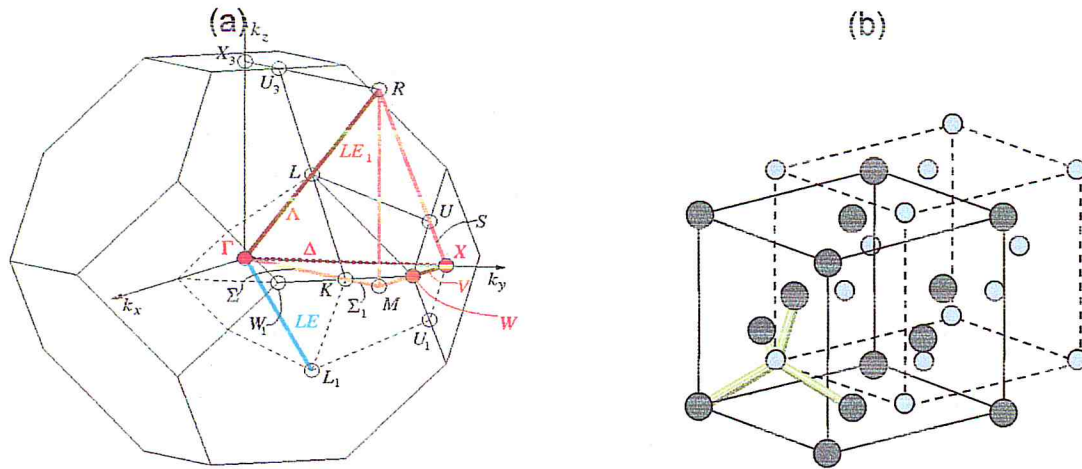


Figure 5. (a) la première zone de Brillouin [37], pour la structure Zinc Blende à la forme d'un octaèdre tronqué, elle présente un centre de symétrie Γ à l'origine ($K=0$) et d'autres points, direction de haute symétrie, (b) structure des deux réseaux cubique à face centrée (CFC) imbriqué.

I. 8. b. Les points et directions de hautes symétries

Dans la pratique on représente les énergies de la bande de valence et de la bande de conduction dans les directions de haute symétrie du vecteur k . Les points et les lignes de hautes symétries dans la zone de Brillouin (BZ) [38] sont désignés par des lettres majuscules. Les lettres grecques sont attribuées aux points de symétrie à l'intérieur de la première zone de Brillouin, et les lettres latines aux points sur sa surface (voir figure 5).

- Γ : c'est un point au centre de la première zone de Brillouin avec les coordonnées $K_{\Gamma} (0, 0, 0)$.
- X : ce point est le centre d'une face carrée de l'octaèdre qui appartient à l'un des axes K_x, K_y et K_z avec l'une des faces carrées, alors on a :
 - $K_x = 2\pi/a (\pm 1, 0, 0)$.
 - $K_y = 2\pi/a (0, \pm 1, 0)$.
 - $K_z = 2\pi/a (0, 0, \pm 1)$.
- L : ce point est le centre d'une face hexagonale de l'octaèdre dont les coordonnées sont : $K_L = 2\pi/a (1, 1, 1)$.
- W : ce point se trouve sur l'un des sommets des faces carrées, les coordonnées sont : $K_W = 2\pi/a (0, \frac{1}{2}, 1)$.

- Z : ce point est situé sur la ligne qui joint le centre d'une face carrée à l'un des coins de l'octaèdre avec les coordonnées : $K_z = 2\pi/a$ (1, $\frac{1}{2}$, 1).
- Δ : cette ligne représente la direction [100]. Elle relie le centre Γ au point X.
- Σ : c'est un point appartenant au plan de symétrie $K_x = K_y$ ou $K_y = K_z$ ou $K_x = K_z$.
- Λ : cette ligne est la direction [100]. Elle relie le centre de la zone (Γ) au centre d'une face hexagonale qui est le point L de l'octaèdre.

I. 8. c. Système tétragonal

Un réseau tétragonal est issu d'un cube qui se transforme en un parallélépipède avec base carrée. La forme géométrique des cristaux tétragonaux est un tétraèdre régulier caractérisé par deux paramètres de réseau différents.

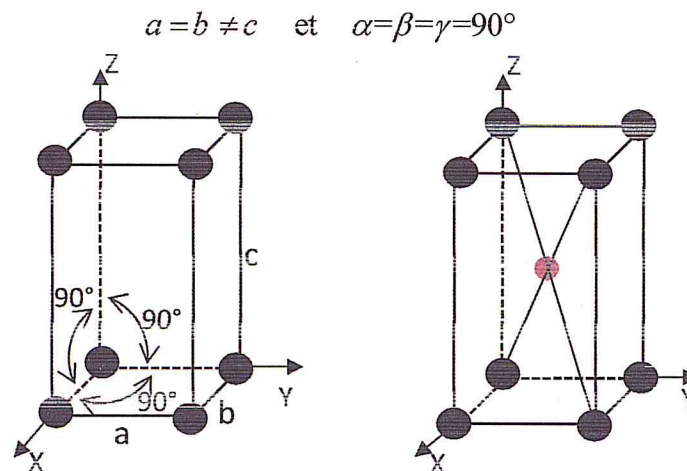


Figure 6. Système tétragonal, à gauche simple, et à droite un tétragonal centré.

Deux réseaux de Bravais différents sont classés dans le système tétragonal: réseau simple et centré.

- Tétragonal simple : il provient du réseau cubique simple. Le volume de la cellule est égal à $V_c = a^2c$. Le nombre de voisins premier, deuxième et troisième dépend des valeurs de taille des angles élémentaires.
- Tétragonal centré : il provient du réseau cubique centré. Le volume de la cellule est égal à $V_c = (a^2c)/2$.

Les réseaux tétragonaux simples et centrés sont représentés sur la figure 6.

Les matériaux sont généralement classés en fonction de leurs structures cristallines et de leurs propriétés physiques. Compte tenu de l'abaissement de

symétrie dans ce système par rapport au système cubique, très peu d'éléments adoptent le système tétragonal. Les matériaux chalcopyrites ternaires ABC_2 , tels que le $CuInSe_2$, $CuInS_2$, $CuFeSe_2$, $CuGaSe_2$ se cristallisent dans ce système cristallin. Comme pour les chalcopyrites, d'autres matériaux peuvent ainsi se cristalliser dans la structure tétragonal, comme les nanocristaux de perovskite $ATiO_3$ (A: Ba, Sr, $Ba_{0.6}Sr_{0.4}$) [39], les ternaires utilisés dans les composants magnétiques $Mn_{3-x}Y_xGe$ (Y=Ni, Pd, Pt) [40], et les chalcogénures quaternaires comme les Cu_2ZnSnQ_4 (Q=S, Se and Te) [41].

I. 9. Les chalcogénures quaternaires

Aujourd'hui, les technologiques dites vertes qui viendront de l'énergie solaire sont considérés de plus en plus comme une source énergétique, qui peut couvrir les besoins mondiaux en électricité. Ainsi, les cellules photovoltaïques sont devenues une solution de choix pour produire de l'énergie propre et renouvelable. À l'heure actuelle, le déploiement commercial des technologies photovoltaïques¹ augmente à un rythme très rapide suivi par des recherches et des développements intenses.

Depuis plus de vingtaine d'années, des recherches appliquées sont consacrées pour développer la production des cellules photovoltaïques à partir des éléments abondants, de faible coût et de toxicité nulle. Bien que les cellules solaires à base de silicium dominant encore aujourd'hui le marché de l'électricité solaire, plusieurs autres types de cellules sont ainsi pris une large place à part dans ce domaine d'énergie. Ces nouveaux types de cellules ont ajouté de la diversité aux applications potentielles et ont offert des chemins alternatifs à une énergie électrique solaire à moindre coût. Ces types de cellules alternatives comprennent le silicium amorphe hydrogéné, le cadmium de Telluride et les cellules aux couches minces, ainsi que les cellules concentratrices avec des rendements aussi élevés.

Les technologies de cellules solaires à couche mince ont été créées dans les années 1960 avec Cu_2S/CdS , qui a été considérée comme la première cellule solaire en couche mince et la première qui a atteint un rendement de 10% d'efficacité en 1981 [42]. De cette date, des efforts importants et des recherches pointues ont été dédiées pour commercialiser ce genre de technologies à couche mince. Dans les années 1990, les cellules solaires basées sur $CuInSe_2$ et ses alliages apparentés,

¹ L'effet photovoltaïque qui consiste à convertir la lumière solaire en électricité, a été découvert par le physicien Alexandre Edmond Becquerel en 1839.

ont été développées sur un substrat polyimide et inoxydable, et ils ont atteint un rendement considérable favorisé à la production commerciale. Cependant, ces technologies photovoltaïques aux couches minces souffrent de graves problèmes de toxicité, du coût de matériau élevé et de faible quantité de matières premières, qui prévoient limiter sévèrement la production, le déploiement massif et la durabilité économique de ces cellules solaires. Pour pallier à ce problème, les chercheurs se dirigent vers d'autres matériaux afin de garder la relation qualité-prix.

Les composés quaternaires $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS)² et $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ (CZTSe) ont attirés une attention considérable et ont émergés comme une solution alternative aux cellules en couches minces à base de matériaux non abondants. Historiquement, le premier rapport sur la préparation et la caractérisation du CZTS en couches minces par la technique de pulvérisation cathodique a été réalisé par Ito et Nakazawa en 1988 [43].

Autre que le CZTS, le quaternaire chalcogénure CZTSe est aussi s'inscrit parmi les matériaux utilisés comme couche absorbante, notamment à cause de ces propriétés intéressantes. Ces matériaux semi-conducteurs ont un gap direct et sa valeur varie entre 1 à 1.5eV. [44,45] et également un coefficient d'absorption élevé ($> 10^4 \text{ cm}^{-1}$ dans le domaine visible du spectre électromagnétique) [42]. En outre, ces dernières années les cellules photovoltaïques à base de ces deux matériaux (CZTS et CZTSe) ont fortement progressé avec un rendement de conversion aux alentours de 12.6% [46].

Le CZTS et le CZTSe sont des matériaux semiconducteurs quaternaires de type II-IV-VI₄. Ces nouveaux matériaux sont dérivés à partir d'un composé binaire d'une formule commune $\text{A}^{\text{N}} \text{B}^{8-\text{N}}$ (N=1, 2, 3) qui se cristallisent dans la structure cubique de type zinc-blende [47]. Les dérivés de cette structure zinc-blende, ils peuvent être ; des ternaires, comme par exemple la famille des matériaux I-III-VI₂, qui se cristallisent dans une structure fondamentale de type tétragonale chalcopyrite (groupe d'espace I-42d) ; et des quaternaires comme le cas de CZTS et du CZTSe qui manifestent en deux différents types de structure kesterite et stannite de groupe d'espace I-4 et I-42m, respectivement.

² CZTS c'est une abréviation du nom « Copper Zinc Tin Sulfur », et de même pour le CZTSe, il suffit de changer l'élément du Souffre 'S' par le sélénium 'Se'.

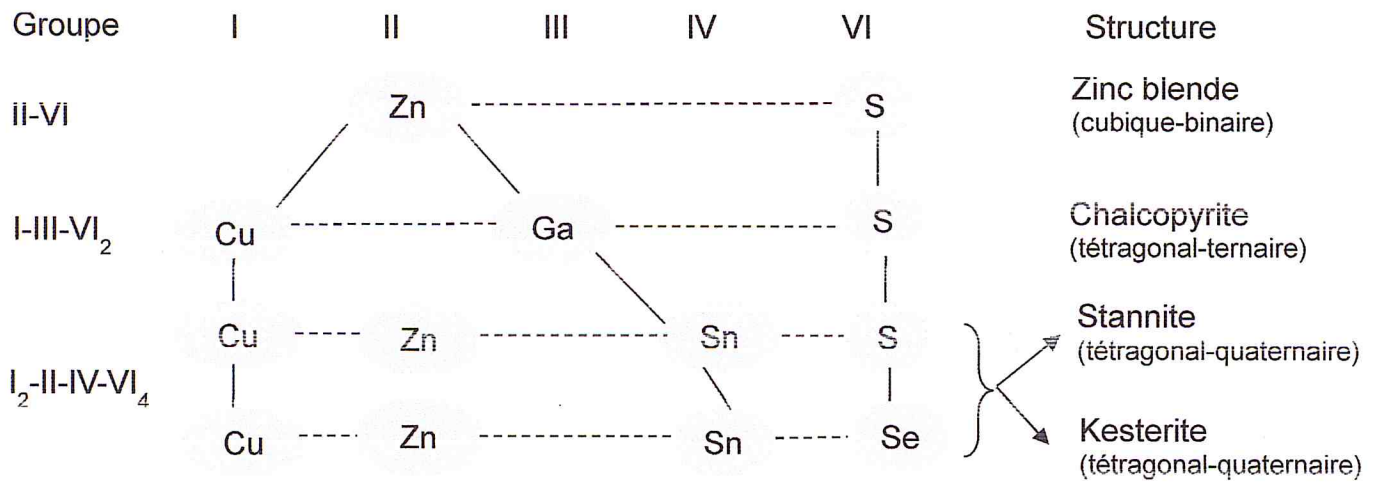


Figure 7. Schéma représentatif de la formation des composés ternaires et quaternaires I₂-II-IV-VI₄ à partir du composé binaire II-VI.

I. 10. Conclusion

Dans ce chapitre nous avons présenté un état de l'art sur les matériaux semiconducteurs afin de décrire les fondements théoriques nécessaires. Dans la première partie de ce chapitre, un aperçu sur les éléments, les composés et les alliages semiconducteurs ainsi que sur la théorie de bandes énergétiques a été donné. Par la suite, nous avons mis en évidence l'intérêt de la valeur et la nature de l'énergie de gap pour classer les semiconducteurs. Il s'est avéré nécessaire aussi de rafraichir notre connaissance sur la cristallographie en décrivant les systèmes cristallins avec une description un peu large sur le réseau cubique et tétragonale. Après cela nous avons défini les matériaux chalcogénures quaternaire d'une manière brève dans le but de ne pas alourdir le chapitre. Ce travail constitue donc une étape préliminaire indispensable à une étude ultérieure plus approfondie.

Chapitre II

La théorie de la densité de la fonctionnelle

Chapitre II

La théorie de la fonctionnelle de la densité

II. 1. Introduction

Au fil des dernières décennies, les méthodes théoriques dites ab-initio sont devenues un outil largement utilisé dans la description et l'analyse des propriétés fondamentales des systèmes physiques et chimiques à partir des phénomènes quantiques. Les méthodes computationnelles se basent sur des formalismes mathématiques et des approximations théoriques afin de résoudre l'équation de Schrödinger.

II. 2. L'équation de Schrödinger

Comme la loi de Newton de la physique classique, l'équation de Schrödinger est une équation fondamentale de la physique quantique. L'un des objectifs majeurs de la mécanique quantique est de résoudre cette équation de Schrödinger³ non-relativiste et indépendante du temps (à l'état stationnaire) pour un système monoatomique ou poly-atomique (N noyaux et M électrons) [48].

L'équation de Schrödinger indépendante du temps s'écrit

$$H\Psi_i = E_T\Psi_i \quad (1)$$

Où E_T est l'énergie totale de l'état stationnaire, Ψ est la fonction d'onde. L'opérateur Hamiltonien totale H est un système à plusieurs corps, et s'écrit en fonction des opérateurs d'énergies cinétiques et potentielle des électrons et des noyaux

$$H(\vec{R}, \vec{r}) = T_e(\vec{r}) + T_n(\vec{R}) + V_{n-e}(\vec{R}, \vec{r}) + V_{n-n}(\vec{R}, \vec{r}) + V_{e-e}(\vec{r}) \quad (2)$$

Où \vec{r} , \vec{R} sont respectivement, vecteur position d'électron et de noyau.

$T_e(\vec{r})$ est l'opérateur d'énergie cinétique des N électrons de masse m_e :

$$T_e(\vec{r}) = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2 \quad (3)$$

$T_n(\vec{R})$ est l'opérateur d'énergie cinétique de M noyaux de masse m_n :

³ Erwin Schrödinger (1887-1961) est un physicien autrichien, en 1926 il a publié un article contenant l'équation indépendante du temps qui a pris son nom.

$$T_n(\vec{R}) = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_k \frac{1}{m_n} \nabla_k^2 \quad (4)$$

$V_{n-e}(\vec{R}, \vec{r})$ est l'énergie d'interaction coulombienne (d'attraction) entre les électrons et les noyaux :

$$V_{n-e}(\vec{R}, \vec{r}) = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{a,i} \frac{e^2 Z_a}{|\vec{R}_a - \vec{r}_i|} \quad (5)$$

Où $|\vec{R}_a, \vec{r}_i|$ représente la distance entre noyau-électron de charge respective Z_a et e .

$V_{n-n}(\vec{R})$ est l'énergie d'interaction coulombienne (de répulsion) entre les noyaux

$$V_{n-n}(\vec{R}) = \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2 Z_a Z_b}{|\vec{R}_a - \vec{R}_b|} \quad (6)$$

Où $|\vec{R}_a, \vec{R}_b|$ est le parcourt de noyau a et b de charge respective Z_a et Z_b .

$V_{e-e}(\vec{r})$ est l'énergie d'interaction coulombienne des électrons :

$$V_{e-e}(\vec{r}) = \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i < j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (7)$$

Avec $|\vec{r}_i, \vec{r}_j|$ est le parcourt d'électron i et j .

La détermination de la structure électronique des solides d'un système d'équation de M noyaux et N électron nécessite la résolution de l'équation de Schrödinger à n corps. Physiquement, la solution exacte de ce problème est impossible, car même si nous nous réussons à résoudre cette équation pour un grand nombre d'électrons et de noyaux, nous serons confrontés à un problème aussi compliqué, est de déterminer comment cette fonction doit être appliquée au calcul des valeurs physiquement observables [49].

À notre connaissance, l'équation (1) n'est actuellement résolue d'une façon exacte que pour l'atome d'hydrogène. Les solutions sont des fonctions d'onde dite

hydrogénéoides et sont utilisées comme fonction d'onde atomique dans tous les calculs (c'est-à-dire des fonctions d'ondes mono-électronique). D'autre part, cette équation tient en compte à la fois les termes d'interaction de noyaux et des électrons, ce qui rend difficile à résoudre cette équation différentielle analytiquement pour la plupart des systèmes moléculaire, il faut donc recourir à des approximations pour pouvoir résoudre ce système d'équation d'une façon numérique.

II. 3. L'approximation de Born-Oppenheimer

En mécanique quantique, la fonction d'onde est considérée comme une grandeur non observable, et sa résolution dans un système à n corps et également impossible. La première approximation de Born et Oppenheimer⁴ [50,51], (parfois dénommée « approximation adiabatique ») a utilisée dans son principe la différence de masse entre les noyaux et les électrons. Les noyaux étant plus lourds que les électrons⁵, et ces dernières particules légères peuvent se déplacer dans le solide beaucoup plus rapide que les noyaux. De ce fait l'hypothèse qui s'impose est de supposer que les noyaux sont immobiles pendant que les électrons déplacent autour d'eux, cela simplifie notablement l'équation de Schrödinger [52], et du fait que l'énergie d'interaction des noyaux devient négligeable (constante) devant le terme d'interaction électronique. De cette simplification, l'approximation de Born-Oppenheimer (B-O) à offre la possibilité de traiter séparément les électrons et les noyaux d'un système réel.

Compte tenu de l'hypothèse de simplification de B-O, l'hamiltonien total devient:

$$H(\vec{R}, \vec{r}) = T_e(\vec{r}) + V_{n-e}(\vec{R}, \vec{r}) + V_{e-e}(\vec{r}) \quad (8)$$

Le problème est limité que pour les termes électroniques et l'équation de Schrödinger devient électronique

$$H_e(\vec{R})\Psi_e(\vec{R}, \vec{r}) = E_e(\vec{R})\Psi_e(\vec{R}, \vec{r}) \quad (9)$$

⁴ Born (1882-1971) est l'un des plus grands physiciens Allemands et compte parmi les créateurs de la physique quantique. Il a introduit la notion d'opérateur et donné l'interprétation statistique de la fonction d'onde comme amplitude de probabilité, il a pris le prix Nobel en 1954.

J. Robert Oppenheimer (1904-1967) est un physicien Américain, et il est souvent appelé « le père de la bombe atomique ».

⁵ Le noyau le plus léger est celui de l'atome d'hydrogène, est 1800 fois massif qu'un électron.

Bien que l'approximation de Born-Oppenheimer permette de réduire d'une façon significative le degré de complexité inhérent de l'équation de Schrödinger, l'hamiltonien des termes électroniques restant à résoudre à un problème à plusieurs corps.

Du point de vue historique, la méthode de la simplification Hartree-Fock (HF) ⁶, est la plus ancienne et plus retenue dans de nombreux revue de littérature physique. Cette technique constitue la base de presque toutes les méthodes de la chimie quantique. Pour les solides cette dernière est moins fiable, d'où depuis plusieurs décennies l'énorme succès s'est tourné vers la DFT [56].

Cependant, nous ne traiterons pas dans ce travail la méthode de (HF), et on s'intéresse beaucoup plus par l'une des méthodes modernes, aussi plus puissantes et compte parmi les méthodes les plus exacte dans la physique computationnelle à savoir la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT pour Density Functional Theory en anglais).

II. 4. Théorie de la fonctionnelle de la densité « DFT »

Toutes les approximations précédemment citées sont fondées sur la résolution et la minimisation de la complexité d'une façon significative du problème quantique à n corps. Une autre approche utilisée en physique et chimie quantique, comprend les méthodes utilisant uniquement la densité électronique $\rho_0(\vec{r})$ comme fonction fondamentale plutôt que la fonction d'onde $\Psi_0(\vec{r})$. Ce passage de la fonction d'onde à la densité électronique simplifie le traitement numérique, et la résolution de l'équation de Schrödinger devient un problème à 1 corps au lieu d'un problème à n corps.

La théorie de la fonctionnelle de la densité est devenue au fil des derniers siècles, un outil de simulation théorique très puissant utilisé pour décrire et prédire les propriétés électroniques des systèmes physiques et chimiques [57,58], notamment pour les systèmes constitués de plusieurs corps (n corps).

⁶ La méthode de Hartree-Fock c'est une méthode relative à l'association des idées, entre deux principes fondamentaux, celui de Hartree en 1927 [53,54,55], qui consiste à développer la fonction d'onde de système quantique à plusieurs corps intervenant dans l'équation de Schrödinger, dans laquelle la fonction d'onde polyélectronique est écrite sous la forme de déterminant de Slater composé des fonctions d'ondes monoélectronique (qui respecte l'antisymétrie de la fonction d'onde « principe d'exclusion de Pauli »). Cette méthode itérative est connue sous le nom « méthode du champ auto-cohérent (SCF : Champ de Self-Consistent) ».

L'objectif principale de la DFT est d'utiliser la densité électronique en tant que variable⁷. Cette théorie du fonctionnelle contient beaucoup d'informations [59], et elle est définie comme probabilité de localiser un électron dans un volume élémentaire définie dans l'espace physique r^3 (où $r = x, y, z$).

II. 4. 1. Les théorèmes de Hohenberg et Kohn « HK »

Le formalisme de la DFT a été exprimé pour la première fois par Hohenberg et Kohn en 1964 [60,61] en deux théorèmes. L'intérêt de l'approche de (HK) est de prouver que la densité électronique est une variable dont sa connaissance suffira à déterminer les propriétés du système dans son état fondamental.

❖ Premier théorème

Le premier théorème comporte une conséquence logique et importante de ce que vient démontrer qu'à un état fondamental non dégénéré sous l'application d'un potentiel externe $V_{\text{ext}}(\vec{r})$ dans un système à N électrons en interactions, stipule que toutes les propriétés d'un système moléculaire dans un état électronique soient complètement déterminées par la densité électronique à l'état fondamentale $\rho(\vec{r})$ ⁸. Ainsi, L'hamiltonien d'un système à N électrons déplacé dans un potentiel externe fixe est donné par :

$$H = T_e + V_{e-e} + \sum_{i=1}^{N_e} V_{\text{ext}}(\vec{r}_i) \quad (10)$$

Où

T_e : l'énergie cinétique d'un électron.

V_{e-e} : l'énergie de répulsion entre électrons.

V_{ext} : l'énergie d'interaction avec le potentiel externe.

D'autre part, L'énergie de l'état fondamental peut être définie aussi comme une fonctionnelle de $\rho(\vec{r})$, cette énergie totale peut s'écrire comme suit [65]

⁷ Historiquement, l'origine de la DFT se trouve dans le modèle de structure électronique développé par Llewellyn Thomas [62] et Enrico Fermi en 1928 [63] qui ont exprimé l'énergie en termes de densité en (1928). Ainsi, en 1928 Dirac [64,65] a introduit le terme d'échange prédit par Hartree mais il n'y a aucune prise en compte de la corrélation électronique qui fut finalement prise par Wigner.

⁸ $\rho_0(\vec{r})$ Est une fonction positive dépend seulement des trois coordonnées de l'espace (x, y, z) [66].

$$\begin{cases} E_v(\rho) = T(\rho) + V_{e-e}(\rho) + V_{N-e}(\rho) \\ E_v(\rho) = F_{HK}(\rho) + \int \rho(r) V_{ext}(r) dr \\ F_{HK}(\rho) = T(\rho) + V_{e-e}(\rho) \end{cases} \quad (11)$$

Où, $F_{HK}(\rho)$ est la fonctionnelle de la densité de Hohenberg et Kohn, et elle est indépendante du potentiel externe $V_{ext}(\rho)$. Cette fonctionnelle universelle contient l'énergie cinétique électronique $T(\rho)$, et l'énergie potentielle inter-électrons $V_{e-e}(\rho)$.

❖ Deuxième théorème

Ce second théorème prédit la densité électronique d'un système. Dans celui-ci Hohenberg et Kohn montrent que la densité obéit au principe variationnel analogue à celui proposé par Hartree Fock pour une fonctionnelle de la fonction d'onde. Cependant, cette fois-ci, le principe variationnel est appliqué à une fonctionnelle de la densité électronique. D'un autre côté, la fonctionnelle $E_{tot}(\rho)$ d'un système poly-électroniques et sous l'application d'un potentiel externe $V_{ext}(\rho)$, [60] atteint sa valeur minimale lorsque la densité électronique estimée par les cycles itératifs devient minimale

$$E_{tot}(\rho) = \min E(\rho) \quad (12)$$

$$\begin{cases} \int \rho_{essai}(r) dr = N \\ \text{et } \rho_{essai}(r) \geq 0 \end{cases} \quad (13)$$

Dans ce deuxième théorème, la densité électronique d'essai est supérieure à celle d'état fondamental du système traité

$$E_v(\rho_{essai}) \geq E_{fond}(\rho_{fond}) \quad (14)$$

Avec $E_{fond}(\rho_{fond})$ est l'énergie de l'état fondamentale exacte correspondante à densité électronique exacte [67,68].

Les théorèmes de H-K simplifient le problème quantique d'une façon significative, d'abord, énoncent que l'énergie de l'état fondamentale est une fonctionnelle unique de la densité électronique avec l'existence d'un potentiel externe. Ensuite, le second a utilisé le principe variationnel pour déterminer l'état fondamental. En d'autres mots, le fait de la minimiser donnerait directement la densité à l'état fondamental du système ainsi que son énergie exacte. Cependant, les théorèmes de H-K ne nous renseignent pas comment calculer l'énergie fondamentale à partir de la densité

électronique. A cause de cela, Kohn et Sham ont présenté en 1965 une autre approche pratique pour trouver ρ et déterminer ensuite E_{fond} .

II. 4. 2. Les équations de Kohn et Sham « KS »

La théorie de Kohn et Sham [69] est basée sur l'hypothèse d'un système physique de N électrons indépendant, est considéré comme un système fictif, ayant la même densité électronique de l'état fondamentale qu'un système réel.

Une analogie est illustrée dans la figure 8. Dans cette figure, un système de N-électrons corrélés est remplacé par un système de N-robots artificiel. Kohn et Sham ont considérés un système fictif d'électrons sans-interactions, supposant ainsi que ce système a une énergie identique qu'un système réel et présentent la même densité électronique de l'état fondamental. Dans ce système, la densité électronique non-interactif et le potentiel fictif dans l'approche de KS sont auto-cohérent les uns avec les autres.

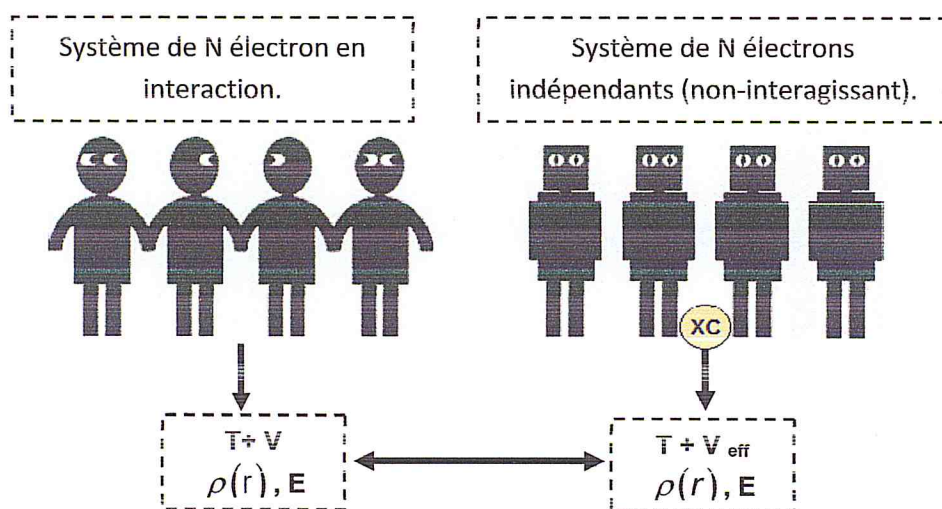


Figure 8. Schéma de comparaison entre un système réel et un système fictif de l'approche de Kohn-Sham [70].

La détermination de l'état fondamentale du système revient alors à résoudre le système d'équation aux valeurs propres pour un système de N-électrons dans un potentiel externe effectif ; ce sont les équations de Kohn et Sham:

$$E_{tot}^{KS} = T[\rho(r)] + E_H[\rho(r)] + E_{ext}[\rho(r)] + E_{xc}[\rho(r)] \quad (15)$$

L'équation (15) constitue de quatre termes :

- Le premier est l'énergie cinétique du système d'électron sans interaction :

$$T = \sum_{i=1}^n \left\langle \phi_i \left| \frac{-\nabla_i^2}{2} \right| \phi_i \right\rangle \quad (16)$$

- Le deuxième désigne le terme de répulsion électron-électron de Hartree :

$$E_H = \iint_{\text{espace}} dr dr' \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} \quad (17)$$

- Le troisième inclut deux termes d'interaction coulombienne des électrons avec les noyaux et des noyaux entre eux :

$$E_{\text{ext}} = - \int_{\text{espace}} dr \rho(r) \sum_{K=1}^N \frac{Z_K}{|r-R_K|} + \sum_{K=1}^N \sum_{J=1}^N \frac{Z_K Z_J}{|R_K - R_J|} \quad (18)$$

- Et le quatrième décrit le terme d'échange-corrélation $E_{xc}[\rho(r)]$.

Ainsi, le système d'équation aux valeurs propres est donné par

$$\left[\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} + \underbrace{V_H(r) + V_{\text{ext}}(r) + V_{xc}(r)} \right] \psi_i(r) = \epsilon_i \psi_i(r) \quad (19)$$

Ces trois termes représentent le potentiel effectif $V_{\text{eff}}(r)$

Où

- $V_H(r)$ est le potentiel de répulsion électron-électron de Hartree.

$$V_H(r) = \frac{\delta E_H}{\delta \rho(r)} \quad (20)$$

- $V_{\text{ext}}(r)$ est le potentiel externe qui est donné par :

$$V_{\text{ext}}(r) = \frac{\delta E_{\text{ext}}}{\delta \rho(r)} = \sum_{K=1}^N \frac{-Z_K}{|r-R_K|} \quad (21)$$

- Le potentiel d'échange-corrélation est $V_{xc}(r)$

$$V_{xc}(r) = \frac{\delta E_{xc}}{\delta \rho(r)} \quad (22)$$

- La densité d'état fondamental décrite sous forme d'une sommation des densités d'électrons indépendants est donnée par :

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(r)|^2 \quad (23)$$

Dans l'approche originelle de Kohn et Sham, l'énergie d'échange est définie comme la somme des contributions d'échange et de corrélation [71]

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

II. 4. 3. Résolution des équations de Kohn et Sham « KS »

Kohn et Sham ont rendu possible les applications de la DFT [71] en physique et chimie quantique grâce à leur formalisme qui introduit la fonctionnelle d'échange et de corrélation. Une méthode pratique pour résoudre ces problèmes d'équation de KS est d'estimer d'abord la densité électronique $\rho(r)$, après le calcul de potentiel effectif $V_{\text{eff}}(r)$, et ensuite la résolution d'équation différentielle pour ψ_i . A partir de là, on calcule la nouvelle densité électronique définie par l'équation (23) et recommence encore et ainsi de suite, dont chaque fois une nouvelle densité. Ce procédé se répète à n-fois de telle façon que ces séries convergeront vers une densité finale ρ_n . Le nom technique de cette procédure est dit « auto-cohérent » comme le montre la figure 9.

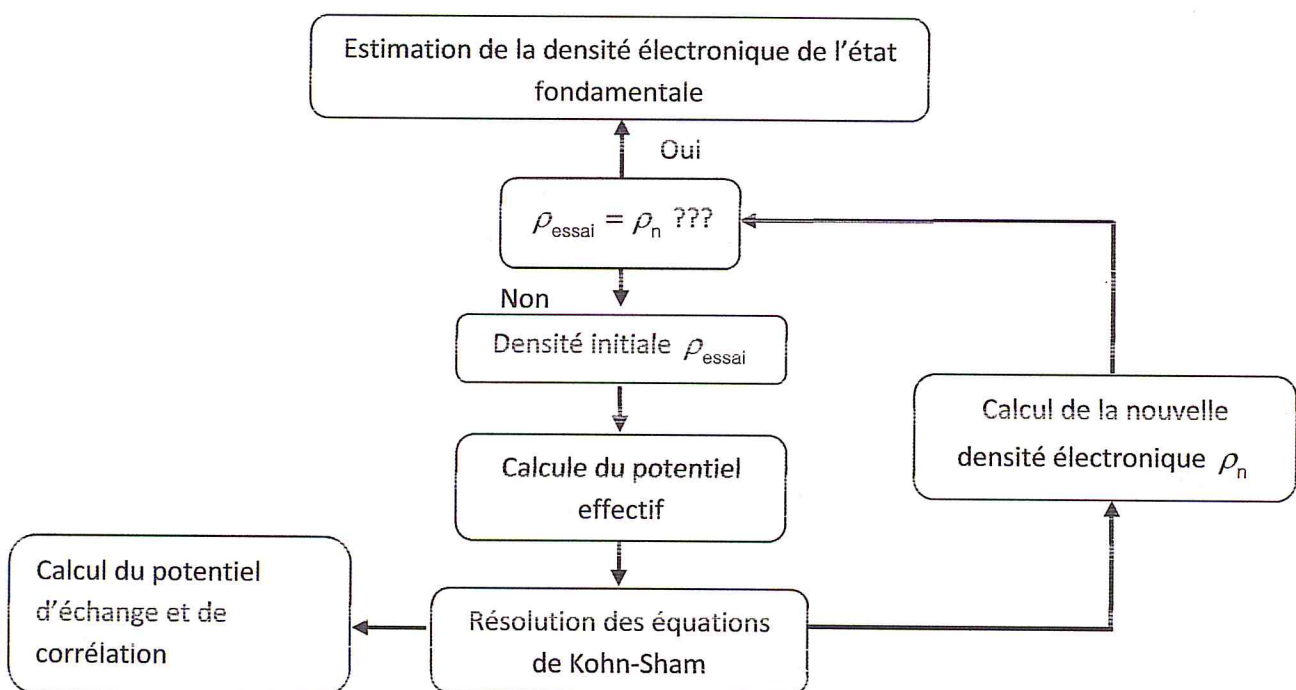


Figure 9. Schéma itérative de la procédure auto-cohérente destinée à résoudre les équations de Kohn-Sham [72].

Cette approche de Kohn-Sham a réduit le problème de N équations en simples équations d'électrons indépendant (équation (15)), dont toute la difficulté réside désormais dans l'évolution de l'énergie d'échange et de corrélation $E[\rho(r)]$. Jusqu'ici le défaut majeur est à résoudre l'équation de Kohn et Sham [60] et dans le fait qu'on ne connaît pas le potentiel d'échange-corrélation $V_{xc}(r)$. Pour cela il est donc nécessaire d'en faire des approximations pour prédire cette fonctionnelles.

ii. 4. 3. a. Approximation de densité locale (LDA)

Le terme d'échange et de corrélation pose un obstacle pour la résolution d'équation de (KS). De nombreux systèmes ont été développés pour obtenir des formes approximatives pour la fonctionnelle de l'énergie d'échange et de corrélation. Historiquement, la première approximation de la fonctionnelle d'échange-corrélation développée à ce stade est l'approximation de la densité locale (LDA pour Local Density Approximation). Elle a été proposée par Kohn et Sham dans la même publication en 1965. La première mise en œuvre de la méthode KS fait l'hypothèse que le potentiel d'échange-corrélation est une fonctionnelle de la densité locale⁹. Les premières candidats sont issues de l'analyse du gaz homogène d'électrons, où il a utilisés pour trouver une forme pour la fonctionnelle d'échange-corrélation, qui sert a remplacé le potentiel d'échange-corrélation en chaque point de l'espace par celui d'un gaz homogène d'électron de densité $\rho(r)$, pour lequel les effets d'échange et de corrélation sont locaux [73]. La forme de la fonctionnelle d'échange-corrélation pour l'approximation LDA est comme suit:

$$E_{xc}^{LDA} = E_x^{LDA} + E_c^{LDA} = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}[\rho(r)] dr \quad (25)$$

Et

$$\varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(r)] = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \rho(r) \right)^{1/3} \quad (26)$$

Où, ε_{xc} est le terme d'échange-corrélation de l'énergie totale [74].

⁹ D'une façon générale le terme d'échange-corrélation E_{xc} n'est pas une fonctionnelle de la densité. Cependant, dans la LDA le terme E_{xc} devient une fonctionnelle de la densité, puisqu'elle correspond à la même densité $\rho(r)$ en chaque point de l'espace (partout le système).

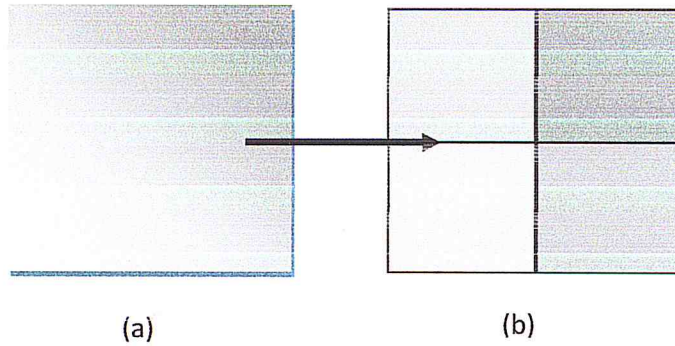


Figure 10. Schéma représentatif de l'approximation LDA en 2D, qu'il montre la distribution de la densité réelle (a) est approximée en 4 éléments locaux de densité électronique homogène représentés dans (b) [75].

La méthode de KS a deux approches : la version de la densité locale (LDA) et la version LSDA « Local Spin Density Approximation ». Cette dernière approximation est essentiellement identique à la LDA, mais elle tient en compte en plus les effets de la polarisation de spin

$$E_{xc}^{LDA}[\rho^+, \rho^-] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}[\rho^+(r), \rho^-(r)] dr \quad (27)$$

Où, la densité électronique se divise en deux populations $\rho^+(r)$ et $\rho^-(r)$

Les deux termes représentent respectivement, les densités d'électrons de spin haut (up) et bas (down) [76]. L'énergie d'échange-corrélation dépend que de la densité de spin ainsi que de la densité électronique totale [77]. L'approximation LSDA a été utilisée dans les études de simulation à base de la DFT des structures magnétiques des métaux et alliages. En effet, la LDA a été utilisée pour des calculs en physique de l'état solide, où elle peut donner des résultats d'une qualité acceptable. De ce dernier, des raffinements se pose à la LDA ont été nécessaire pour élargir le domaine d'application de la DFT, de là, d'autres fonctionnelles ont intervenue pour aboutir à des résultats satisfaisants.

II. 4. 3. b. Approximation du gradient généralisé (GGA)

Dans le but d'augmenter la performance de l'énergie d'échange et de corrélation, ils ont introduit une indépendance du gradient de la densité électronique. Cette dernière a été modélisé pour un système moléculaire et il est bien connu que la densité est réparti d'une façon inhomogène, et peut se révèle les conséquences et les besoins d'introduire ces effets dans la fonctionnelle d'échange-corrélation. Une autre approximation plus intéressante que la LDA est l'approximation du gradient

généralisé (pour Gradient Generalized Approximation en Anglais) [78]. Dans son formalisme, la GGA prend en compte non seulement de la densité électronique, mais aussi de son gradient afin de prendre en considération les densités inhomogènes et locale dans son traitement de l'énergie d'échange-corrélation. Cette approximation est décrite dans l'article fondateur de Kohn et Sham 1965 [79].

Le principe de base de la GGA sert à améliorer les résultats avec l'hypothèse du gradient de la densité électronique $\nabla\rho(r)$ dans l'expression de l'énergie d'échange et de corrélation. De manière générale l'énergie totale d'échange-corrélation est définie dans la GGA par la relation suivante

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(r)] = \int \epsilon_{xc}[\rho(r)]\rho(r) dr + \int \epsilon_{xc}^2 |\nabla\rho(r)|^2 dr + \dots \quad (28)$$

L'approximation GGA a prouvé son efficacité pour des résultats satisfaisants dans divers domaines par rapport à la LDA. Ainsi la GGA se distingue en plusieurs versions de fonctionnelle d'échange-corrélation, comme la fonctionnelle RPBE [80], de Wu-Cohen (WC) [81], PBE_α [82] et PBEsol [83].

Deux autres fonctionnelles couramment utilisées dans les calculs des solides sont la GGA par Perdew et Wang (PW91) [84] et par Perdew, Burke et Ernzerhof (PBE) proposée en 1996 [85].

II. 4. 3. c. Approximation du gradient généralisé par Engel et Vosko (EV-GGA)

L'un des membres existants de la GGA, celle de Engel et Vosko (1993) [86]. Engel et Vosko ont eu l'idée de définir un nouveau procédé afin de mieux reproduire l'énergie d'échange E_x et le potentiel d'échange V_x [87]. Dans l'approximation EV-GGA, une correction a été apportée dans l'hypothèse décrite par les deux méthodes standards à savoir la LDA et GGA dans le but de mieux estimer la valeur du gap énergétique. Cependant, il faut bien noter que cette approximation ne mène pas toujours à de meilleurs résultats que les deux standards, LDA et GGA, mais de valeurs améliorées ont été notées avec l'utilisation de cette approximation, la EV-GGA.

II. 4. 3. d. Approximation du Becke-Johnson modifié par Tran et Blaha (TB-mBJ)

Un des problèmes majeurs dans les approximations mentionnées précédemment (LDA, GGA et EV-GGA), est la sous-estimation du gap énergétique pour presque tous les éléments semi-conducteurs. Pour pallier à ce problème, des améliorations ont été proposées récemment, afin d'aboutir à une meilleure description de la hauteur de bande interdite des solides cristallins.

Une nouvelle version du potentiel d'échange, a été proposée pour la première fois par Becke et Johnson [88], et récemment utilisée par Tran et Blaha dans la description du terme XC [89]. La procédure de Tran et Blaha basée sur le potentiel de Becke-Johnson modifié (mBJ pour modified Becke and Johnson), consiste à reproduire une forme exacte du potentiel d'échange-corrélation par l'utilisation de la méthode d'optimisation du potentiel effectif (OEP pour Optimized Effective Potential) pour les atomes [90].

L'approximation TB-mBJ a été implémentée dans la dernière version du code ab initio Wien2k [91] basé sur la méthode du potentiel complet des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW).

II. 5. Méthode de calcul de structure électronique

La DFT est une méthode intéressante utilisée pour le traitement du problème à plusieurs corps. Cependant, la résolution du système d'équation de Kohn et Sham nécessite de faire un choix convenable d'une base de fonction d'onde [92,93]. Pour résoudre le problème de Schrödinger, il existe notamment toute une série de codes de calcul commerciaux et libre d'accès, qui diffèrent selon la forme utilisée du potentiel et les fonctions d'ondes et les orbitales de Kohn et Sham. À l'heure actuelle, les praticiens de la DFT sont divisés en deux communautés presque disjointes; L'une employant des pseudopotentiels et des ensembles de base relativement simples (en particulier les ondes planes) et l'autre utilisant des méthodes avec des ensembles de base complexes mais efficaces, tels que l'onde planes augmentées linéarisées (LAPW), les orbitales linéaires muffin-Tin (LMTO) et ses méthodes connexes. Dans ce qui suit, nous abordons qu'une seule base de représentation des orbitales de Kohn et Sham à savoir la FP-LAPW¹⁰ implémentée

¹⁰ FP-LAPW : Full-Potential Linearized Augmented Plane Wave.

dans le code de calcul WIEN2K, car c'est elle qu'on va l'utiliser pour prédire les propriétés fondamentales de nos matériaux sélectionnés.

ii. 5. 1. Méthodes des ondes planes Augmentées Linéarisées avec le potentiel complet (FP-LAPW)

La majeure partie des propriétés physiques et chimiques d'un atome sont dues aux recouvrements des fonctions d'onde des électrons les moins localisées. Cette méthode du potentiel complet consiste à considérer que les électrons de valence sont en interaction avec un potentiel crée par le noyau et les électrons du cœur. Néanmoins, cette méthode théorique implémentée dans le code wien2k, se trouve à l'origine des travaux de Slater [94].

Pour décrire un système cristallin, le physicien américain Slater, dans son article « Wave Functions in a Periodic Potential », publié en 1973, a stipulé que la solution du système d'équation de Schrödinger, pour un potentiel constant (complet) est une onde plane, au contraire d'un potentiel sphérique, qui est une fonction radiale. Partant de ce fait, il a introduit l'approximation de Muffin-tin pour décrire le potentiel cristallin, qui s'écrit sous la forme suivante :

$$V(r) = \begin{cases} \sum_{ml} V_{lm}(r) Y_{lm}(r) & \text{à l'intérieur de la sphère, } r \in S \\ \sum_k V_k e^{ikr} & \text{à l'extérieur de la sphère, } r \in I \end{cases} \quad (29)$$

Où V_{lm} et V_k représentent les coefficients d'expansion, r est la position en coordonnées polaire à l'intérieur de la sphère, et k est le vecteur d'espace réciproque [95].

La méthode FP-LAPW a pris comme hypothèse, que l'espace est subdivisé en deux différentes régions [96] comme illustré dans la figure 11 et 12.

- ✓ La première région apparée au près du noyau, décrit le potentiel et la fonction d'onde similaires à ceux d'un atome isolé, et d'une façon plus claire, le potentiel atomique et la fonction d'onde sont fortement variable. Cette région a une forme sphérique de rayon RS et d'un potentiel qui possède la symétrie sphérique.

- ✓ Et la seconde région est l'espace qui entoure les sphères non-chevauchantes, dite « zone interstitielle ». Cette zone décrit une fonction d'onde plane et un potentiel constant.

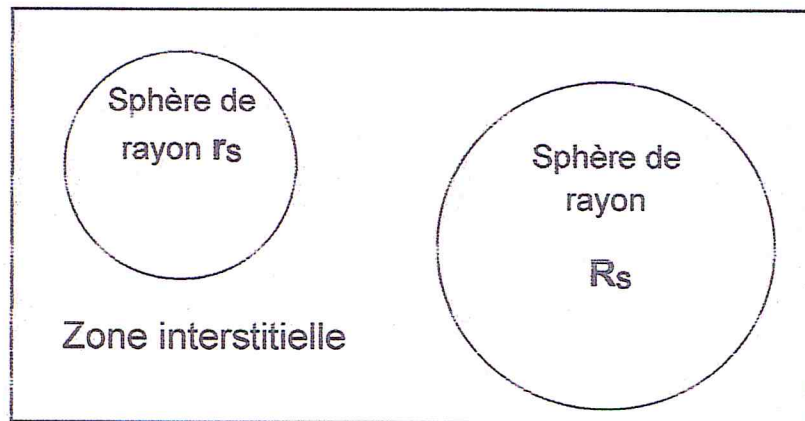


Figure 11. Schéma représentatif de la répartition de la cellule unitaire en sphère atomique et en zone interstitielle.

L'approximation développée par Slater, conduit à la séparation des deux fonctions d'ondes (radiale et planes), qui va être un problème en deux variables.

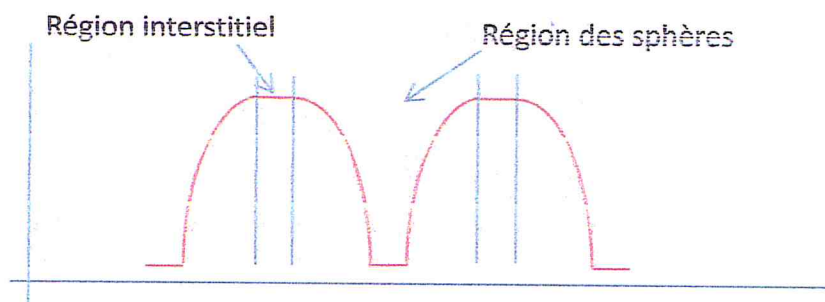


Figure 13. La fonction d'onde et le potentiel dans un cristal.

Dans le but de réduire les difficultés de ce problème, plusieurs modifications ont été introduites dans la méthode APW. On cite le travail d'O. Kroh. Anderson [97], dont acte sur la combinaison linéaire des fonctions d'ondes planes et radiales.

De là, Anderson a fourni une méthode de structure de bande plus précise et facilite la résolution du problème prépondérant, cette méthode est connue sous le nom « méthode des ondes planes augmentées linéarisées ».

II. 6. Conclusion

Les méthodes *ab initio* permettent de décrire le comportement énergétique des matériaux à partir des premiers principes. Dans ce chapitre nous avons présenté les fondements théoriques de la méthode computationnelle utilisée pour explorer les propriétés de l'état fondamental de nos alliages quaternaires chalcogénures. L'étude théorique servait avant tout un point de départ à ce genre d'investigation. Il nous a alors paru nécessaire de comprendre les techniques usuelles à la résolution de l'équation de la mécanique quantique pour le solide. Comme nous l'avons vu, la DFT se résume sur une reformulation du problème quantique à N corps en un problème portant uniquement sur la densité électronique. Le chapitre qui suit se consacre à l'étude des propriétés fondamentales par la méthode DFT, des alliages quaternaires chalcogénures.

Chapitre III

Etude des propriétés structurales, électroniques et optiques des composés chalcogénures CZTS et CZTSe.

Chapitre III

Etude des propriétés structurales, électroniques et optiques des composés chalcogénures CZTS et CZTSe.

Dans ce chapitre, nous appliquons une méthode ab-initio¹¹ pour étudier les propriétés structurales, électroniques et optiques des matériaux chalcogénures $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) et $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ (CZTSe). La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) implémentée dans le code de calcul WIEN2K se considère parmi les méthodes les plus puissantes utilisées pour prédire les propriétés physiques des matériaux. Dans ce chapitre, nous présentons en détails différentes propriétés calculées avec ce code de calcul. Dans un premier temps, nous commençons par l'optimisation géométrique, en passant par le gap d'énergie, la structure de bande électronique, et les densités d'état et nous terminons avec les propriétés optiques en calculant la fonction diélectrique complexe, le coefficient d'absorption, l'indice de réfraction, la réflectivité et le coefficient d'extinction.

III. 1. Aperçu sur la méthode de calcul utilisée

Comme discuté dans le deuxième chapitre, les méthodes de calcul ab-initio se distinguent sur deux approches; HF et DFT. Dans ce chapitre nous étudions à l'aide de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) les propriétés fondamentales des matériaux quaternaires CZTS et CZTSe qui se cristallisent en deux types de structures ; kesterite et stannite. Par le biais du code de calcul WIEN2K, nous allons utiliser quatre types d'approximations:

- L'approximation de la densité locale (LDA).
- L'approximation du gradient généralisé (GGAPBEsol)
- L'approximation du gradient généralisé d'Engel et Vosko (EV-GGA).
- L'approximation développée récemment par Tran et Blaha dans la forme TB-mBJ.

Le principe de base de la méthode FP-LAPW réside dans son traitement auto-cohérent de plusieurs sous programmes, par des cycles itératif qui se répètent jusqu'à la convergence [98]. Les programmes sont :

¹¹ La méthode ab-initio traduit en latin signifie «Eng : first principles », cette méthode est basée sur la mécanique quantique, qu'il dérive directement du principe théorique d'Hrtrée Fock (HF), la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

- **NN** c'est une option supplémentaire de vérification du fichier struct (case.struct), qu'il est en parallèle aide à déterminer les rayons de la sphère atomique, par la détermination des distances interatomiques entre les plus proches voisins (NN-dist).
- **SGROUP**, sert à déterminer le groupe d'espace de la structure étudiée dans le fichier struct (case.struct).
- **SYMMETRY**, génère les opérations de symétrie du groupe spatial, détermine le groupe ponctuel des sites atomiques individuels, et génère aussi le paramètre d'expansion LM pour les harmoniques du réseau, et les matrices de rotations locaux.
- **LSTART**, il contribue à la production des densités atomiques libres et détermine la méthode de traitement des diverses orbitales dans le calcul de la structure de bande.
- **KGEN**, génère un maillage de l'ensemble des points K dans la zone irréductible de Brillouin (IZB).
- **DSTART**, sert à produire une densité de départ pour le cycle SCF, par une superposition des densités atomiques générées dans LSTART.
- **LAPW0**, génère un potentiel issu de la densité.
- **LAPW1**, un sous-programme pour calculer les bandes de valences, les vecteurs et valeurs propres.
- **LAPW2**, calcul les densités de valence à partir des vecteurs propres.
- **LCORE**, détermine les états du cœur et les densités.
- **MIXER**, sert à mixer entre les densités d'entrées (input) et de sorties (output).

L'exécution d'un système dans le code WIEN2K nécessite d'abord le fichier struct « case-struct » comme un fichier d'entrée. Ce fichier constitue par des caractères essentiels décrivant la géométrie du système étudié, tel que les paramètres de mailles et les angles, le type de réseaux, le nombre d'atome équivalent. La figure 13 illustre un exemple du fichier struct qui décrit les divers paramètres d'un matériau étudié.

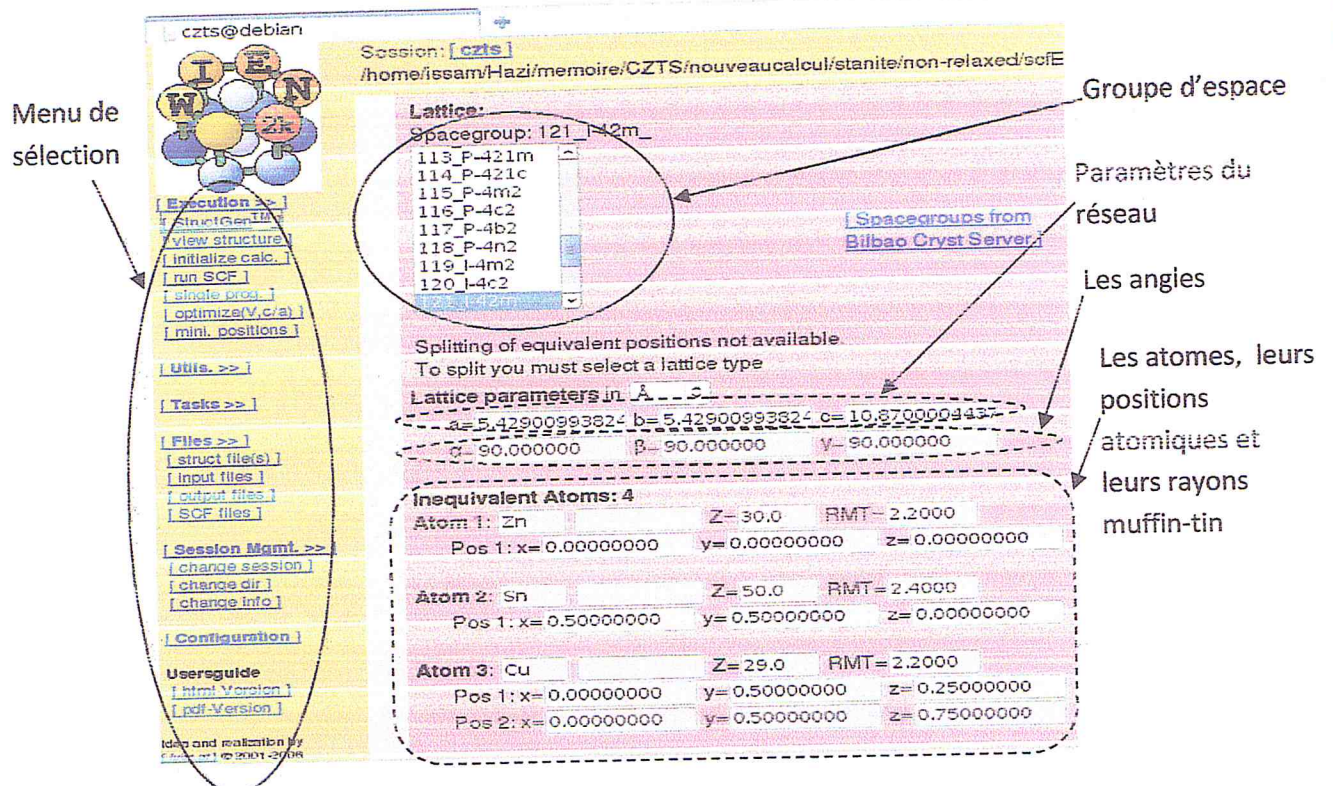


Figure 13. Un exemple du fichier d'entrer du code de calcul WIEN2K.

III. 2. Propriétés fondamentales des matériaux chalcogénures

III. 2. 1. Structure cristalline

Comme nous avons déjà mentionné dans la section chapitre 1, le $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ et $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ sont des composés quaternaires appartient aux groupes I₂-II-IV-VI₄ du tableau périodique des éléments chimiques.

Ce sont des matériaux quaternaires avec des structures similaires à celle du composé chalcopyrite CuInS_2 de groupe d'espace I-42d. Cependant, l'atome d'In est remplacé par deux atomes, d'un côté par Zn et d'un autre coté par Sn. Et, en respectant la symétrie des deux réseaux zinc blende, au moins deux structures qu'en peuvent résulter de ces matériaux dérivés, l'une de type kesterite (ks) avec un groupe d'espace I-4, et l'autre de type stannite (st) avec groupe d'espace I-42m (voir figure 15). La seule différence entre ces deux structures ce n'est que dans la position des deux atomes du zinc et du cuivre, tandis que le placement des autres atomes

demeurera inchangé [99,100]. Le tableau 6 regroupe les différentes positions atomiques du matériau CZTS dans les deux types de structures stannite et kesterite.

Tableau 6. Les positions atomiques d'un matériau CZTS/CZTSe dans les deux types de structure stannite et kesterite.

	Numéro atomique	Kesterite	Stannite
CZTS / CZTSe	Cu=29	$(0,0,0); \left(0, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}\right)$	$\left(0, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}\right)$
	Sn=50	$\left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0\right)$	$\left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0\right)$
	Zn=30	$\left(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{4}\right)$	$(0,0,0)$
	S=16 Se= 34	$\left(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{8}\right)$	$\left(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{8}\right)$

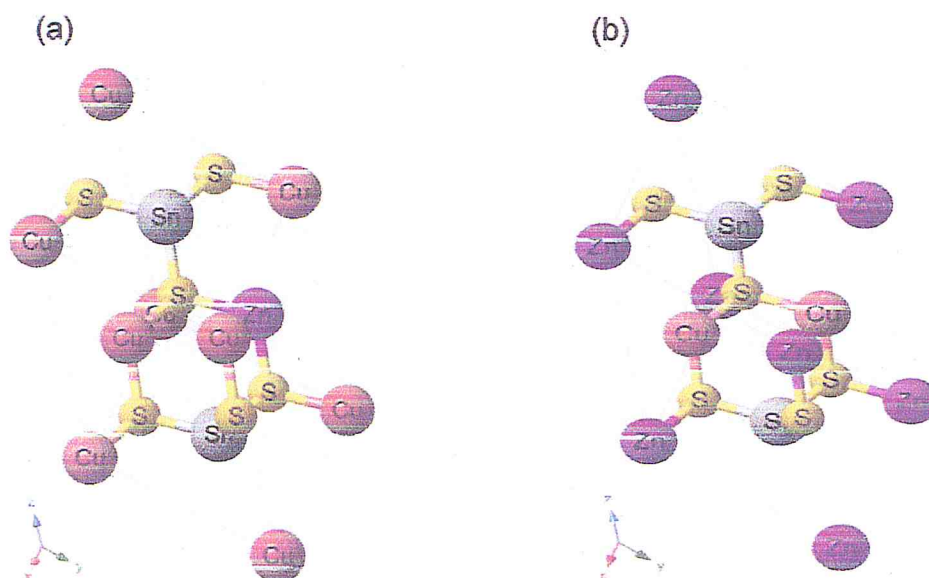


Figure 14. Structure cristalline de la cellule unitaire de (a) kesterite $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ et (b) stannite $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$.

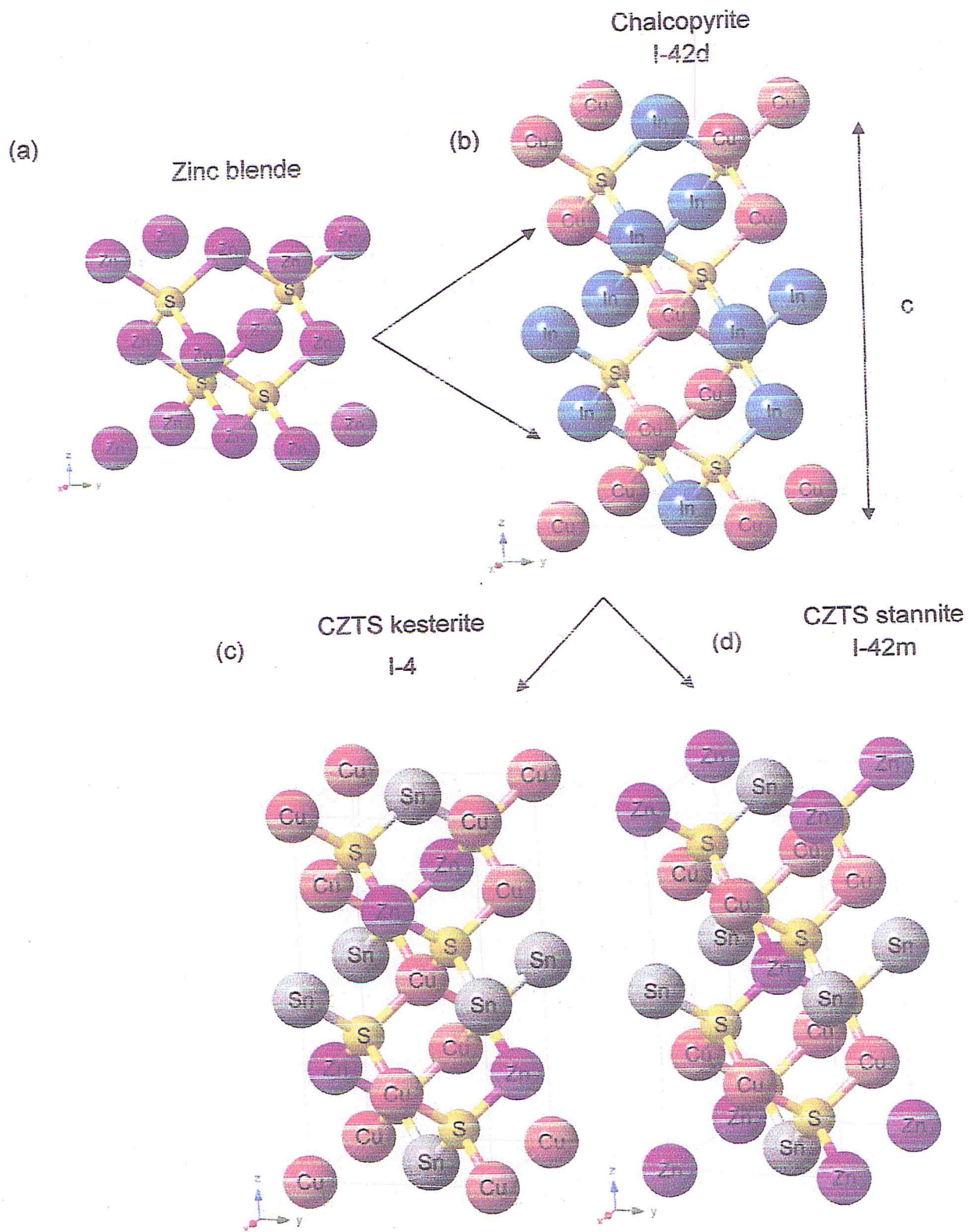


Figure 15. Structure cristalline de (a) zinc blende de ZnS, (b) chalcopyrite CuInS_2 , (c) kesterite $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ et (d) stannite $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$.

III. 2. 2. Test de convergence

Avant de se lancer dans des calculs qui prennent des longues durées, il est préférable de commencer d'abord par l'optimisation des paramètres d'entrée dans le code WIEN2K. Le test de convergence consiste à lancer plusieurs calculs afin de déterminer les valeurs optimisées des paramètres $R_{mt}K_{max}$ et K_{points} . Le paramètre $R_{mt}K_{max}$ s'écrit sous forme du produit entre le rayon muffin tin qui illustre le rayon de la sphère atomique dans la cellule unitaire R_{mt} et le vecteur K_{max} ($R_{mt} \times K_{max}$, noté $R_{mt}K_{max}$). Dans un premier temps, nous fixons une valeur pour $R_{mt}K_{max}$ et nous calculons l'énergie minimale correspondante à chaque valeur de K_{points} . La valeur optimisée de K_{points} sera fixée à son tour pour déterminer la valeur exacte du paramètre $R_{mt}K_{max}$ qui conduit à la convergence de l'énergie minimale. Nous présentons à titre d'exemple dans la figure 16 l'énergie totale du matériau CZTS en fonction du nombre de K_{points} et de $R_{mt}K_{max}$ dans la première zone de Brillouin, afin d'exprimer la stabilité de l'énergie en fonction de K_{points} figure 16. (a) et $R_{mt}K_{max}$ figure 17. (b). Il apparaît clairement dans ce test que l'énergie devient minimale et converge vers des valeurs maximales de K_{points} et de $R_{mt}K_{max}$. C'est pourquoi, nous utiliserons un maillage de $K_{points} = 1200$ et une valeur de $R_{mt}K_{max} = 9$, dans nos calculs des paramètres optimisés et l'exécution des cycles SCF.

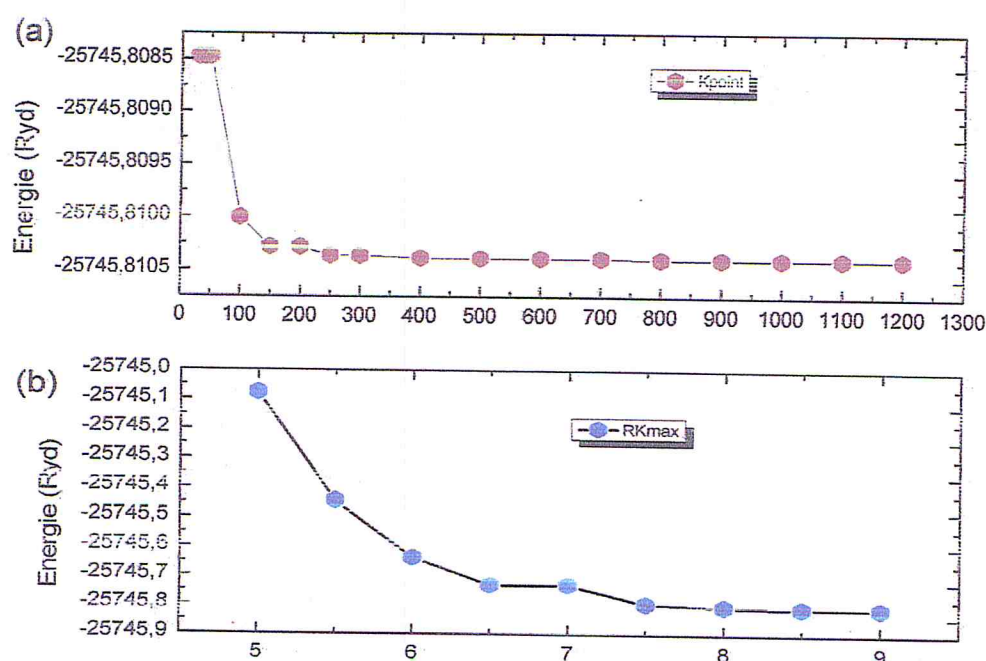


Figure 16. Variation d'énergie totale en fonction du paramètre K_{points} (a) et $R_{mt}K_{max}$ (b).

III. 2. 3. Relaxation structurale

Dans le but de déduire l'influence du phénomène de la relaxation dans l'étude des propriétés structurale, électronique et optique, on va introduire ce phénomène important au système d'exécution. Le mécanisme de relaxation se produit par l'acte des forces sur les atomes internes du réseau cristallin (le soufre S pour matériau CZTS et Se pour CZTSe, dans notre cas). Au cours de la relaxation tous les atomes internes dans les composés quaternaires sont autorisés à se détendre de leurs positions de réseau initial à des valeurs raisonnables.

La relaxation des paramètres interne se fait grâce à une commande qui fait partie des normes du code WIEN2K, il s'agit de la commande « *min_lapw* ».

Nous présentons dans les figures 17 et 18 les structures conventionnelles non-relaxées et relaxées, pour chacun de nos matériaux étudiés.

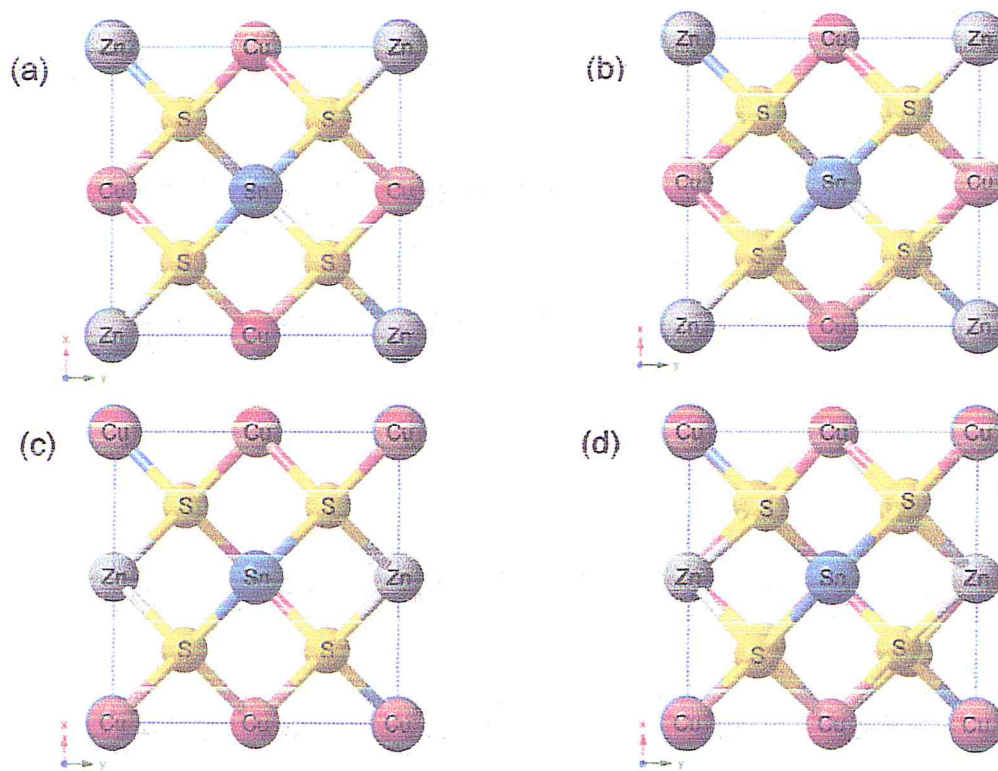


Figure 17. Représentation graphique pour, (a) la structure non-relaxée du CZTS-st, (b) la structure relaxée du CZTS-st, (c) la structure non-relaxée du CZTS-ks, et (d) la structure relaxée du CZTS-ks.

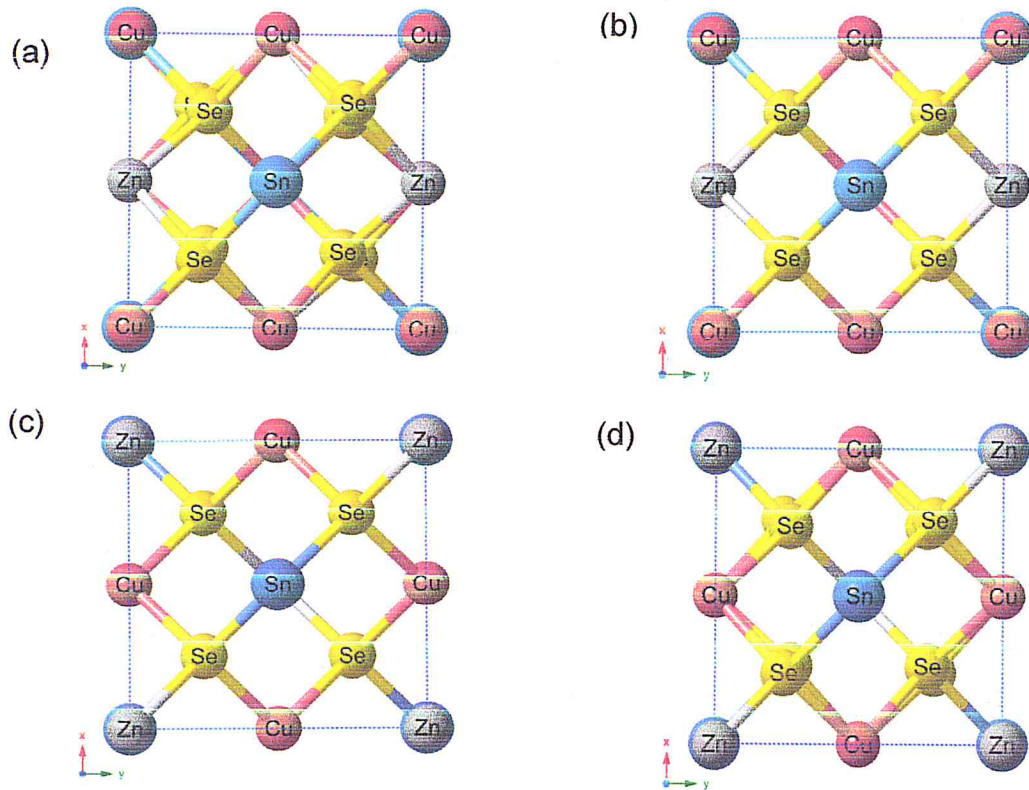


Figure 18. Représentation graphique pour, (a) la structure non-relaxée du CZTSe-ks, (b) la structure relaxée du CZTSe-ks, (c) la structure non-relaxée du CZTSe-st, et (d) la structure relaxée du CZTSe-st.

Et pour mieux voir l'effet du phénomène de la relaxation sur les angles entre eux, nous présentons ainsi sur la figure 19, des représentations graphiques des liaisons entre cation-anion-cation dans un tétraèdre. Un petit changement dans les angles s'est noté entre les structures non-relaxées et relaxées. Comme le cas du l'angle $\text{Cu}_1\text{-S-Zn}$ de la structure CZTS-ks avant la relaxation est de valeur 109.471° , alors qu'après avoir détendu la structure, sa valeur change à 111.424° .

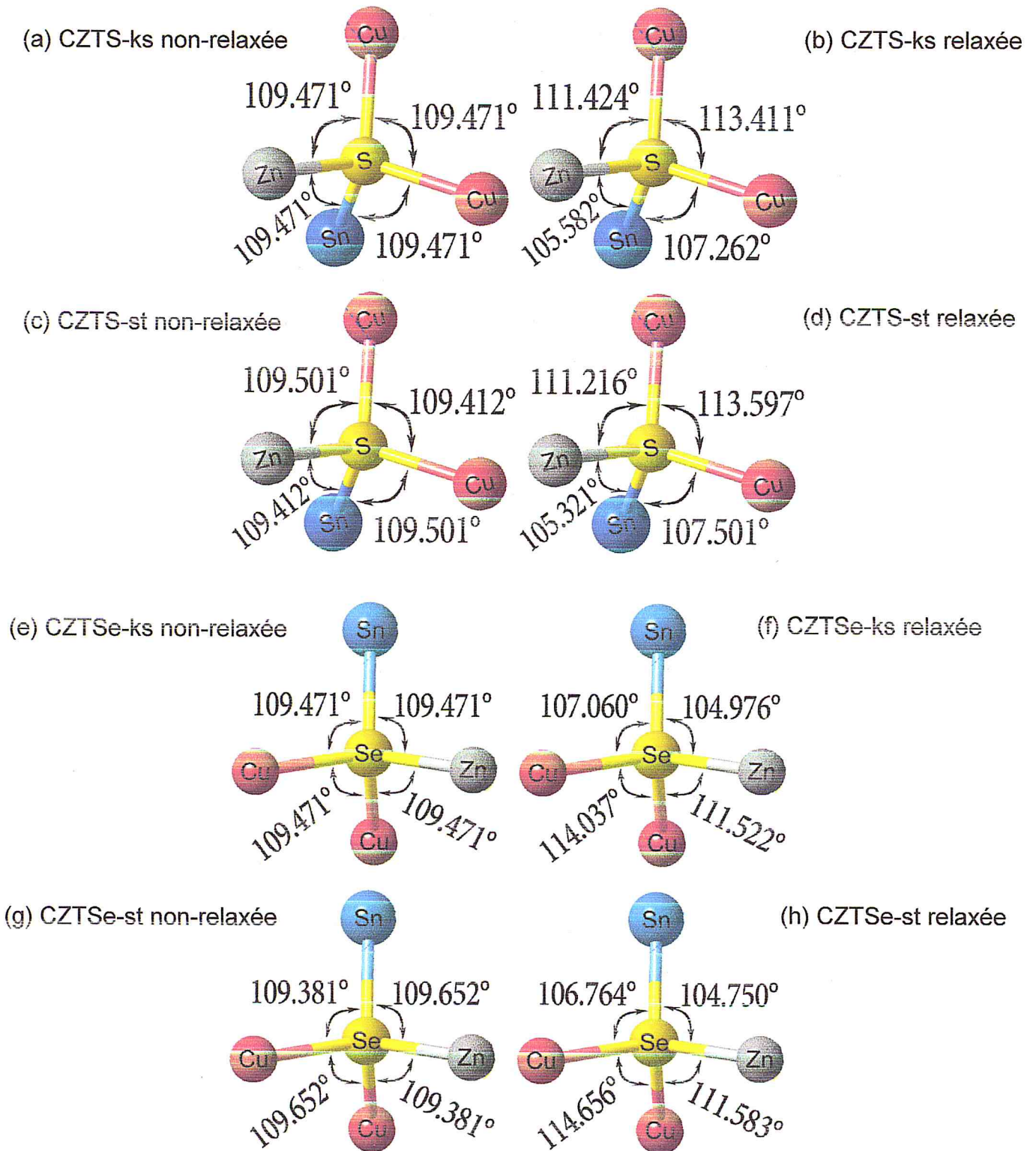


Figure 19. Les angles de liaison cation-anion-cation dans le site tétraédrique de CZTS-ks-st et CZTSe-ks-st par comparaison entre une structure relaxée et non-relaxée.

Dans le tableau 7 et 8, on montre les déplacements interatomiques, pour ces deux matériaux CZTS-ks et CZTSe-st à titre d'exemple, afin de constater la différence entre une structure avec relaxation et sans relaxation.

Tableau 7. Déplacement des atomes suivants x, y et z pour le matériau CZTS-kesterite.

Atome	Nom	Z	Δx	Δy	Δz
1	Cu	29	0.00000	0.00000	0.00000
2	Cu	29	0.50000	0.00000	0.00000
3	Sn	50	0.50000	0.00000	0.00000
4	Sn	50	0.00000	0.00000	0.00000
5	Cu	29	0.00000	0.00000	0.00000
6	Cu	29	0.50000	0.00000	0.00000
7	Zn	30	0.50000	0.00000	0.00000
8	Zn	30	0.00000	0.00000	0.00000
9	S	16	0.01797	0.00904	-0.00472
10	S	16	0.01797	0.00904	-0.00473
11	S	16	0.00904	-0.01796	0.00473
12	S	16	0.00904	-0.01796	0.00473
13	S	16	-0.01796	-0.00903	-0.00472
14	S	16	-0.01796	-0.00903	-0.00472
15	S	16	-0.00903	0.01797	0.00473
16	S	16	-0.00903	0.01797	0.00473

Tableau 8. Déplacement des atomes suivants x, y et z pour le matériau CZTSe-stannite.

Atome	Nom	Z	Δx	Δy	Δz
1	Zn	29	0.00000	0.00000	0.00000
2	Zn	29	0.00000	0.00000	0.00000
3	Sn	50	0.00000	0.00000	0.00000
4	Sn	50	0.00000	0.00000	0.00000
5	Cu	29	0.00000	0.00000	0.00000
6	Cu	29	0.00000	0.00000	0.00000
7	Cu	30	0.00000	0.00000	0.00000
8	Cu	30	0.00000	0.00000	0.00000
9	Se	34	0.01138	0.01138	-0.01153
10	Se	34	0.01138	0.01138	-0.01153
11	Se	34	-0.01137	0.01138	0.01154
12	Se	34	-0.01137	0.01138	0.01154
13	Se	34	0.01137	-0.01137	0.01154
14	Se	34	0.01138	-0.01137	0.01154
15	Se	34	-0.01137	-0.01137	-0.01153
16	Se	34	0.00000	0.00000	0.00000

III. 2. 4 Optimisation structurale

Pour déterminer les propriétés de l'état fondamental de la structure cristalline de CZTS et de CZTSe, il est nécessaire de procéder à l'optimisation de la structure du

système étudié. Pour cela, la procédure utilisée consiste à effectuer un calcul à l'aide de la méthode des ondes planes linéarisées FP-LAPW. Pour optimiser la géométrie de ces structures on utilise la procédure suivante ; Tout d'abord on choisit une série de volumes, puis pour chacun de ces valeurs volumiques on fait le calcul de l'énergie minimale à l'aide de deux approximations la LDA et la GGA-PBEsol. Dans chaque calcul, le volume est optimisé par la minimisation des énergies des volumes choisis, jusqu'à atteindre l'équilibre du système; $E(v)=\min E(V, c/a, u)$.

En outre, d'après les tableaux 7 et 8, nous pouvons constater que les deux structures kesterite et stannite sont faiblement relaxés dans les atomes internes de chaque matériau l'atome du soufre pour CZTS-ks et le sélénium pour le CZTSe-st

Les courbes obtenues de chaque cas représentant l'énergie en fonction de volume. Ces courbe est approximée par une fonction polynomiale, autrement dit équation d'état de Murnaghan (EOS)¹² [101]. À partir de l'EOS, nous obtenons plusieurs informations telle que le volume optimisé (V), le paramètre de maille (a), le coefficient de rigidité (B_0) et sa première dérivée (B_0'). Ici V_0 représente le volume initial de la maille.

$$E(V) = E_0 + \frac{B_0 V}{B_0'} \left(\frac{(V_0/V)^{B_0'}}{B_0' - 1} + 1 \right) - \frac{B_0 V_0}{B_0' - 1} \quad (1)$$

A titre d'illustration, on présente dans la figure 20 et 21 le calcul d'énergie totale en fonction du volume pour les deux matériaux CZTS et CZTSe de type kesterite et stannite respectivement.

¹²L'équation d'état de Murnaghan qui porte son nom à Francis D. Murnaghan [102], qu'il a proposés en 1944. L'EOS est utilisée pour interpoler, obtenir la structure d'équilibre et se différencient entre des données théoriques et expérimentales sur l'équation d'état EOS d'un solide.

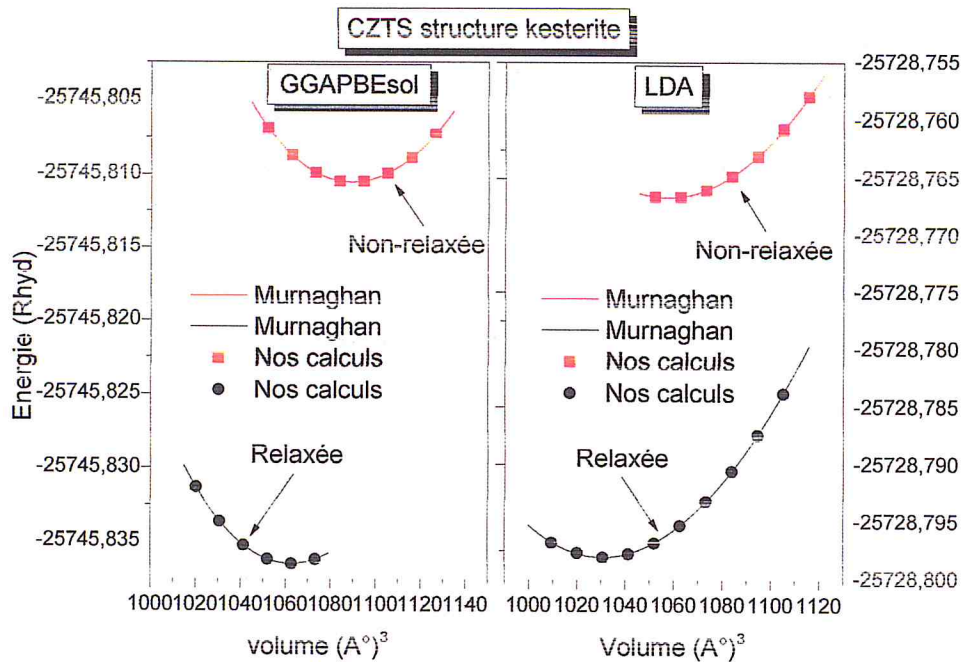


Figure 20. Calcul de l'énergie totale en fonction du volume pour le CZTS, structure kesterite relaxée et non-relaxée, par les deux approches ; LDA et la GGA.

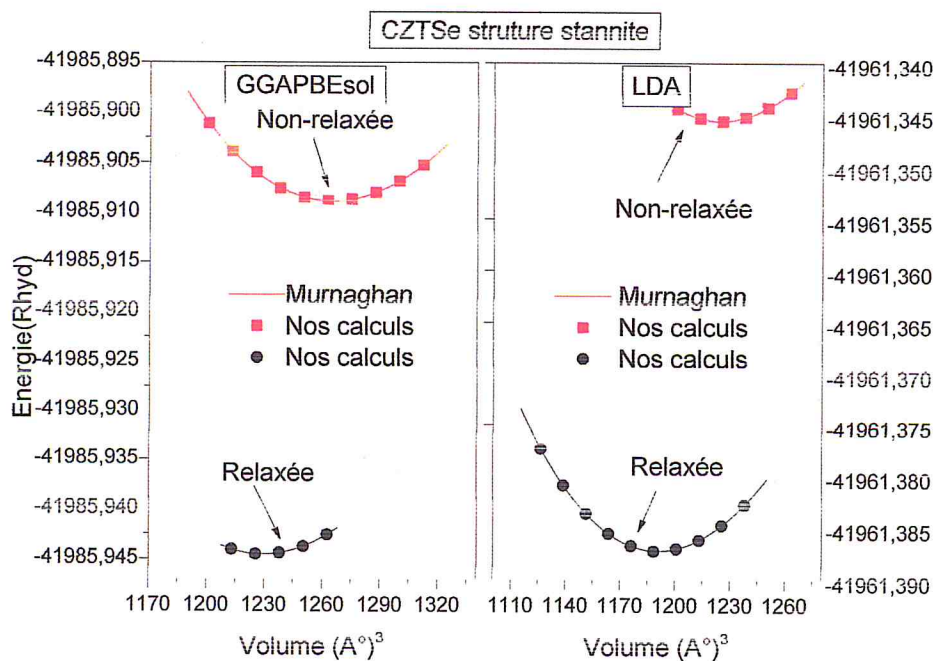


Figure 21. Calcul de l'énergie totale en fonction de volume pour le CZTSe, structure stannite relaxée et non-relaxée, selon deux approches la LDA et la GGA.

Nous avons procédé une autre fois un calcul auto-cohérent, de la même façon que précédemment, mais cette fois-ci l'énergie totale est en fonction du facteur c/a ,

pour déterminer le paramètre de maille théorique (c) pour les deux types du matériau CZTS et CZTSe.

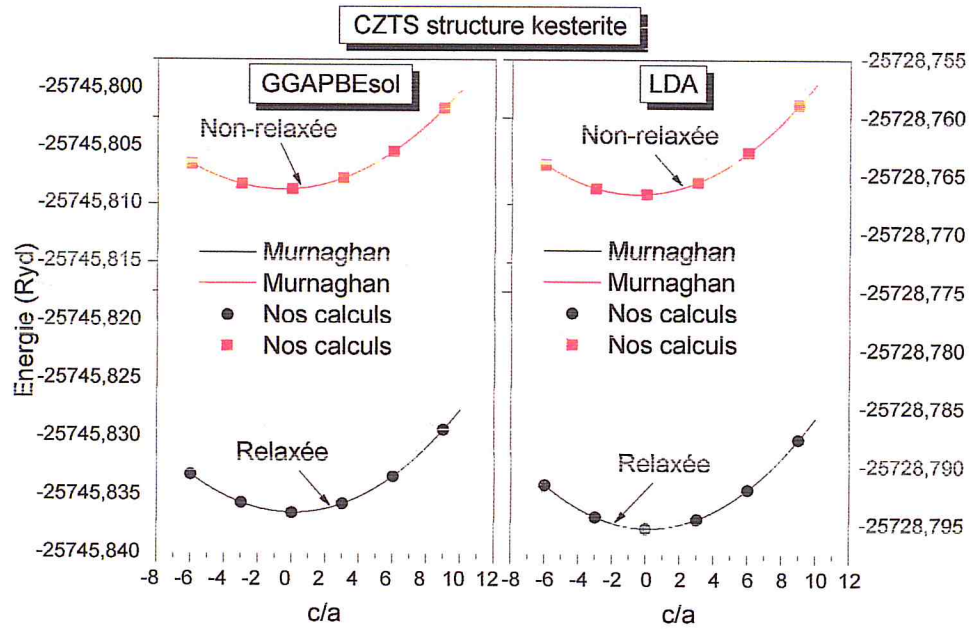


Figure 22. La relation entre le rapport c/a et l'énergie totale pour un composé CZTS cristallisé dans la structure kesterite.

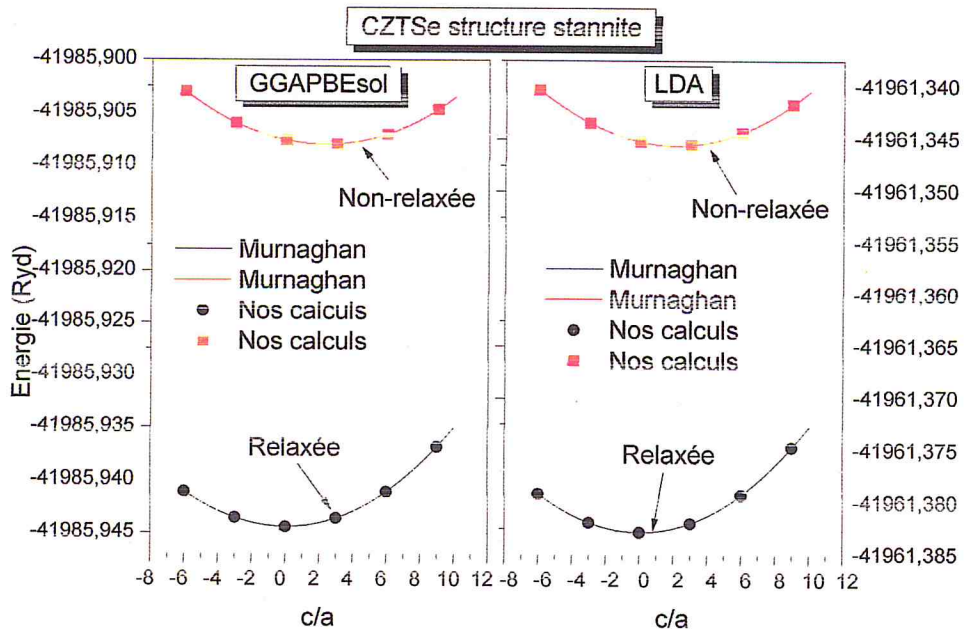


Figure 23. La relation entre le rapport c/a et l'énergie totale du système CZTSe-st.

Dans les figures 22 et 23, nous montrons les figures qui représentent en l'occurrence le calcul de l'énergie totale en fonction des différentes valeurs de c/a . Nous avons menés au cours de cette optimisation, des géométries atomiques qui minimisent l'énergie totale d'un système. On parle d'une part à l'optimisation des paramètres de mailles de la cellule non-relaxée, et d'une autre part de la structure optimisée et relaxée, afin de déterminer les propriétés structurales qui caractérisent l'état fondamental des systèmes considérés telles que le volume d'équilibre, le module de rigidité et sa première dérivée. Les résultats ont été calculés et comparés aux données théoriques obtenus précédemment ainsi qu'aux valeurs mesurées expérimentalement. Nous avons pu relever une bonne concordance avec ces derniers. Comme est montré dans le tableau 8 tous les points comparatifs de ce calcul, pour une structure qui n'exerce à aucune force sur les paramètres internes. Dans cette exécution nous avons utilisés les deux approximations la LDA et la GGAPBEsol, afin d'avoir plus de résultats. En outre, le tableau 9 présente les différents résultats obtenus pour le CZTS et CZTSe, du paramètre a , le rapport c/a , le module de rigidité (B) et sa première dérivé, calculés par l'approximation LDA et GGAPBEsol pour une structure relaxée.

Tableau 9. Les paramètres de maille fondamentales, le module rigidité et sa première dérivée calculés par la FP-LAPW avec des valeurs expérimentales existantes dans la littérature correspond à une structure optimisée des matériaux CZTS-ks/st et CZTSe-ks/st avant la relaxation.

Matériau	Approximation	a (Å)	c (Å)	c/a	B	B'
<u>CZTS-ks</u>						
Nos calculs	GGAPBEsol LDA	5.4546 5.40085	10.84979 10.74391	1.9891 1.9893	79.5412 88.3922	4.0083 4.9516
Exp. Autres travaux théoriques		5.40^(a) 5.467 (GGA) ^(b)	10.80^(a) -	2.000 ^(a) 2.000 ^(b)	- -	- -
<u>CZTS-st</u>						
Nos calculs	GGAPBEsol LDA	5.4140 5.3623	11.0104 10.8968	2.0337 2.0321	77.5486 87.6897	3.6133 4.8686
Exp. Autres travaux théoriques		5.429^(c) 5.458 (GGA) ^(d) 5.324 ^(e)	10.87^(c) - -	2.032 ^(c) - -	- - -	- - -
<u>CZTSe-ks</u>						
Nos calculs	GGAPBEsol LDA	5.737781 5.6749	11.37859 11.26359	1.983 1.985	64.7797 71.1551	4.7758 4.4198
Exp. Autres travaux théoriques		5.680^(e) 5.601(LDA) ^(f) 5.763 ^(g)	11.36^(e) - -	2.000 ^(e) - -	- - -	- - -
<u>CZTSe-st</u>						
Nos calculs	GGAPBEsol LDA	5.6856 5.6272	11.5957 11.4582	2.036 2.039	64.6255 71.2185	3.6304 4.5691
Exp. Autres travaux théoriques		5.688^(h) 5.604 (LDA) ^(f) 5.762 ^(g)	11.338^(h) - -	1.9933 ^(h)) -	- - -	- - -

(a) Ref : [103].

(b) Ref : [104].

(c) Ref: [105].

(d) Ref: [106].

(e) Ref: [107].

(f) Ref: [108].

(g) Ref: [109].

(h) Ref: [110].

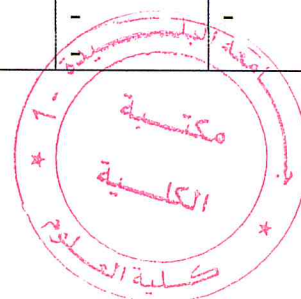


Tableau 10. Résultats calculés pour des structures relaxées de nos matériaux, avec des valeurs expérimentaux existant dans la littérature.

Matériau	Approximation	a(Å)	c (Å)	c/a	B	B'
<u>CZTS-ks</u>						
Nos calculs	GGAPBEsol LDA	5.398573 5.342601	10.805812 10.700696	2.0016 2.0029	83.2730 86.2408	4.3294 3.3486
Exp. Autres travaux théoriques		5.40 ^(a) 5.477 ^(b)	10.80 ^(a) -	2.000 ^(a) 1.998	- -	- -
<u>CZTS-st</u>						
Nos calculs	GGAPBEsol LDA	5.400 5.3448	10.80378 10.695	2.0007 2.0011	80.7787 87.5722	4.2252 4.0398
Exp. Autres travaux théoriques		5.429 ^(c) 5.436 ^(d)	10.87 ^(c)	2.032 ^(c) -	- -	- -
<u>CZTSe-ks</u>						
Nos calculs	GGAPBEsol LDA	5.668277 5.606882	11.343924 11.227222	2.0013 2.0024	66.8665 72.6496	4.7106 4.3054
Exp. Autres travaux théoriques		5.680 ^(e) 5.770 ^(f)	11.36 ^(e) 11.53423 ^(f)	2.000 ^(e) 1.999 ^(f)	- -	- -
<u>CZTSe-st</u>						
Nos calculs	GGAPBEsol LDA	5.6739 5.6137	11.3155 11.1971	1.9943 1.9946	66.9509 75.1015	4.1744 4.6093
Exp. Autres travaux théoriques		5.688 ^(h) 5.776(GGA) ^(g)	11.33618 ^(h) -	1.993 ^(h) -	- -	- -

(a) Ref: [103]. (e) Ref: [107].
 (b) Ref: [111]. (f) Ref: [113].
 (c) Ref: [105]. (g) Ref: [114].
 (d) Ref: [112]. (h) Ref: [110].

Nous sommes confrontés à deux résultats; résultats par l'approximation LDA et l'autres par l'approximation GGA, qu'ils sont classés parmi les approximations les très utiles dans la simulation théorique. Comme résultats, nous pouvons dire que :

- ✓ d'une part, nous constatons que la LDA sous-estime les paramètres de maille, alors que, l'approximation GGA-PBEsol le surestime et présente parfois un écart par rapport aux valeurs expérimentales. Dans les tableaux 9 et 10, les valeurs expérimentales utilisées dans nos calculs sont celles sélectionnées en gras. Pour le paramètre de maille a , des écarts par rapport aux valeurs expérimentales de +1.01%, -0.27%, +1.01% et -0.04% sont notés avec l'approximation GGAPBEsol pour les matériaux CZTS-ks, CZTS-st, CZTSe-ks et CZTSe-st, respectivement. Avec l'approximation LDA, nous avons noté des différences de +0.015%, -1.22%, -0.08%, et -1.06%, aussi pour les matériaux CZTS-ks, CZTS-st, CZTSe-ks et CZTSe-st, respectivement. De ce fait, nous pouvons dire que nos valeurs optimisées pour le paramètre de maille a , sont en accord avec les résultats expérimentaux.
- ✓ D'autre part, l'influence de l'application des forces sur les paramètres internes et la relaxation de ces derniers s'est clairement vue sur l'optimisation des paramètres de mailles a et c . Des différences de -0.027%, -0.53%, -0.20%, -0.24% sont notées pour le paramètre de maille a avec l'approximation GGAPBEsol pour les matériaux CZTS-ks, CZTS-st, CZTSe-ks et CZTSe-st, respectivement. Avec l'approximation LDA, nous notons des écarts de -1.07%, -1.55%, -1.28% et -1.31%, pour les matériaux CZTS-ks, CZTS-st, CZTSe-ks et CZTSe-st, respectivement. De ces résultats, les paramètres de maille a pour les structures relaxées calculées avec l'approximation GGAPBEsol sont en très bon accords par rapports aux données expérimentales, comparés aux résultats estimés avec la LDA.

III. 3 Etude des propriétés électroniques

III. 5. 1 Gap et structures de bandes électroniques

Les processus mis en jeu dans l'absorption des rayons X, photoluminescence sont des processus électroniques et leurs simulation sont par des méthodes ab-initio, et plus précisément par la DFT.

Grace au programme de calcul WIEN2K nous avons la possibilité d'avoir accès à traiter diverses propriétés physique tels que l'énergie totale, structure de bande d'énergie, constantes d'élasticité, propriétés optiques et d'autres quantités physiques intéressantes.

Dans le cadre du présent travail, on va déterminer les structures de bandes électroniques du chaque matériau (CZTS et CZTSe), par un calcul auto-cohérent de Kohn et Sham par l'approximation LDA, GGA, EV-GGA, TB-mBjGGA et TB-mBjLDA.

Tableau 11. Les valeurs d'énergie de gap à l'aide des approximations LDA, GGA, GGA développée par Engel et Vosko (EV-GGA), TB-mBjGGA et TB-mBjLDA.

Matériaux	Energie de gap (ev)						Autres travaux
	GGA	LDA	EV-GGA	mBjGGA	mBjLDA	Exp	
<u>CZTS-ks</u> non-relaxées relaxées	0.400 0.054	0.474 0.085	0.483 0.134	1.225 1.380	0.749 0.832	1.5 ^(a)	1.5 ^(b) 0.65 ^(c) 0.09 ^(k)
<u>CZTS-st</u> non-relaxées relaxées	0.211 0	0.324 0.257	0.330 0	1.062 1.209	0.627 0.741	1.49 ^(e)	1.38 ^(b) -0.11 ^(k)
<u>CZTSe-ks</u> non-relaxées relaxées	0.066 0.015	0.029 0	0 0.017	0.852 0.990	0.418 0.525	1.06 ^(f)	0.06 ^(g) 0.63 ^(g) -0.24 ^(k)
<u>CZTSe-st</u> non-relaxées relaxées	0 0	0 0	0 0	0.651 0.78	0.233 0.327	0.9 ^(h)	0 ^(g) 0.47 ^(g) -0.41 ^(k)

- (a) Ref. [115]. (f) Ref. [118].
 (b) Ref. [114]. (h) Ref. [119].
 (c) Ref. [116]. (g) Ref. [120].
 (e) Ref. [117]. (k) Ref. [121].

Dans le tableau 11, nous rassemblons nos valeurs calculées pour la largeur du bande interdite avec les cinq types d'approximations, LDA, GGA, EV-GGA, TB-mBjGGA et TB-mBjLDA afin d'avoir plus de résultats. Nous présentons dans ce tableau ainsi, les données théoriques et expérimentales trouvées dans la littérature pour les matériaux CZTS-ks, CZTS-st, CZTSe-ks et CZTSe-st. Le tableau comprend les valeurs calculées pour les structures non-relaxées et relaxées.

À partir de ces calculs on peut comparer nos résultats avec les valeurs expérimentales et avec d'autres travaux théoriques, afin de conclure l'exactitude de chaque approximation d'une part, et de l'autre part, voir l'influence de la relaxation sur l'estimation de la largeur de bande interdite (E_g).

De ce tableau, nous pouvons remarquer premièrement que sauf pour les valeurs obtenues sont sous-estimées en comparaison avec les valeurs expérimentales disponibles. Les approximations GGA et LDA sont deux approches standard très utiles pour le calcul des propriétés structurales dans le solide et donnent souvent de bons résultats, mais elles induisent des erreurs systématiques dans l'estimation de la largeur de bande interdite. Afin d'obtenir des résultats très optimisés du gap d'énergie, nous avons fait appel à d'autres approximations, tel que la EV-GGA et celle améliorée par *Tran* et *Blaha*, TB-mBJ. Les valeurs du gap d'énergie calculées avec la EV-GGA sont aussi sous-estimées par rapport aux données expérimentales. En calculant E_g avec la TB-mBJ, nous constatons une amélioration dans la valeur du gap d'énergie. Le potentiel d'échange récemment proposé par *Becke* et *Johnson* (BJ) qui est désigné pour reproduire un modèle du potentiel optimisé d'échange exacte des atomes et pourrait par conséquent prédire le gap d'énergie avec plus de précision comparée aux valeurs d'expériences. La fonctionnelle TB-mBJ combinée avec l'approximation LDA présente une amélioration du gap comparé à l'autre, à savoir TB-mBJ-LDA. Des résultats en bon accord avec ceux obtenus auparavant par d'autres auteurs se sont trouvés. Des écarts pour les structures non-relaxées de -8%, -18%, -6% et -13% sont notés pour les matériaux CZTS-ks, CZTS-st, CZTSe-ks et CZTSe-st, respectivement. La différence est en partie due à la température avec laquelle, le gap a été déterminé. Dans notre cas, comme dans toutes les méthodes ab-initio, le calcul du gap d'énergie se fait avec une température $T=0^\circ\text{C}$.

Nous pouvons remarquer du tableau 11, que les structures relaxées présentent des valeurs du gap d'énergie inférieures à celles non-relaxées. Par rapport aux valeurs expérimentales, des désaccords de -18%, -28%, -19% et -27% sont notés pour les matériaux CZTS-ks, CZTS-st, CZTSe-ks et CZTSe-st, respectivement.

Aussi, du tableau 11, nous constatons que la structure kesterite présente un gap d'énergie supérieur à la structure stannite pour les types du matériau CZTS et CZTSe.

Plusieurs études théoriques sont intéressées par la structure de bande électronique des composés semi-conducteurs (binaire, ternaire, quaternaire) existant dans la littérature. Comme nous avons déjà mentionné auparavant (chapitre1), la structure de bande d'énergie d'un composé semi-conducteur doit être représentée dans l'espace réciproque, plus précisément dans les directions de plus hautes symétries de la première zone de Brillouin. Elles se décomposent en bandes de valence (la plus bas) et bande de conduction (la plus haute), et la bande interdite (gap énergétique) qui les sépare et qui caractérisent principalement les propriétés électroniques d'un matériau étudié. Du point de vue optoélectronique, le calcul des structures de bandes confirme la nature directe ou indirecte du gap qui caractérise ces chalcogénures.

Les figures 24, 25, 26 et 27 présentent la structure de bande (a) et la densité d'état totale (b). Dans ces figures, il est bien illustré que le gap d'énergie est direct pour tous les matériaux chalcogénures CZTS-ks, CZTS-st, CZTSe-ks et CZTSe-st, car le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence se coïncide au même vecteur d'onde, au centre Γ de la zone de Brillouin.

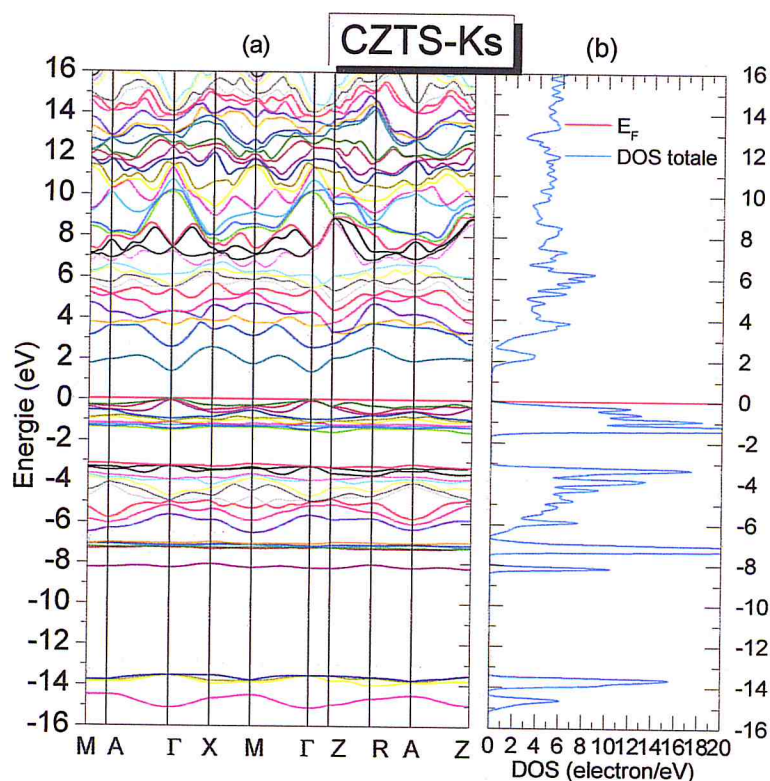


Figure 24. (a) structure de bande électronique, (b) la densité d'état totale (TDOS) du CZTS-ks.

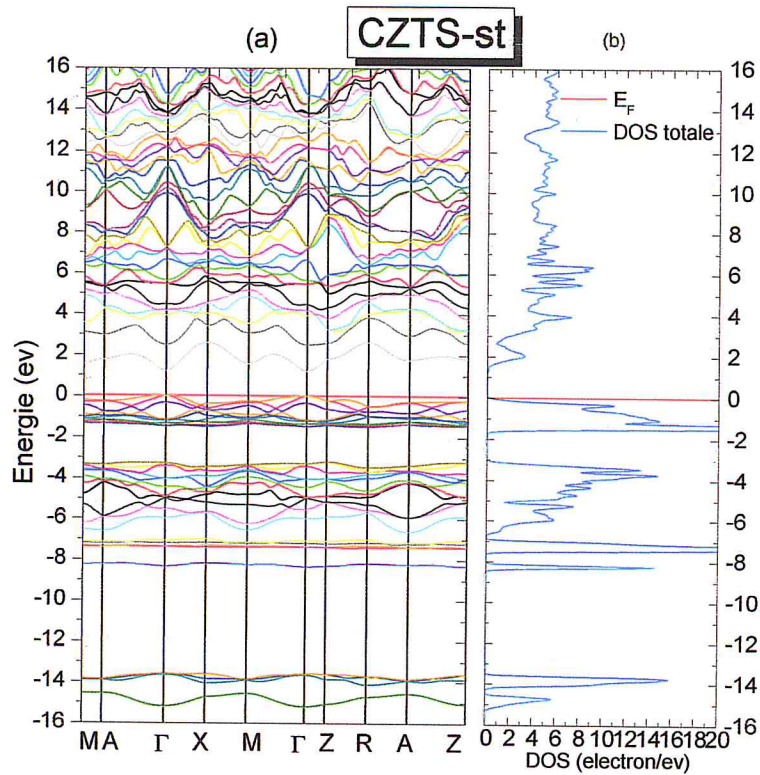


Figure 25. (a) structure de bande électronique, (b) la densité d'état totale (TDOS) du chalcogénure CZTS-st.

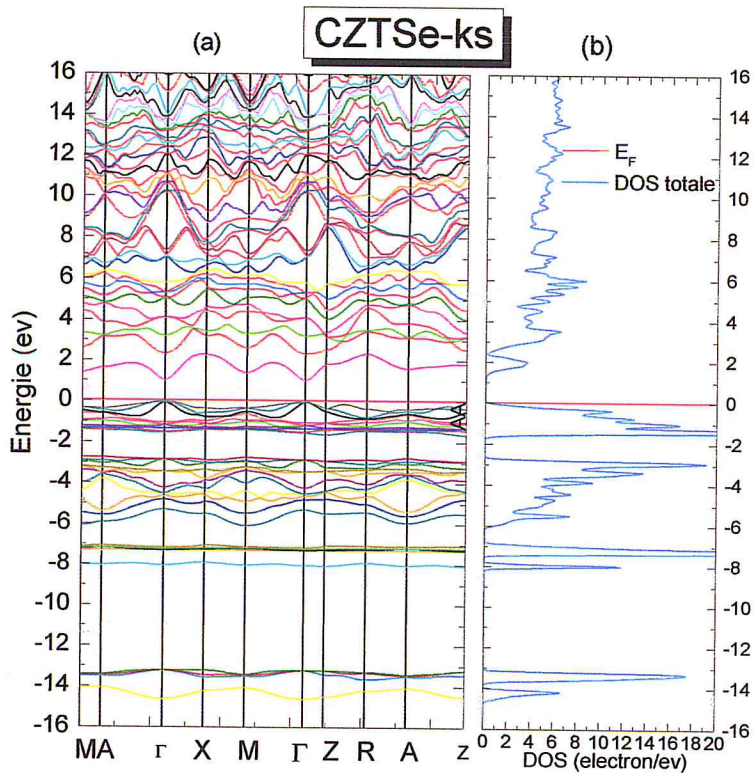


Figure 26. (a) structure de bande électronique, (b) la densité d'état totale du composé CZTSe-ks.

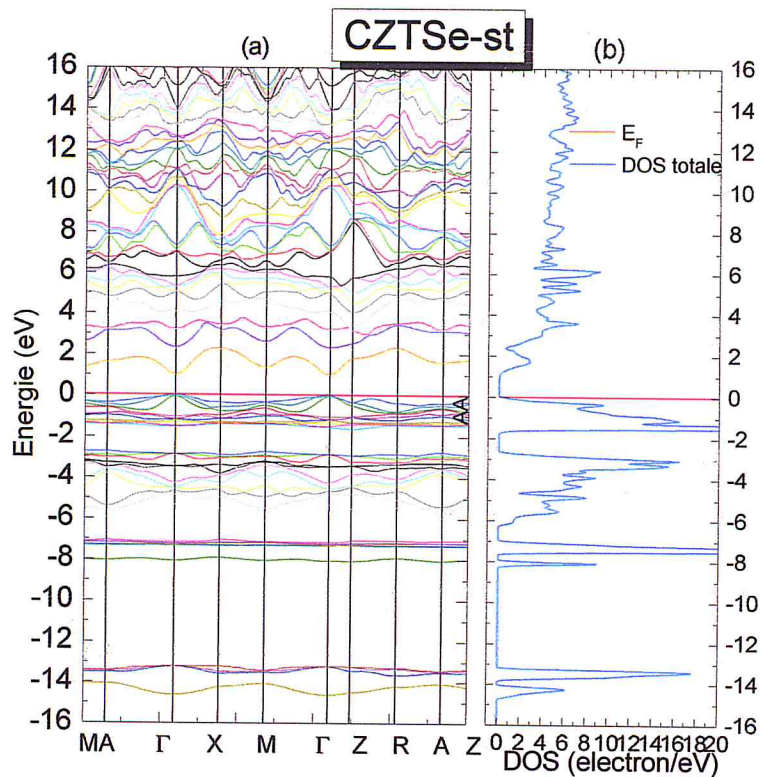


Figure 27. (a) structure de bande électronique, (b) la densité d'état totale du composé CZTSe-st.

III. 3. 2 Densités d'états partielles

Pour tenter d'élucider la nature de la structure de bandes électroniques, nous avons également calculé les densités d'états partielles des composés quaternaire CZTS et CZTSe, en utilisant la fonctionnelle qui nous a donné une meilleur valeur du gap d'énergie, à savoir la TB-mBJ-LDA. Les résultats des densités d'états partielles calculées pour les matériaux chalcogénures CZTS-ks, CZTS-st, CZTSe-ks et CZTSe-st, respectivement, sont montrés sur les figures 28-31.

La densité d'états (DOS) d'un solide cristallin est une grandeur physique importante pour la compréhension des propriétés physiques des matériaux. La DOS peut être défini comme un nombre d'état par unité d'énergie, comme la distribution des états électroniques du système en fonction de l'énergie. Elle permet de connaître la nature des liaisons chimiques dans un matériau et par conséquent le transfert de charge entre les orbitales et les atomes. Dans ce calcul du DOS il est très important d'introduire un grand nombre de Kpoint, car cette dernière augmente l'échantillonnage dans l'espace réciproque. Afin de déterminer avec précision les

densités des états électroniques de nos composés, nous avons utilisé une valeur $K_{point}=2000$.

A partir des figures de la densité totale et de la densité partielle (29, 30, 31 et 32), il apparaît clairement l'existence de quatre régions distinctes séparées par des gaps pour chaque matériau; CZTS-ks, CZTS-st, CZTSe-ks et CZTSe-st. La bande de valence est divisée en trois sous-bandes. La bande de valence et la bande de conduction sont séparées par un niveau de Fermi représenté dans les figures par une ligne noire verticale pointillée. La DOS s'annule au niveau de Fermi pour tous nos composés, ce qui prouve que tous nos matériaux sont des semi-conducteurs. De ces figures, nous avons remarqué une similarité de DOS dans tous les cas, qui est attribuée au fait que le Soufre (S) et le Sélénium (Se) ont le même nombre d'électron de valence suivant la notation de Lewis, 6 électrons pour chaque élément. La bande de valence est divisée en 3 sous-bandes, la première s'étend de presque -13.5 à -15.2eV pour le CZTS-ks et CZTS-st, et de -13.15 à -14.60eV pour le CZTSe-ks et CZTSe-st. Pour les deux matériaux CZTS-ks et CZTS-st, cette sous-région de faible énergie, est divisée elle-même en deux sous-bandes, la première de -13.5 à -14.3eV est faite majoritairement par les états s de l'atome de Soufre avec des petites contributions, qui viennent des états Zn_d et Sn_p . Presque la même chose d'est notée pour les deux autres matériaux, le CZTSe-ks et CZTSe-st. Les états s de l'atome de Sélénium sont aussi majoritaire dans cette sous-bande d'énergie (de -13.15 à -13.9eV). La deuxième sous-bande de -14.3 à -15.2 est constituée par une mixture des états «s» d'atomes de soufre et d'étain pour les matériaux CZTS-ks et CZTS-st, et des états «s» d'atomes de sélénium et d'Etain pour les matériaux CZTSe-ks et CZTSe-st dans la région de -13.9 à -14.6eV. La deuxième sous-bande de -8.5 à -3eV est composée de trois sous-régions, la première de -8.5 à -8eV est formée majoritairement par les orbitaux «d» et «s» d'atomes de Zinc et d'Etain pour les matériaux CZTS-ks et CZTS-st. Pour les deux autres matériaux CZTSe-ks et CZTSe-st, cette sous-région de -8.2 à -7.7eV est aussi dominée par les mêmes états/atomes. La deuxième sous-région s'étend de -7.4 à -6.6eV pour les matériaux CZTS-ks et CZTS-st et de -7.5 à -6.8eV pour les matériaux CZTSe-ks et CZTSe-st est constituée entièrement par les états «d» d'atome de Zinc. La troisième sous-région de -6.5 à -3eV pour les matériaux CZTS-ks et CZTS-st et de -6.2 à -3eV pour les matériaux CZTSe-ks et CZTSe-st est une mixture d'états de tous les atomes, avec une forte contribution des états «d» d'atome de Cuivre dans les fortes énergies

de cette sous-région. La troisième sous-bande située de -1.7 au niveau de Fermi (0eV) est formée elle aussi des états «d» d'atome de cuivre avec une forte contribution. Une séparation entre la bande de valence et la bande de conduction d'une valeur de 1.382, 1.209, 0.99 et 0.78eV s'est notée pour les matériaux CZTS-ks, CZTS-st, CZTSe-st et CZTSe-ks, respectivement. Dans cette zone, un porteur de charge ne peut pas se retrouver (DOS=0), il s'agit d'une bande interdite. La bande de conduction (permise) pour tous les matériaux provient d'un mélange d'états s-p-d d'atomes Cu/Zn/Sn/S/Se. Une différence s'est notée dans l'intensité des pics. L'intensité du pic situé au-dessus de la bande interdite, pour la structure kesterite est un peu plus grande que dans le cas de la structure stannite.

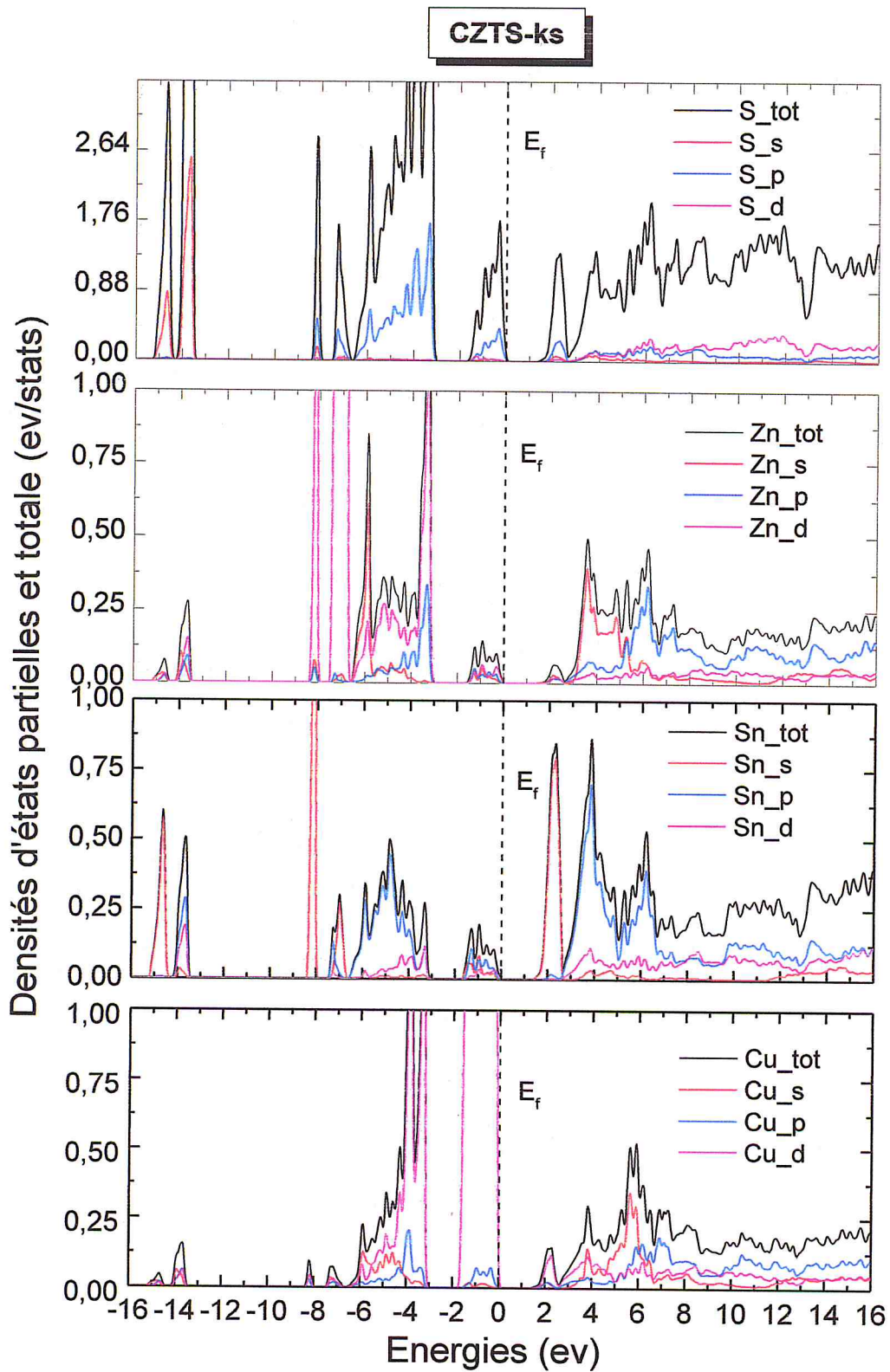


Figure 28. Densité d'états totales et partielles du composé CZTS-ks.

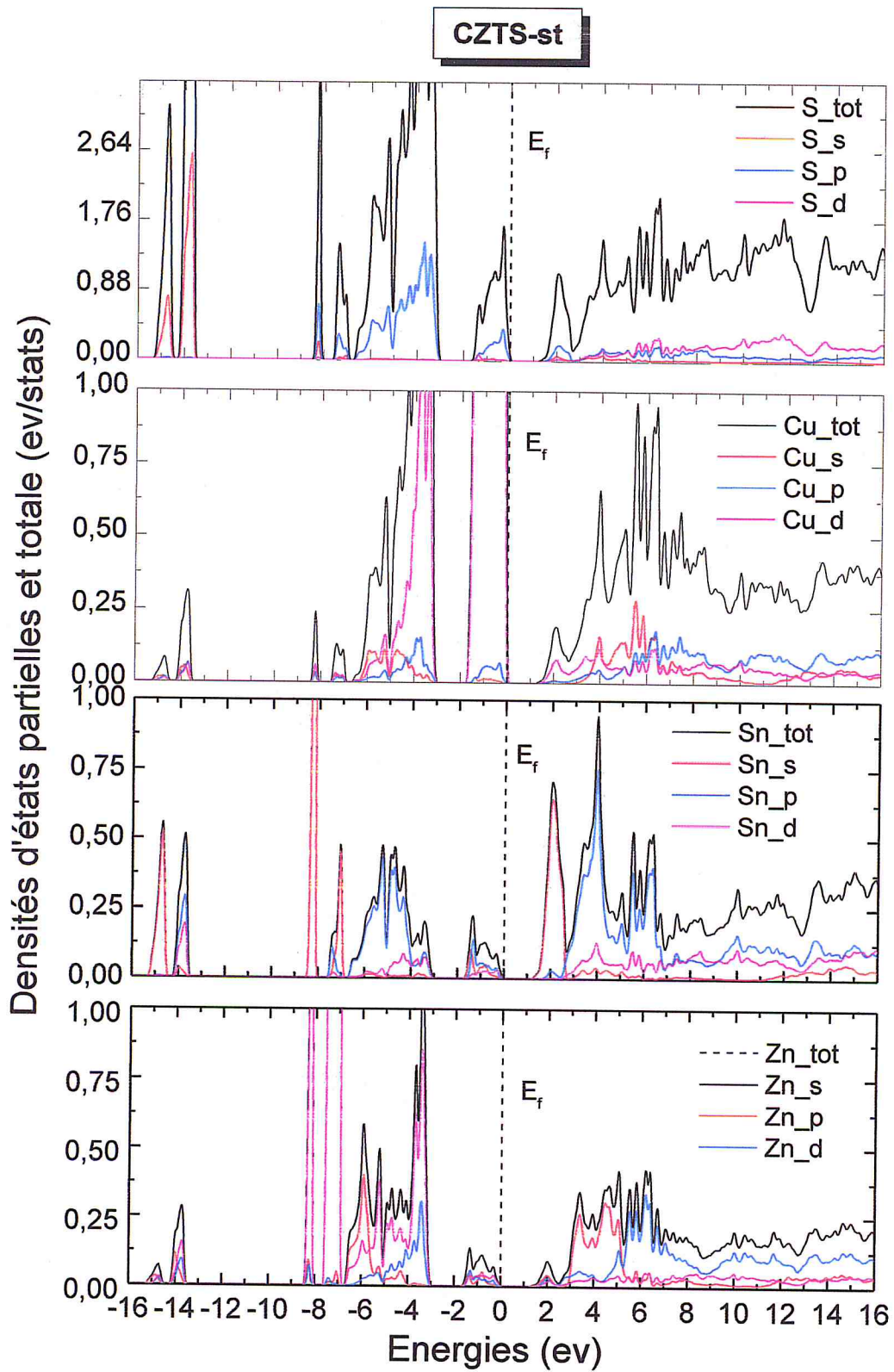


Figure 29. Densité d'états partielle du composé CZTS-st.

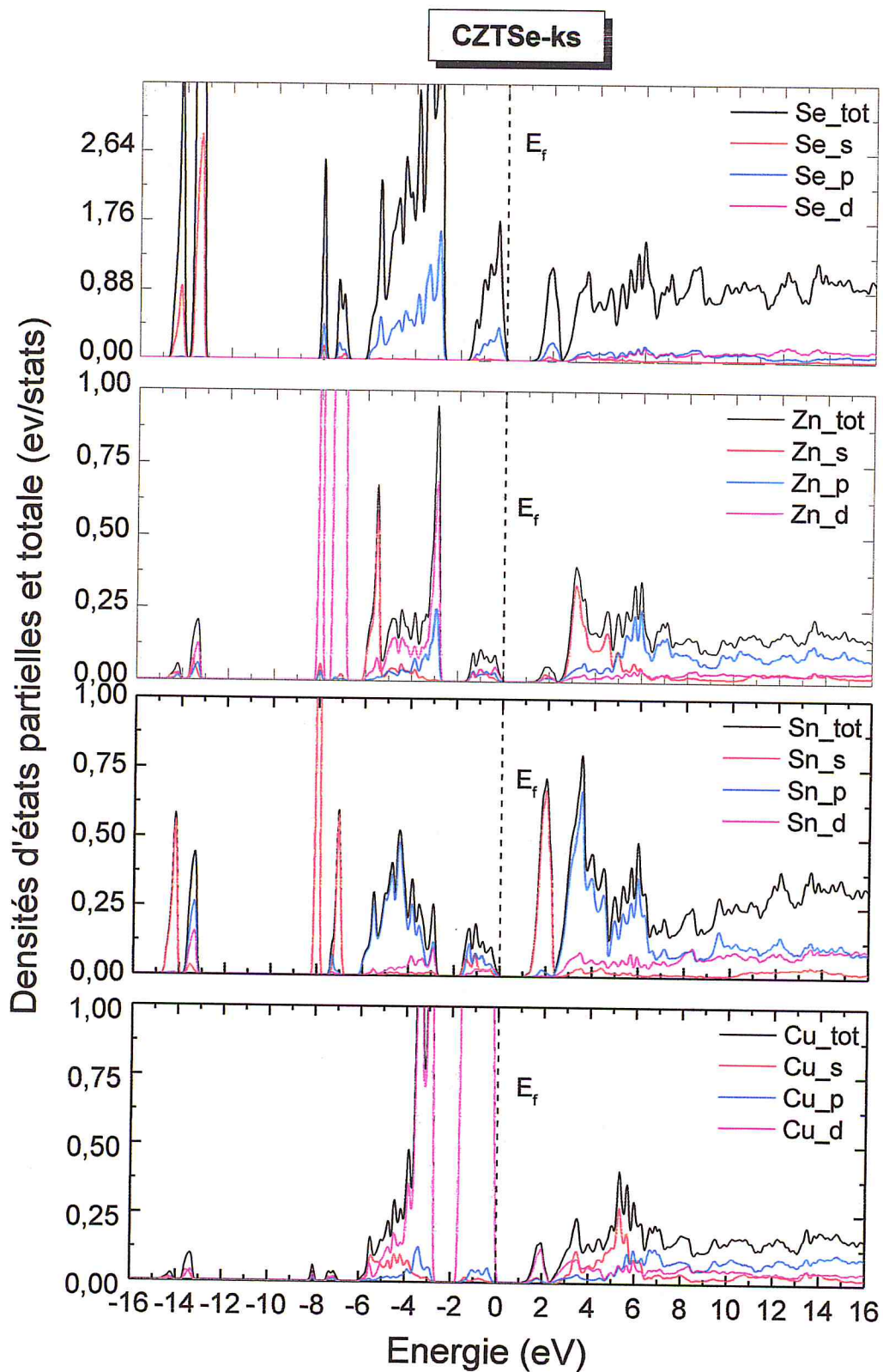


Figure 30. Densité d'états partielle du chalcogénure CZTSe de structure type kesterite.

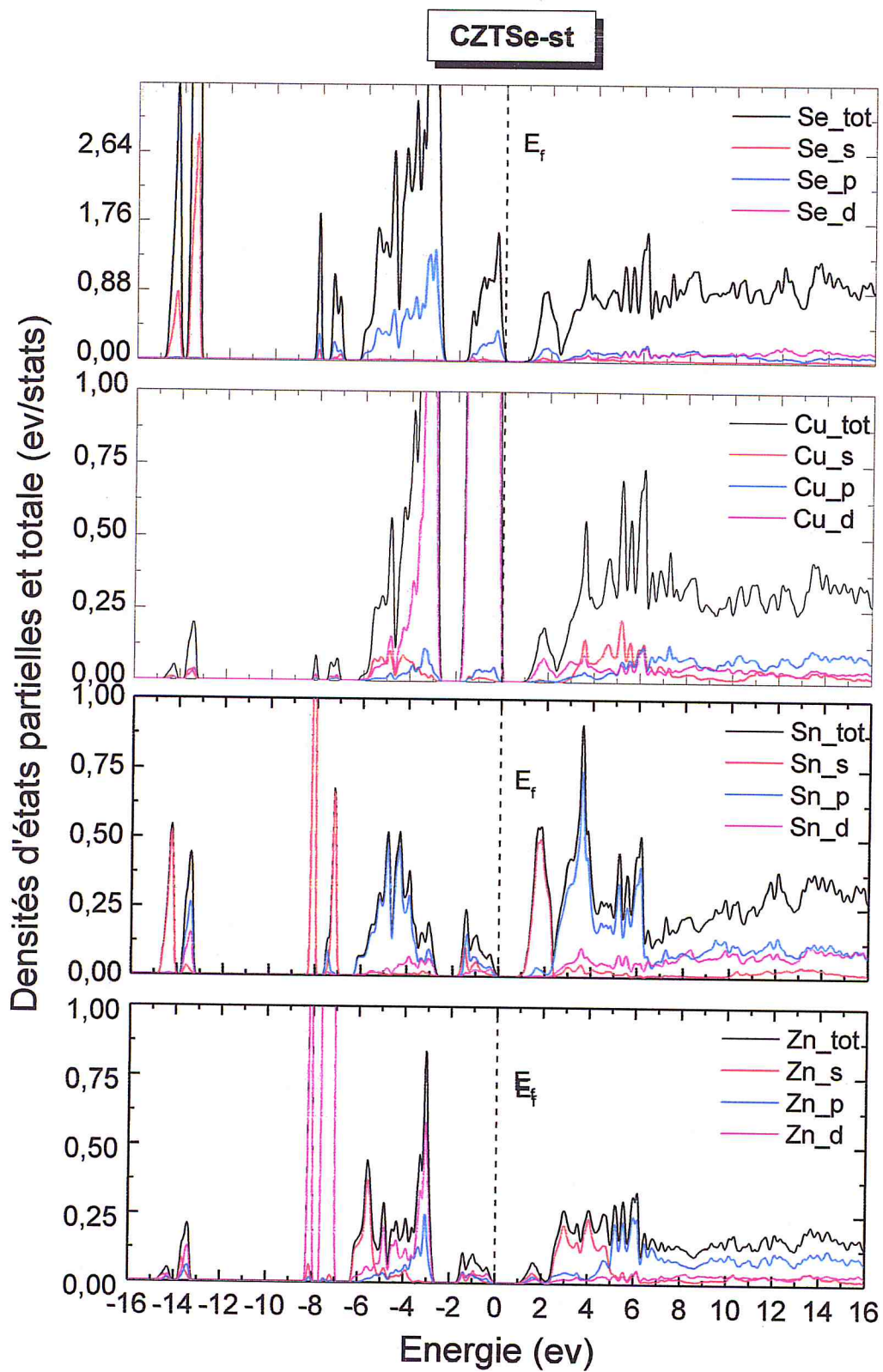


Figure 31. Densité d'état partielle du chalcogénure CZTSe de structure type stannite.

III. 4. Etude des propriétés optiques

Le phénomène d'interaction du rayonnement électromagnétique avec la matière a fourni au fil des ans un outil efficace et puissant pour comprendre les propriétés électroniques et optiques des matériaux condensés. Les grands progrès réalisés dans le domaine de la technologie des télécommunications optiques et d'autres divers domaines d'applications tels que les lasers, les diodes émettrices de la lumière, les photodétecteurs et les cellules solaires, proviennent de la maîtrise et de la compréhension de ce phénomène.

Selon le système physique que l'on veut modéliser, les constantes optiques peuvent être obtenues en résolvant les équations de Maxwell pour les ondes électromagnétiques propageant dans un solide. Il est bien connu que certains solides sont transparents alors que d'autres sont opaques, et que certaines surfaces solides sont fortement réfléchissantes tandis que d'autres ont une tendance à absorber le rayonnement optique qui tombe sur eux.

Dans cette partie d'étude, nous nous sommes intéressés à la détermination des paramètres caractérisant le système étudié, tels que la constante diélectrique complexe $\varepsilon(\omega)$ l'indice de réfraction $n(\omega)$, le coefficient d'extinction $k(\omega)$, le coefficient d'absorption $\alpha(\omega)$ et la réflectivité $R(\omega)$, car ils sont aussi des paramètres importants dans les conceptions optoélectroniques.

La fonction diélectrique complexe $\varepsilon(\omega)$ est donnée par :

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega) \quad (2)$$

Où $\varepsilon_1(\omega)$ et $\varepsilon_2(\omega)$ représentent la partie réelle et la partie imaginaire de la fonction diélectrique, respectivement, et ω est la pulsation ou l'énergie photonique.

Le tenseur diélectrique $\varepsilon(\omega)$ est le paramètre clé pour la détermination des autres paramètres optiques, il est constitué de six composantes indépendantes en fonction de la symétrie de la structure cristalline. Dans les systèmes de caractère isotrope¹³, comme dans le cas des semiconducteurs cristallisants dans une structure cubique, le

¹³ Le caractère isotrope signifie qu'un solide cristallin présente les mêmes caractéristiques physiques dans toutes les directions de l'espace.

tenseur diélectrique $\varepsilon(\omega)$ a seulement trois composants diagonaux identiques. La description mathématique du constant diélectrique isotrope est donnée par le tenseur d'ordre 2 suivant

$$\begin{pmatrix} \text{Im} \varepsilon_{xx} & 0 & 0 \\ 0 & \text{Im} \varepsilon_{xx} & 0 \\ 0 & 0 & \text{Im} \varepsilon_{xx} \end{pmatrix} \quad (3)$$

Les composés semiconducteurs qui se cristallisent dans un réseau autre que le réseau cubique tel que le réseau tétragonal ou hexagonal, sont uniaxiale¹⁴ car ils contiennent un axe spécial connu sous le nom de l'axe optique. Dans ces systèmes cristallins, le tenseur diélectrique est donné comme suit

$$\begin{pmatrix} \text{Im} \varepsilon_{xx} & 0 & 0 \\ 0 & \text{Im} \varepsilon_{xx} & 0 \\ 0 & 0 & \text{Im} \varepsilon_{zz} \end{pmatrix} \quad (4)$$

Dès que les ondes électromagnétiques planes se propagent selon une direction spécifique le long de cet axe optique, elles ont à cet instant la même vitesse indépendamment de leur direction de polarisation. Le long des autres axes cristallographiques, le matériau devient anisotrope, où la vitesse de la lumière varie en fonction de la polarisation [121].

La partie imaginaire de la fonction diélectrique est calculée à partir de la relation suivante [123-124] :

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

De l'équation (5), on note que l'intégration est pour la première zone de Brillouin, $|M_{cv}(\mathbf{k})|$ représente la matrice des moments pour les transitions directes entre la bande occupée et la bande inoccupée, ω_{cv} est la différence d'énergie entre deux états (conduction et valence), et \mathbf{e} désigne le vecteur potentiel qui définit le champ électrique.

¹⁴ Les cristaux uniaxes appartiennent aux systèmes cristallins trigonal, tétraédrique ou hexagonal.

En appliquant la transformation de Kramers-Kröning [125-126], la partie réelle de la fonction diélectrique est déterminée par la relation suivante.

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

Les valeurs des parties réelles et imaginaires de la fonction diélectrique dépendantes de la fréquence photonique constituent une base pour déduire d'autres quantités optiques, tels que l'indice de réfraction complexe. L'indice de réfraction complexe incorpore deux constantes optiques, qui sont l'indice de réfraction et le coefficient d'extinction.

$$n^*(\omega) = n(\omega) + ik(\omega) = \sqrt{\varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega)} \quad (7)$$

L'indice de réfraction $n(\omega)$, et le coefficient d'extinction $k(\omega)$ peuvent être évalués en utilisant les relations suivantes.

$$n(\omega) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left\{ \sqrt{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)} + \varepsilon_1(\omega) \right\}^{1/2} \quad (8)$$

$$k(\omega) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left\{ \sqrt{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)} - \varepsilon_1(\omega) \right\}^{1/2} \quad (9)$$

À partir de la fonction diélectrique complexe et l'indice de réfraction complexe, nous pouvons ainsi calculer la réflectivité et le coefficient d'absorption, qui sont le coefficient d'adsorption et la réflectivité.

$$\alpha(\omega) = \frac{4\pi}{\lambda} k(\omega) \quad (10)$$

$$R(\omega) = \frac{(n(\omega) - 1)^2 + k(\omega)^2}{(n(\omega) + 1)^2 + k(\omega)^2} \quad (11)$$

Où ω représente la fréquence de l'onde électromagnétique $\omega = 2\pi\nu$, λ est la longueur d'onde de la lumière.

Comme nous avons dit auparavant dans le calcul de la densité électronique, à partir des propriétés optiques nous pouvons accéder aux diverses informations sur les propriétés électronique. C'est pourquoi il est très important d'augmenter le maillage de la zone de Brillouin à 2000 k-point, pour atteindre à des résultats précis de constantes optiques et éviter les pics parasites. Malgré l'agrandissement du

paramètre k-point, les calculs à l'aide des fonctionnelles de la DFT contribue à des erreurs et des difficultés vient du fait que le gap est sous-estimé de manière systématique par la méthode DFT, ce qui pose déficience lors de l'utilisation de la relation de Karmers-Korning. La physique moderne a introduit la notion de la théorie des bandes énergétique, qu'il est nécessaire d'intégrer un modèle classique connu sous le nom « l'élargissement de Lorentz » (half-width lorentzian broadening en anglais) [126]. Dans notre cas, nous avons pris la valeur par défaut de l'élargissement de lorentz qui est 0,1.

En note ainsi qu'il faudrait introduire une autre correction empirique dite opérateur ciseau, connu sous le nom de « scissor operator » en anglais. L'opérateur ciseau c'est shift qui consiste à translater les bandes d'énergie de manière à les ajuster aux valeurs expérimentales. L'opérateur ciseau représente la différence entre l'énergie du gap expérimentale et l'énergie de gap calculée théoriquement. En se basant sur les valeurs expérimentales présentées dans le tableau 11, les valeurs de l'opérateur ciseau calculés pour CZTS-ks, CZTS-st, CZTSe-ks et CZTSe-st sont 0.12, 0.281, 0.07 et 0.12eV, respectivement.

III. 4. 1. Fonction diélectrique complexe

Puisque les composés étudiés ont la symétrie tétragonal, nous devons calculer deux composantes diélectrique; $\epsilon_{xx}(\omega)$ qui représente les spectres de polarisation ordinaire le long de la direction x, où le champ électrique est perpendiculaire à l'axe c ($\vec{E} \perp \text{c-axe}$), et $\epsilon_{zz}(\omega)$ correspond aux spectres de polarisation extraordinaire le long de la direction z, le champ électrique dans ce cas est parallèle à l'axe c ($\vec{E} \parallel \text{c-axe}$). Le calcul de ces composantes pourtant sur la zone de Brillouin, est effectué directement à partir de la structure de bande électronique, par l'utilisation de la conjointe densité d'états et les éléments de la matrice optiques.

Nous allons analyser les spectres de la fonction diélectriques, suivant les intensités de leurs pics, leurs anisotropies¹⁵ et leurs biréfringences.

¹⁵ Contrairement à l'isotropie, l'anisotropie est une propriété qui dépendant de la direction et pourra présenter différentes caractéristiques selon son orientation.

Les figures 32, 33, 34 et 35 reportent l'évolution de la partie réelle $\varepsilon_1(\omega)$ et imaginaire $\varepsilon_2(\omega)$ de la fonction diélectrique $\varepsilon(\omega)$ calculée respectivement à l'aide de l'approximation TB-mBJ-LDA pour les composés CZTS et CZTSe dans les deux différents types de structures kesterite et stannite. À noter que toutes les propriétés optiques ont été calculées sur les matériaux qui ont présentés un gap d'énergie amélioré par rapport aux gaps expérimentaux, pour un rayonnement allant jusqu'à 20eV.

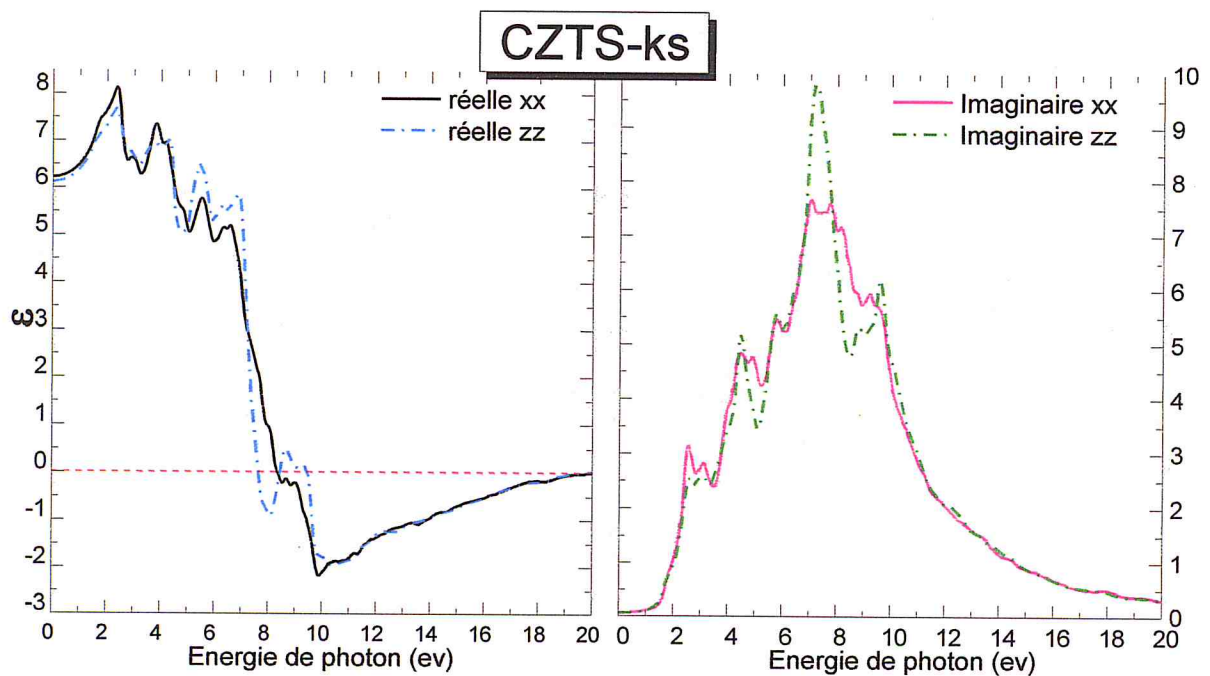


Figure 32. Partie réelle $\varepsilon_1(\omega)$ et partie imaginaire $\varepsilon_2(\omega)$ de la fonction diélectrique complexe $\varepsilon(\omega)$, du composé CZTS-ks, suivant les directions xx et zz.

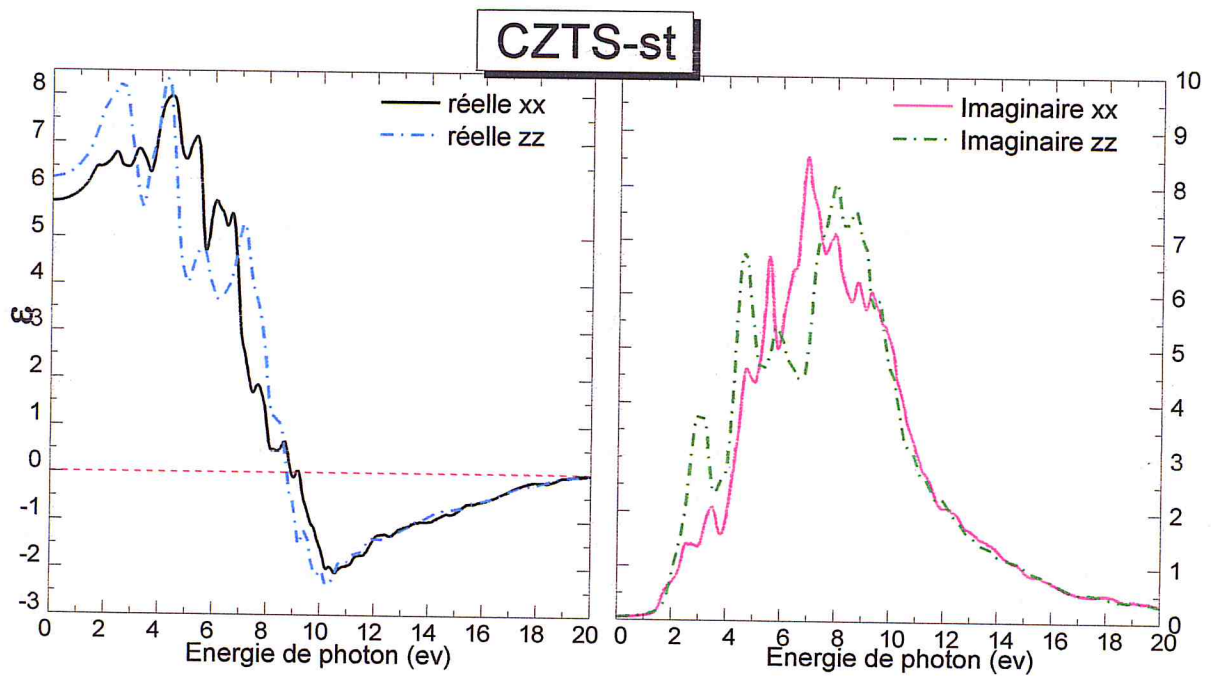


Figure 33. Partie réelle $\varepsilon_1(\omega)$ et la partie imaginaire $\varepsilon_2(\omega)$ de la fonction diélectrique complexe $\varepsilon(\omega)$ du composé CZTS-st, dans les directions xx et zz.

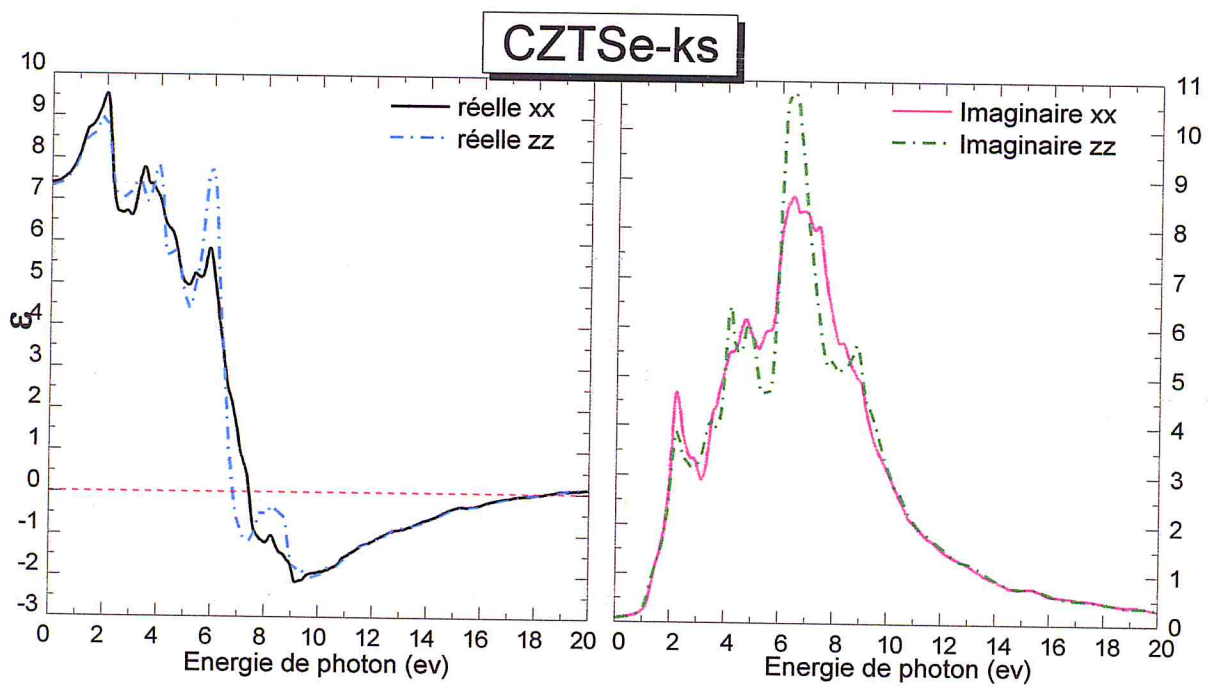


Figure 34. Partie réelle $\varepsilon_1(\omega)$ et la partie imaginaire $\varepsilon_2(\omega)$ de la fonction diélectrique complexe $\varepsilon(\omega)$ du composé CZTSe-ks, dans les directions xx et zz.

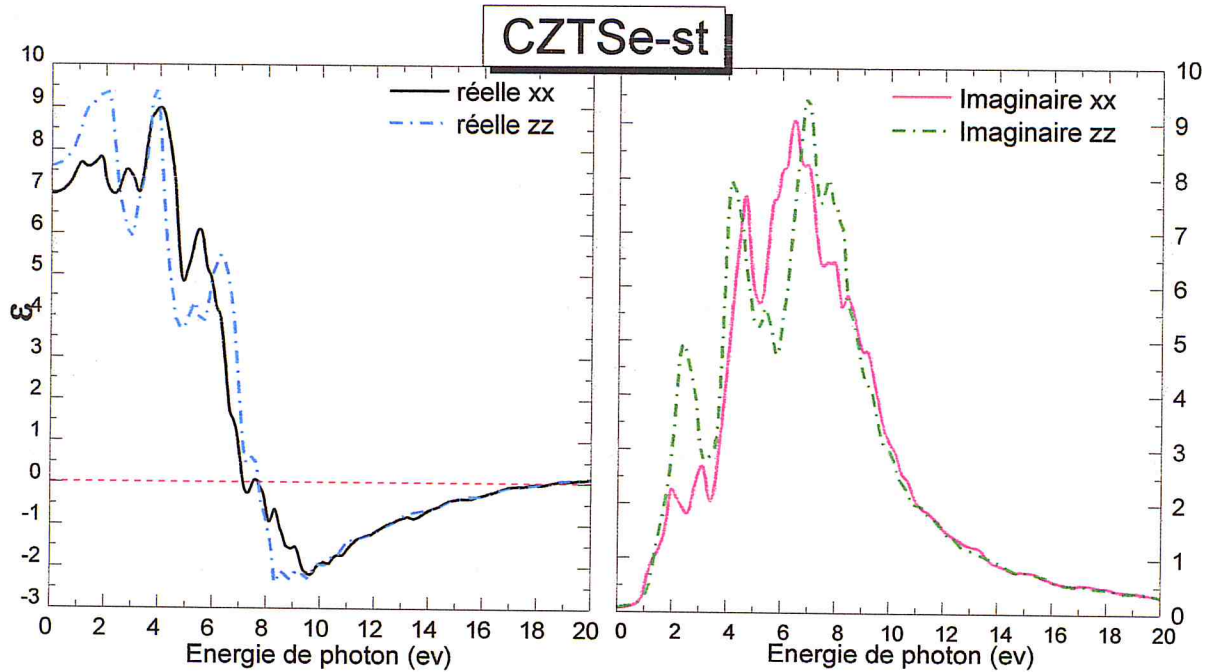


Figure 35. Partie réelle $\varepsilon_1(\omega)$ et la partie imaginaire $\varepsilon_2(\omega)$ de la fonction diélectrique complexe $\varepsilon(\omega)$ du composé CZTSe-st, dans les directions xx et zz.

Les courbes en lignes continues rose et verte représentent respectivement les parties imaginaires de la fonction diélectrique complexe dans la polarisation xx et zz, et les courbes en ligne continu bleu et noire représentent respectivement la partie réelle de la fonction diélectrique dans la polarisation xx et zz.

Des figures 32-35, nous pouvons clairement constater que l'évolution des spectres de la fonction diélectrique complexe n'est pas identique suivant les deux directions x et z et les pics ne se situent pas dans les mêmes énergies photoniques. L'anisotropie dans les structures stannite est plus importante que dans la structure kesterite pour les deux matériaux CZTS et CZTSe. Les pics présentés dans ces figures correspondent aux transitions électroniques inter-bandes, entre les bandes de valence et de de conduction.

La partie imaginaire de la fonction diélectrique augmente avec l'augmentation de l'énergie photonique jusqu'à une valeur maximale, puis elle diminue au-delà de son maximum vers les fortes énergies. La partie imaginaire étant liée au phénomène d'absorption ou d'émission du matériau.

La quantité mesurable la plus importante de la partie réelle $\varepsilon_1(\omega)$, est sa valeur limite à la fréquence zéro $\varepsilon_1(0)$ qui est la partie électronique de la constante diélectrique statique et qui dépend fortement de la valeur du gap E_g . La constante

diélectrique statique $\varepsilon_1(0)$ et les différentes positions des pics de la partie $\varepsilon_2(\omega)$ calculés sont présentés dans le tableau 12.

Tableau 12. Positions des pics pour $\varepsilon_1(\omega)$ et $\varepsilon_2(\omega)$ et les valeurs des fonctions diélectriques statiques à une fréquence ($\omega=0$).

Composés	$\varepsilon_1(\omega)$		$\varepsilon_2(\omega)$		$\varepsilon_1(0)$	
	Réelle xx	Réelle zz	Imaginaire xx	Imaginaire zz	$\varepsilon_{1x}(0)$	et $\varepsilon_{1z}(0)$
<u>CZTS-ks</u>	P=8.12234 E=2.35379	P=7.69558 E=2.32657	P=7.06136 E=7.6546	P=9.80483 E=7.19741	6.22	6.11
<u>CZTS-st</u>	P=7.96023 E=4.42185	P=8.33541 E=4.28579	P=8.54733 E=6.92530	P=8.08716 E=7.98654	5.74	6.24
<u>CZTSe-ks</u>	P=9.5309 E=2.02725	P=8.99877 E=1.94561	P=8.65392 E=6.46271	P=10.7392 E=6.54434	7.38	7.29
<u>CZTSe-st</u>	P=8.97374 E=4.04089	P=9.42408 E=3.85041	P=9.04955 E=6.48992	P=9.49481 E=6.95251	6.94	7.59

P : représente le pic maximal, et E= est son énergie correspondante.

Les valeurs statiques de la fonction diélectriques complexe suivant l'axe x sont grandes dans les structures kesterite que dans les structures stannite. Lorsque la lumière se propage suivant l'axe z, cette valeur statique devient plus importante dans les structures stannite que dans les structures kesterite.

III. 4. 2. Indices de réfraction complexe

Quand la lumière est incidente à une telle surface, une partie est réfléchiée et l'autre traverse le milieu. L'indice de réfraction est défini comme le rapport entre la vitesse de la lumière dans le vide sur sa vitesse dans le milieu considéré.

La variation de l'indice de réfraction et le coefficient d'extinction pour chaque matériau suivant les deux directions x et z sont calculés et présentés sur les figures 36-39 pour une énergie photonique allant jusqu'à 20eV.

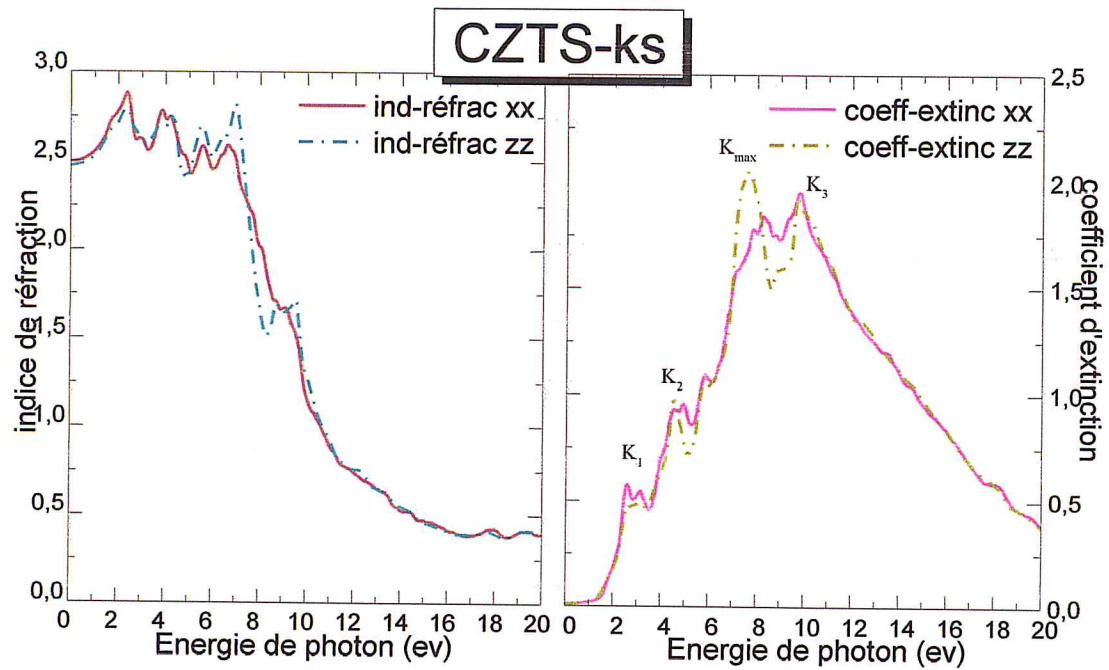


Figure 36. Variation d'indice de réfraction et du coefficient d'extinction selon les directions xx et zz en fonction de l'énergie incidente pour le composé CZTS-ks.

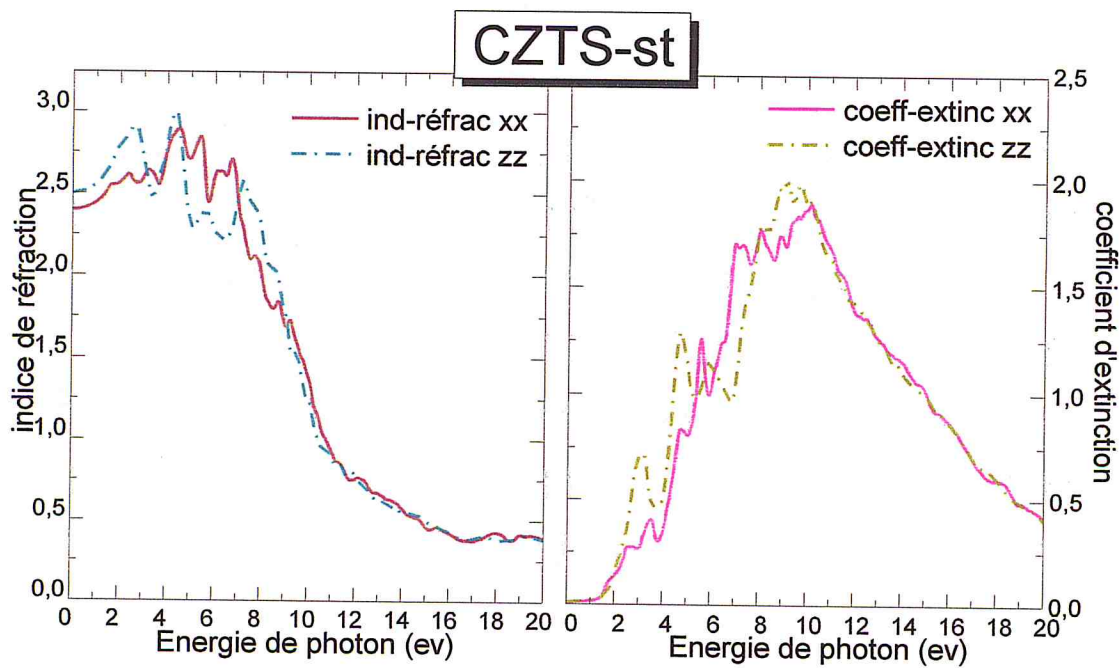


Figure 37. Variation d'indice de réfraction et du coefficient d'extinction selon les directions xx et zz en fonction de l'énergie incidente pour le composé CZTS-st.

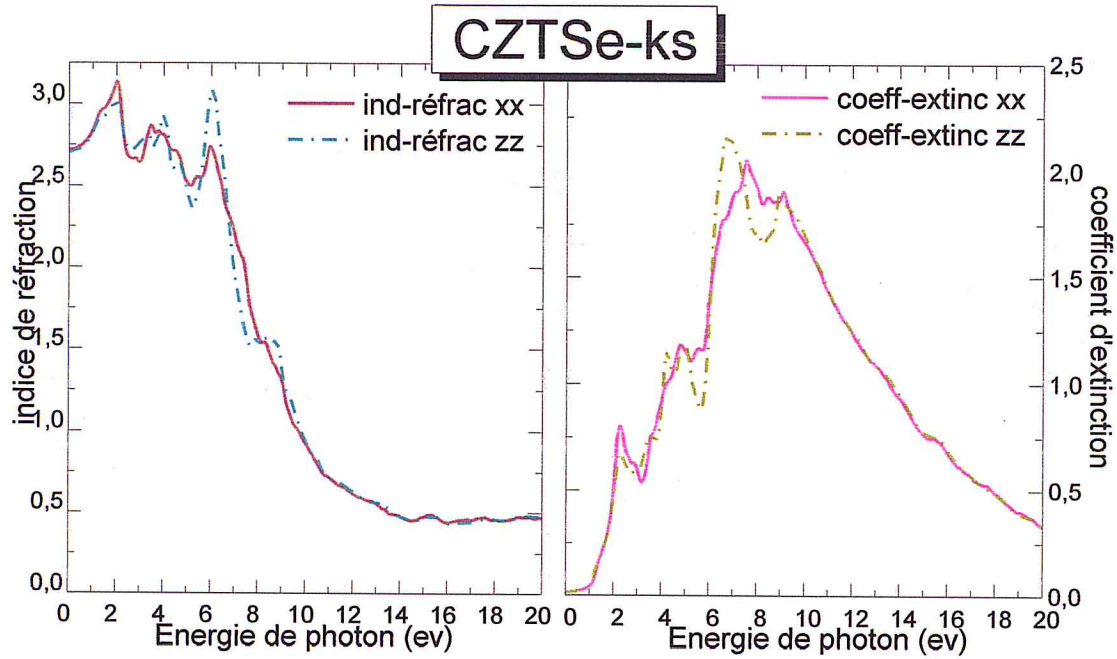


Figure 38. Variation d'indice de réfraction et du coefficient d'extinction selon les directions xx et zz en fonction de l'énergie incidente pour le composé CZTSe-ks.

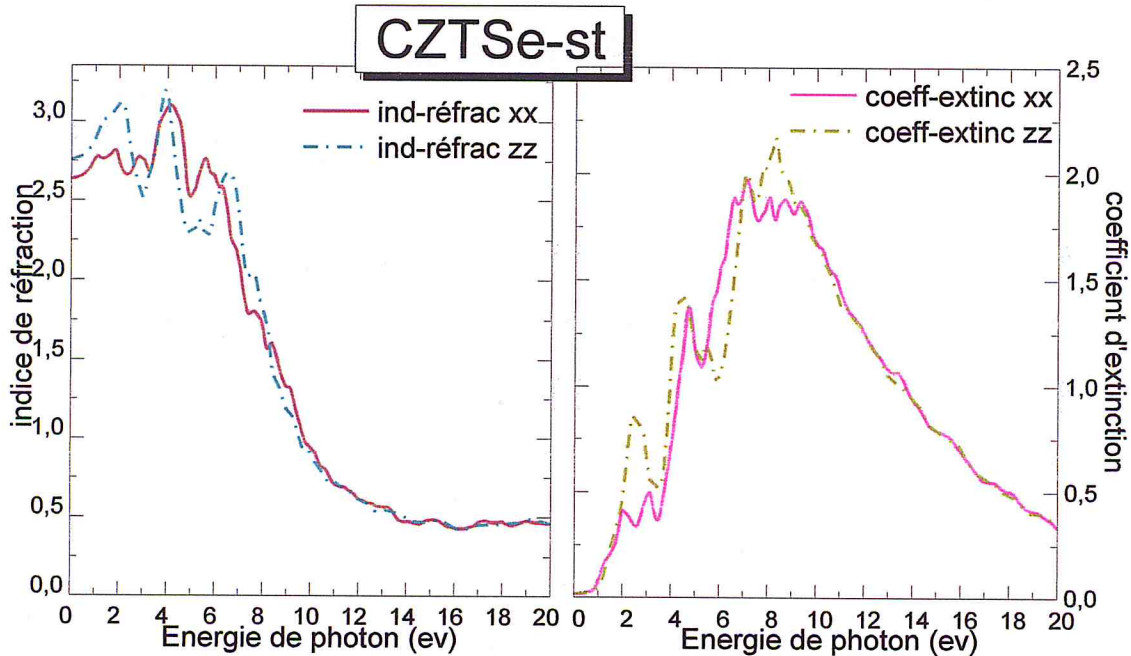


Figure 39. Variation d'indice de réfraction et du coefficient d'extinction selon les directions xx et zz en fonction de l'énergie incidente pour le composé CZTSe-st.

L'indice de réfraction complexe qui est obtenu par la fonction diélectrique explique l'interaction de la lumière avec le milieu. Les spectres illustrent la dispersion des indices de réfraction et des coefficients d'extinction, que nous avons obtenue en utilisant les expressions 8 et 9.

Tableau 13. Pics intenses et leurs énergies ainsi que l'indice de réfraction statique.

Composés	n_{\max}		k_{\max}		n_0	
	Réelle xx	Réelle zz	Imaginaire Xx	Imaginaire zz	$n_{0\ xx}$	$n_{0\ zz}$
<u>CZTS-ks</u>	P=2.8761 E=2.4082	P=2.8159 E=6.9797	P=2.0530 E=7.7144	P=1.953 E=9.7825	2.4941	2.4725
<u>CZTS-st</u>	P=2.8912 E=4.5034	P=2.9997 E=4.3402	P=1.8903 E=10.136	P=2.0214 E=9.1566	2.3973	2.4992
<u>CZTSe-ks</u>	P=3.1321 E=2.0544	P=3.0861 E=6.0817	P=2.0498 E=7.5239	P=2.1736 E=6.8164	2.7173	2.7018
<u>CZTSe-st</u>	P=3.0979 E=4.1497	P=3.1937 E=3.9320	P=1.9717 E=7.0885	P=2.1694 E=8.2858	2.6357	2.7563

P : représente le pic maximal, et E= est son énergie correspondante

Nous regroupons dans le tableau 13, les différents résultats obtenus pour les valeurs des pics intenses (n_{\max} et K_{\max}) ainsi que leurs positions énergétiques, et les valeurs statique d'indice de réfraction suivant la direction x et z à une pulsation nul ($\omega=0$).

L'évolution spectrale de l'indice de réfraction et du coefficient d'extinction suivant l'axe x et presque similaire à l'évolution suivant l'axe z pour les structures kesterite. Les tracés spectraux de l'indice de réfraction et du coefficient d'extinction montrent quatre pics principaux, qui sont les transitions inter-bande entre la bande de valence et de conduction. Le pic majeur des spectres suivant z est plus intense par rapport à l'axe x. Ainsi comme remarqué sur la fonction diélectrique, les matériaux qui ont des structures stannites sont plus anisotropiques que dans le cas des structures kesterite. De ce fait, nous disons que les propriétés optiques changes avec différentes orientations cristallographiques.

Étant donné que notre étude est de prédire et d'étudier la possibilité de trouver des applications optoélectroniques souhaitables à nos matériaux, il est primordial

d'étudier l'anisotropie de la fonction diélectrique et la biréfringence dans l'indice de réfraction complexe. Comme nous pouvons voir sur les spectres des indices de réfraction complexe tracés sur les figures 36-39, nos matériaux CZTS et CZTSe cristallisés dans la structure stannite sont des matériaux biréfringents uniaxes, c'est la double réfraction, un phénomène caractéristique des milieux biréfringents. Les indices de réfraction ordinaire $\bar{n} \parallel \underline{b}$ - axe) et extraordinaire $\bar{n} \parallel \underline{c}$ - axe) sont différents. Cette différence $\Delta_n = n_{\text{extraordinaire}} - n_{\text{ordinaire}}$ est alors appelée biréfringence.

Les valeurs des biréfringences statiques ($\omega=0$) pour les matériaux CZTS-ks, CZTS-st, CZTSe-ks et CZTSe-st sont -0,0216, 0,1019, -0,0155 et 0,1206, respectivement. Les structures kesterite sont des matériaux uniaxe positif et stannite sont des matériaux uniaxe négatif.

La partie imaginaire de l'indice de réfraction complexe, est le coefficient d'extinction ou coefficient d'atténuation qui mesure la décroissance de l'énergie de l'onde électromagnétique traversant le milieu. Les spectres tracés sur les figures 36-39 montrent pour tous nos matériaux, les coefficients d'extinctions atteignent leurs maximums aux régions ultraviolettes.

III. 4. 3. Réflectivité et coefficient d'absorption

La lumière se compose de photon, chacun de ce dernier porte une énergie dépendante de la longueur d'onde. Ces photons peuvent pénétrer dans certaines matières et de même passer au travers. Comme on l'a déjà dit auparavant, le rayonnement lumineux arrivant sur la surface d'un solide peut subir généralement trois événements optiques : la réflexion, la transmission et l'absorption. Dans cette section, nous nous sommes intéressés plus particulièrement par deux phénomènes; la réflexion et l'absorption, à partir desquelles nous pouvons retirés le coefficient d'absorption et la réflectivité, et qui peuvent être calculés directement à partir de l'indice de réfraction n et le coefficient d'extinction K , dans le cas d'une incidence normale de la lumière sur la surface de l'échantillon.

Les spectres de la réflectivité pour les composants ordinaires et extraordinaires sont présentés sur la figure 40. Encore une autre fois, la structure kesterite pour les deux matériaux CZTS et CZTSe a une faible anisotropie par rapport à la structure stannite.

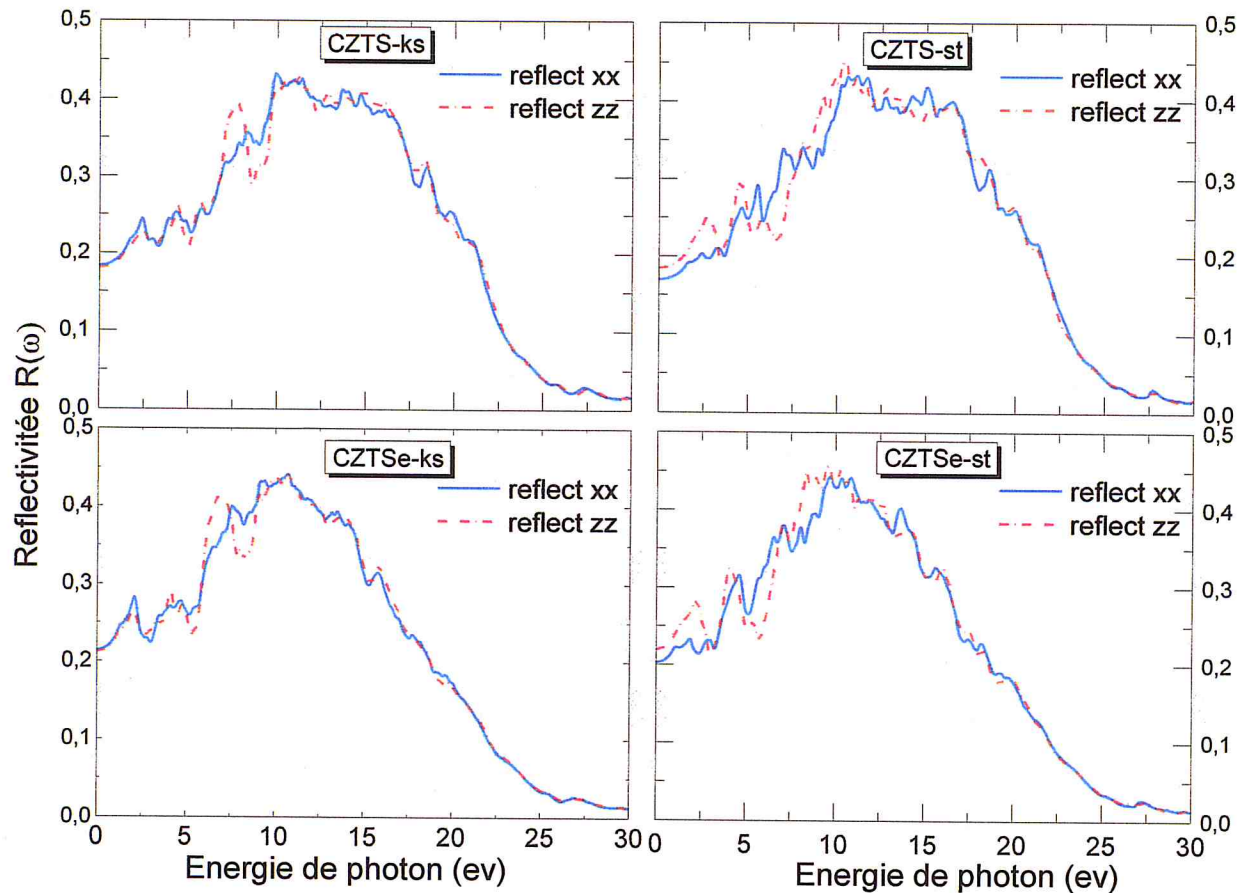


Figure 40. Réflectivité en fonction de l'énergie photonique pour les matériaux CZTS-ks, CZTS-st, CZTSe-ks et CZTSe-st dans les deux directions x et z.

La réflectivité maximale de ces composés se produit dans la gamme d'énergie entre 9,6 et 11,34 eV, qui est dans la région ultraviolette; Ainsi, ces composés peuvent servir des applications possibles pour les rayonnements ultraviolets. En comparant nos matériaux, nous disons que la structure stannite pour le matériau CZTSe s'est présentée plus réfléchissante de la lumière suivant l'axe x et z par rapport aux autres matériaux, une réflectivité maximale de valeurs de 44,21% et 45,61% ce sont notés pour des énergies photoniques de presque 7,7 et 9,6eV, respectivement. La structure kesterite pour le matériau CZTS est considérée comme une structure qui réfléchit moins de lumière si elle sera frappée par une onde électromagnétique le long de l'axe z, où le champ électrique dans ce cas est parallèle à l'axe $c \vec{E} \parallel \underline{c} - \text{axe}$)

Tableau 14. La réflectivité maximale et statique pour chaque matériau.

Composés	R_{\max} (%)		R_0 (%)	
	R_{xx}	R_{zz}	R_{0xx}	R_{0zz}
CZTS-ks	P=43.209 E=11.34126	P=42.977 E=9.873015	18.287	17.983
CZTS-st	P=43.350 E=11.115	P=45.178 E=10.435	16.917	18.358
CZTSe-ks	P=44.063 E=10.707	P=44.461 E=10.680	21.344	21.136
CZTSe-st	P=44.219 E=9.7280	P=45.617 E=9.5920	20.243	21.863

L'absorption de la lumière par un milieu optique est quantifiée par son coefficient d'absorption $\alpha(\omega)$.

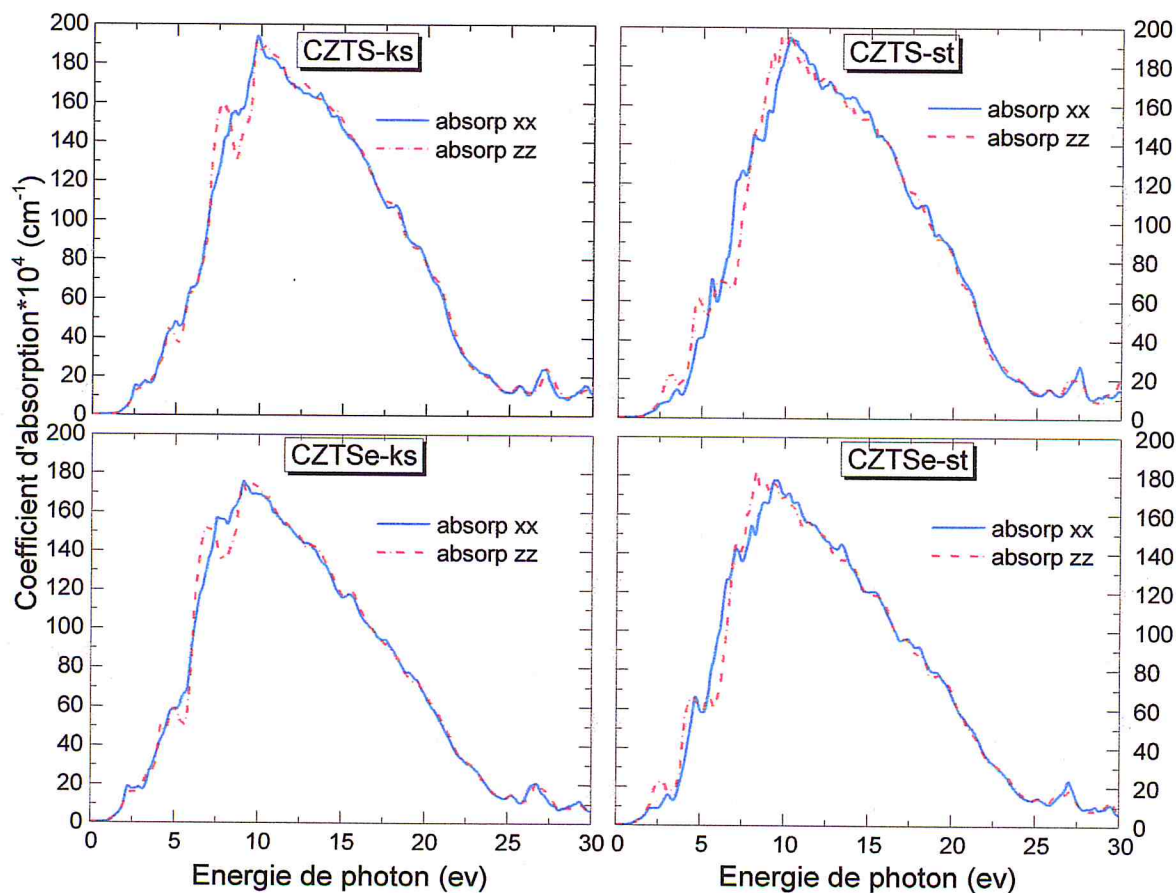


Figure 41. Coefficient d'absorption en fonction de l'énergie pour nos matériaux.

Le coefficient d'absorption est défini comme la fraction de la puissance absorbée dans une unité de longueur du milieu. L'importance de phénomène d'absorption dépend évidemment du nombre de photons présents dans le milieu. Un atome excité situé au niveau d'énergie supérieure a une durée de vie limitée. Ce processus sera mis à profit dans les capteurs de rayonnement.

La variation du coefficient d'absorption calculé à travers l'équation 10 en fonction de l'énergie lumineuse est représentée sur la figure 41, pour les composés CZTS-ks, CZTS-st, CZTSe-ks et CZTSe-st. Un coefficient d'absorption égale à zéro pour tous les composés a été observé pour des photons possédant des énergies inférieures à la largeur de bande interdite (zone IR, proche visible). Le seuil d'absorption se trouve dans la région visible (de 680 à 390nm) aux alentours de 1.5 eV pour le CZTS-ks et CZTS-st, et 1eV pour le CZTSe-ks et CZTSe-st, respectivement. Le bord d'absorption fondamental (fundamental absorption edge en anglais), ou le seuil d'absorption dans nos cas, se déplace vers des énergies plus élevées lorsque nous changeons le Sélénium (Se) par le Soufre (S). Le seuil d'absorption est attribué aux transitions électroniques entre les états occupés de type d, de l'atome de cuivre (Cu) et inoccupés de type s, de l'atome d'étain (Sn). Au-delà de ces points (premiers points critiques), le spectre du coefficient d'absorption fait une accroissance rapide tous en augmentant de l'énergie du photon jusqu'à atteindre une valeur maximal dans la région ultraviolet ($\leq 380\text{nm}$), puis il diminue pour les faibles longueurs d'onde.

III. 5. Conclusion

D'après cette étude des propriétés structurales, électronique et optiques de nos composés quaternaires ; CZTS-ks, CZTS-st, SZTSe-ks et CZTSe-st nous pouvons conclure que l'importance de ses semiconducteurs dans l'application photovoltaïque est due principalement à leurs valeur appropriées du gap direct ainsi qu'à leurs coefficient d'absorption élevée qui balaye une grande partie du spectre lumineux. Dans la première partie de ce chapitre, nous avons pu relever une bonne concordance des paramètres de mailles entre nos valeurs calculées et les données théoriques obtenus auparavant ainsi qu'avec les valeurs mesurées expérimentalement. Dans la partie électronique, l'approximation TB-mBJ a prouvé sa valeur comme une méthode améliorée pour prédire les gaps d'énergies des matériaux. Comme nous l'avons déjà entrevu aussi dans la partie résultat, les propriétés optiques sont liées à la fonction diélectrique complexe et à l'indice de réfraction complexe. La détermination et la compréhension de ces quantités optiques ont donc été un des axes importants de ce travail.

Conclusion et perspectives

Conclusion et perspectives

Durant le travail présenté dans ce manuscrit, plusieurs résultats significatifs ont été obtenus. L'objectif de notre travail était d'étudier deux nouveaux composés dérivés, le $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ et $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ (CZTS et CZTSe) pour une éventuelle application comme absorbeurs pour les cellules photovoltaïques.

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés à l'étude ab-initio par la technique des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW), dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), des propriétés structurales, électroniques et optiques des chalcogénures $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ et $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$, afin de tirer des informations intéressantes sur la structure cristalline et leurs paramètres de maille, structure de bande, densité d'état, fonction diélectrique complexe, coefficient d'extinction, indice de réfraction, coefficient d'absorption, et la réflectivité.

Dans cette conclusion, nous tenons, à souligner les points essentiels suivants:

- (i) Tout d'abord, nous avons étudié les propriétés structurales qui caractérisent l'état fondamental des systèmes considérés telles que le volume à l'équilibre, paramètre de maille, le module d'élasticité isostatique que sa première dérivée. Les quantités structurales ont été calculées par deux types d'approximations: l'approximation de la densité locale (LDA) et l'approximation du gradient généralisée de Burke et Ernzerhof (GGA-PBE), implémentée dans le code de calcul WIEN2K. La stabilité structurale des deux composés selon les deux types de structures (kesterite et stannite) a été étudiée en examinant l'évolution des paramètres de mailles en présence et en absence du phénomène de la relaxation. Ces résultats obtenus sont en bon accord avec d'autres valeurs théoriques et données expérimentales.
- (ii) Par ailleurs, nous avons déterminé les propriétés électroniques telles que le gap d'énergie, la structure de bandes et la densité d'état totale (DOST) et partielle (DOSP). Le calcul des gaps d'énergies prouve que la structure kesterite présente une hauteur de bande interdite plus supérieur à la structure stannite. Ainsi les structures de bandes confirment la nature directe du gap pour nos composés (CZTS-ks-st et CZTSe-ks-st) dans le point Γ de la première zone de Brillouin.

L'approximation TB-mBJLDA permet de reproduire des valeurs très comparables aux valeurs expérimentales et ils sont acceptable par rapport aux autres résultats calculés par la LDA, GGA, EV-GGA et TB-mBJGGA. La DOST et DOSP nous ont permis de scruter les différents bandes constituants ces composés, la bande de conduction, bande de valence et la bande interdite.

- (iii) Ensuite, pour étudier le comportement de ces deux semi-conducteurs quaternaires le CZTS et le CZTSe, vis-à-vis de la lumière, nous avons calculés théoriquement leurs propriétés optiques. À partir de la fonction diélectrique complexe, nous avons déduit les grandeurs optiques telles que la réflectivité, le coefficient d'extinction, le coefficient d'absorption et l'indice de réfraction. Nous avons appliqués dans la détermination des grandeurs optiques des paramètres d'entrées ajustables, l'élargissement et l'opérateur ciseau. Le premier paramètre détermine la hauteur des pics, tandis que le deuxième corrige la sous-estimation du gap d'énergie par rapport à la valeur expérimentale. A partir de ces calculs, nous avons bien démontré que ces composés gardent une absorption dans la gamme d'énergie UV-Visible du spectre électromagnétique, et que ces derniers ne sont pas favorables à l'utilisation IR.
- (iv) Finalement, d'après nos expériences courtes sur l'utilisation du code WIEN2K, il s'avère que ce programme est un code très satisfaisant à la prédiction des propriétés fondamentales des matériaux cristallins.

Références Bibliographiques

- [1] F. Mesa, C. Calderón, G. Gordillo, *Thin Solid Films*, 518, 1764–1766, (2010).
- [2] K. Zimmer et al, *Physics Procedia*, 56, 1024–1033, (2014).
- [3] N. M. Shinde, D. P. Dubal et al, *Materials Research Bulletin*, 47, 302–307, (2012).
- [4] S. G. Lee, J. Kim et al, *Current Applied Physics*, 14, 254-258, (2014).
- [5] D. A. R. Barkhouse, O. Gunawan et al, *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 20, 6-11, (2012).
- [6] Ito, K. Nakazawa, *Japanese Journal of Applied Physics*, 27, 2094-2097, (1988).
- [7] Peter Y. Yu, *Fundamentals of semiconductors*, London New York, page 22-23, (March 2010), ISBN: 978-3-642-00709-5.
- [8] S. M. SZE, *Semiconductor Devices Physics and Technology*, 2nd edition, John Wiley and Sons Ltd, ISBN 0-471-33372-7, (2002).
- [9] A. P. Godse, et U. A. Bakshi, *Semiconductor devices and circuits*, Edition Technical publications Pune, ISBN: 978-81-8431-298-0, (2008).
- [10] N.P. Deshpande, *Electronic devices and circuits, Principles and applications*, Edition Tata McGraw-Hill, ISBN-10-0-07-061711-2, (2007).
- [11] Donald A. Neamen, *Semiconductor Physics and Devices Basic Principles*, edition McGraw-Hill High-Education, ISBN: 0-07-232107-5, (2003).
- [12] U. K. Mishra, J. Singh, *Semiconductor Device Physics and Design*, Springer, ISBN: 978-1-4020-6480-7, (2008).
- [13] Thomas Ihn, *Semiconductor Nanostructures*, Oxford New York, ISBN: 978-0-19-953442-5 (Hbk), (2010).
- [14] Bahi Ouafa, mémoire de master académique, université de Kasdi Merbeh Ouargla, (2014).
- [15] F. Braun, *Über die Stromleitung durch Schwefelmetalle*, *Ann. Phys. Chem.*, 153, 556 (1874).
- [16] H. J. Hound, *A Note on Carborundum*, *Electron World*, 19, 309 (1907).
- [17] A. Donald Neamen, *Semiconductor Physics and Devices Basic Principles*, edition McGraw-Hill High-Education, ISBN 0-07-232107-5, 2003.
- [18] W. Shockley, *Bell Syst. Tech. J* 28, 435 (1949).
- [19] J. Bardeen, W. H. Brattain, *Phys. Rev.* 71, 230 (1948).
- [20] J. Czochralski, *Ein neues Verfahren zur Messung der Kristallisationsgeschwindigkeit der Metalle*, *Z. Phys. Chem.*, 92, 219 (1918).

- [111] Xiancong He et Honglie Shen, *PHYSICA SCRIPTA* 85, 035302 (5pp), DOI: 10.1088/0031-8949/85/03/0355302, (2012).
- [112] N. Nakayama and K. Ito, *Appl. Surf. Sci.* 92, 171, (1996).
- [113] Xiancong He, Holingli Shen, *Phys. B* 406, 4604e4607, (2011).
- [114] Shiyou Chen, X. G. Gong, Aron Walash and Su-Huai Wei, *Applied physics letters* 94, 041903, DOI: 10.1063/1.3074499, (2009).
- [115] P.M.P. Salomé et al, *Solar Energy Materials & Solar Cells* 101, 147–153, (2012).
- [116] O. Mebktoub, T. Ouahrani et al, *journal of alloys and compounds* 653, 140-147, (2015).
- [117] Jonathan J. Scragg et al, *phys. stat. sol. (b)* 245, N° 9, 17772-1778, DOI: 10.1002/pssb.200879539, (2008).
- [118] Kyoo-Ho Kim and Ikhlasul Amal, *Electronic Materials Letters*, vol 7, N° 3, pp 225-230, DOI: 10.1007/s13391-011-0909-x, (2011).
- [119] G. Zoppi et al, *PROGRESS IN PHOTOVOLTAICS: RESEARCH AND APPLICATIONS*, 17, 315-319, DOI: 10.1002/pip.886, (2009).
- [120] Satoshi Nakamura, Tsuyoshi Maeda and Takahiro Wada, *Japanese journal of applied physics* 49, 121203, (2010).
- [121] Silvana Botti et al, *APPLIED PHYSICS LETTERS* 98, 241915, doi: 10.1063/1.3600060, (2011).
- [122] Peter Y. Yu, Manuel Cardona, *Fundamentals of Semiconductors Physics and Materials Properties*, 4th edition, Springer, ISSN : 1868-4513, (2010).
- [123] Pradeep Jain, Jagrati Sahariya, H.S. Mund, M. Sharma, B.L. Ahuja, *Ab initio calculations for electronic and optical properties of explosive silver azide*, *Computational Materials Science* 72, 101-106, (2013).
- [124] Claus Klingshirn, *Semiconductor Optics*, 2nd edition, Springer, ISSN : 1439-2674, (2005).
- [125] H.A. Karmers, *collected Science papers*, North-Holland, R. Amsterdam, L. Kronig, *J. OPT. Soc. Am.* 12, 547, (1926).
- [126] Anna Delin, *Relation between broadening and Kramers-Kronig transformation of calculated optical spectra*, *Optics Communications* 167, 105-109, (1999).

- [92] Koller D, Tran F and Blaha P, Phys. Rev. B 83, 195134, (2011).
- [93] Jörg Behler , Comparison of Different Methods and Codes : (L)APW, LMTO, PAW, Pseudo Potentials, Gaussians, etc., Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft, Berlin, Germany, (2005).
- [94] J. C. Slater, Wave Functions in a Periodic Potential, Phys. Rev. 51, 846, Published 15 May (1937).
- [95] OUAHRANI Tarik, Calcul des propriétés structurales, thermiques et optiques des composés chalcopyrites par la méthode FP-LAPW, Thèse de doctorat, Université Abou Bakr Bel-Kaid de Telemcen, Algérie, (2011).
- [96] DAVID J. SINGH, LARS NORDSTROM, PLANEWAVES, PSEUDOPOTENTIALS AND THE LAPW METHOD, Springer, 2nd edition, ISBN 10 : 0-387-28780-9, (2006).
- [97] O. Krogh Andersen, Linear methods in band theory, Phys. Rev. B. 12, 8, (1975).
- [98] Peter Blaha, Karlheinz Schwarz et al, Users Guide, WIEN2K An Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal, (2014).
- [99] Susan Schror, Solar energie materials & solar cells, 95, 1482-1488, Germany, (2011).
- [100] L. O. Brockway, The crystal structure of stannite, $\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$, 434-441, (1934).
- [101] F. D. Murnaghan, Proc. Symp. Appl. Math1, 158, (1949).
- [102] Dass, Piyush Kuchhal and Narsingh, PARAMANA journal of physics, vol 61, N°4, pp 753-757, 1 avril 2003.
- [103] Mirjana Dimitrievska et al, American chemical society, DOI: 10.1021/acs.Inorgchem.6b03008, (2006).
- [104] Stoshi Nakamura and Takahiro Wafa, Japanese journal of Applied physics 5004DP07, (2011).
- [105] S. Chen, G. X. Gong, and S. H. Wei, Appl. Phys. Lett. 94, 041903, (2009).
- [106] Khelfane Amar, rapport de confirmation, centre CRTSE, décembre 2016.
- [107] G. Sresh Babu, Y. B. Kumar et al, Semiconductor Science and Technology, DOI: 10.1088/0268-1242/23/8/085023, (2008).
- [108] C. Sevik and T. Cagin, physical review B 82, 045202, (2010).
- [109] C. Sevik and T. çagin, Appl. Phys. Lett. 95, 112105, (2009).
- [110] Satoshi Nakamura et al, Phys. Status solidi C6, Vol. 1261-1265. DOI: 10.1002/pssc.200881236, (2009).

- [75] Lee J G, Computational Materials Science, CRC Press Taylor & Francis Group, ISBN: 978-1-4398-3616-3, (2012).
- [76] Victor Antonov, Bruce Harmon and Alexander Yaresko, Electronic Structure and Magneto-Optical Properties of Solids, KLUWER ACADEMIC PUBLISHERS, ISBN : 1-4020-1906-8, (2004).
- [77] Peter Atkins, Ronald Friedman, Molecular quantum mechanics, 4th edition, OXFORD university press, ISSN: 0-19-927498-3, (2005).
- [78] D. Langreth, J. Perdew, Phys. Rev. B 21 5469, (1980).
- [79] W. Kohn, L. J. Sham, Phys. Rev. 140 1133-1138, (1965).
- [80] B. Hammer, L. B. Hansen, and J. K. Norskov, Improved adsorption energetics within density-functional theory using revised Perdew-Burke-Ernzerhof functionals, Phys. Rev. B 59, 7413, (1999).
- [81] Zhigang Wu and R. E. Cohen, More accurate generalized gradient approximation for solids, Phys. Rev. B 73, 235116, (2006).
- [82] Georg K. H. Madsen, Functional form of the generalized gradient approximation for exchange : The PBE_ functional, Phys. Rev. B 73, 235116, (2006).
- [83] John P. Perdew, Adrienn Ruzsinszky, Gábor I. Csonka, Oleg A. Vydrov, Gustavo E. Scuseria, Lucian A. Constantin, Xiaolan Zhou, and Kieron Burke, Restoring the Density-Gradient Expansion for Exchange in Solids and Surfaces, Phys. Rev. Lett. 100, 136406, (2008).
- [84] J.P. Perdew, in Electronic Structure of Solids, Akademie Verlag, (1991).
- [85] John P. Perdew, Kieron Burke, and Matthias Ernzerhof, Generalized Gradient Approximation Made Simple, Phys. Rev. Lett. 77, 3865, (1996).
- [86] E. Engel and S. H. Vosko, Exact exchange-only potentials and the virial relation as microscopic criteria for generalized gradient approximations, Phys. Rev. B. 47, 20, (1993).
- [87] Philipp Dufek, Peter Blaha, and Karlheinz Schwarz, Applications of Engel and Vosko's generalized gradient approximation in solids, Phys. Rev. B. 50, 11, (1994).
- [88] Becke A D and Johnson E R, J. Chem. Phys. 124 221101, (2006).
- [89] Tran F and Blaha P, Phys. Rev. Lett. 102, 226401, (2009).
- [90] Fabien Tran, Peter Blaha and Karlheinz Schwarz, Band gap calculations with Becke-Johnson exchange potential, J. Phys: Condens. Matter 19, 196208, (2007).
- [91] Karlheinz Schwarz, DFT calculations of solids with LAPW and WIEN2k, Journal of Solid State Chemistry 176, 319-328, (2003).

A Practical Introduction, John Wiley and Sons, Inc, ISBN: 978 0 470 373170, (2009).

[61] P. Hohenberg, W. Kohn, Phys. Rev. 136 864-871, (1964).

[61] L. H. Thomas, The calculation of atomic fields, Proc. Cambridge. Phil. Roy. Soc. 23, 542-548, (1927).

[62] E. Fermi, une méthode statistique par la détermination des lacunes propriétés de l'atome, Rend. Accad. Naz. Lincei, 6, 602-607, (1927).

[63] P. A. M. Dirac, Proc. Roy. Soc. London A11.7, 610-624, (1928).

[64] P. A. M. Dirac, Proc. Roy. Soc. London A118 351-361, (1928).

[65] Robert van Leeuwen, Density functional approach to the many-body problem: key concepts and exact functionals, Theoretical Chemistry, Materials Science Centre, The Netherlands.

[66] R. G. Parr, W. Yang, Density-Functional Theory of Atoms and Molecules, Oxford Uni-versity Press, Oxford, (1989).

[67] Ziane Mohamed Issam, Contribution à l'étude des propriétés électroniques, structurales, et optique du ternaire GaNAs et du quaternaire InGaNAs par la méthode FP-LAPW, thèse de doctorat, université de Djilali Liabes Sidi Bel Abes, 22 octobre 2015.

[68] Errol Lewars, Computational chemistry, Introduction to the theory and applications of molecular and quantum mechanics, KLUWER ACADEMIC PUBLISHERS, ISSN: 0-306-48391-2, (2003).

[69] W. Kohn, L. J. Sham, Phys. Rev. 140 1133-1138, (1965).

[70] Lee J G, Computational Materials Science, CRC Press Taylor & Francis Group, ISBN: 978-1-4398-3616-3, (2012).

[71] Xavier Rocquefelte, Modélisation du comportement électrochimique de matériaux pour batteries au lithium à partir de calculs de premiers principes, thèse de doctorat, université de Nantes, 2 octobre 2001.

[72] Maylis Orio, Étude par la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité des propriétés électroniques et magnétiques de complexes de fer. Application aux systèmes Page 148 Bibliographie de types Catalase et Fer-Soufre, Thèse de doctorat, l'Université Joseph Fourier, Grenoble I, France, (2007).

[73] HERMAN J. C. BERENDSEN, SIMULATING THE PHYSICAL WORLD Hierarchical Modeling from Quantum Mechanics to Fluid Dynamics, CAMBRIDGE UNIVERSITY PRESS, ISBN-13 978-0-511-29491-4, (2007).

[74] Dirac P A M, Proc. Cambridge Phil. Soc. 26 376, (1930).

- [40] Yurong. et al, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, vol 429, 1 May (2017), pages 40-44.
- [41] Kaya et al, Journal of Solid State Chemistry, vol 226, (2015), pages 215–218.
- [42] R. B. Hall , R. W. Birkmire , J. E. Phillips , and J. D. Meakin . Appl. Phys. Lett. 38 ,925 (1981).
- [43] K. Ito and T. Nakazawa, Jpn. J. Appl. Phys., vol. 27, no. Part 1, No. 11, pp. 2094–2097, (1988).
- [44] H. Katagiri et al, A Thin Solid Films, 517, 2455–2460, (2009).
- [45] H. Jiang et al, J. Journal of Materials Chemistry, 22, 7502-7506, (2012).
- [46] W. Wang et al, Advanced Energy Materials, 4, 1301465(5pp), (2014).
- [47] G. Kühn and H. Neuman, Z. Chem, ISSN 0044-2402, 27, p.197, (1987).
- [48] E. Schrödinger, Ann. Phys. 79, 361 (1926).
- [49] Victor Antonov, Bruce Harmon and Alexander Yaresko, Electronic Structure and Magneto-Optical Properties of Solids, KLUWER ACADEMIC PUBLISHERS, ISBN: 1-4020-1906-8 (2004).
- [50] F. Seitz, The modern theory of solids, New-York (1964).
- [51] P. Kiréev, La Physique des semi-conducteurs, édition Mir, Moscou (1975).
- [52] Eric Cancès, Claude Le Bris, Yvon Maday, Méthodes mathématiques en chimie quantique. Une introduction, Springer, ISBN: 1154-483X, 2006.
- [53] D. R. Hartree, The Wave Mechanics of an Atom with a Non-Coulomb Central Field. Part I. Theory and Methods, Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society 24, 89, doi: 10.1017/S0305004100011919 (2008).
- [54] D. R. Hartree, the calculation of atomic structures, Wiley, New York (1957).
- [55] Barry Simon et Elliott H. Lieb communication mathematical physics 53 187-194 (1977).
- [56] A. Szabo et N.S. Ostlund, Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Theory, Ed. McGraw-Hill, New York (1989).
- [57] R. M. Dreizler, E. K. U. Gross, Density Functional Theory, An Approach to the Quantum Many-Body Problem, Springer-Verlag, Berlin, (1990).
- [58] R. G. Parr, W. Yang, Density-Functional Theory of Atoms and Molecules, Oxford University Press, Oxford (1989).
- [59] James Patterson, Bernard Bailey, Solid-State Physics Introduction to the Theory, 2nd edition, Springer, ISSN: 978-3-642-02588-4, (2010).
- [60] DAVID S. SHOLL, JANICE A. STECKEL, DENSITY FUNCTIONAL THEORY,



- [21] P. W. Bridgman, Proc. Am. Acad. Arts Sci 60, 303 (1925).
- [22] Von H. Welker, Uber Neue Halbleitende Verbindungen, Z. Naturforsch, 7a, 744-749 (1952).
- [23] W. G. Pfann, Semiconductor Signal Translating Device, U.S. Patent 2, 597.028 (1952).
- [24] C. J. Frosch and L. Derrick, J. Electrochem. Soc 104, 547 (1957).
- [25] J. Andrus, Fabrication of Semiconductor Devices, U.S. Patent 3,122,817 (field 1957; granted 1964).
- [26] N. N. Sheftal, N. P. Kokorish, and A. V Krasilov, Bull. Acad. Sci U.S.S.R, Phys. Ser. 21,140 (1957).
- [27] V. Shockley, Forming Semiconductor Device by Ionic Bombardment, U.S. Patent 2,787,564 (1958).
- [28] F. M. Wanlass and C. T. Sah, Tech. Dig. IEEE Int. Solid-State Circuit Conf, p.32, (1963).
- [29] H. M. Manasevit and W. I. Simpson, J. Electrochem. Soc., 116, 1725 (1969).
- [30] A. Y. Cho, Film Deposition by Molecular Beam Technique, J. Vac. Sci. Technol. 8, S. 31 (1971).
- [31] B. Davari, et al, Tech. Dig. IEEE Int. Electron Devices Meet., p. 61 (1989).
- [32] Henry Mathieu et Hervé Fanet, physique des semi-conducteurs et des composants électroniques, 6^{ème} édition, Dunod, ISBN : 978-2-10-054134-8, Paris (2009).
- [33] Philippe Jaussaud, Auguste Bravais et les réseaux cristallins, Université de Lyon, « Année internationale de la cristallographie », (2014).
- [34] Jean-Jacques Rousseau et Alain Gibaud, Cristallographie géométrique et radiocristallographie, 37^{me} édition, ISBN: 978-2-10-050198-4, Paris (2000, 2007),.
- [35] Rolf Enderlein and Norman J.M.Horing, Fundamentals of semiconductor physics and devices, ISBN: 981-02-2387-0, (October 1996).
- [36] D.LOHEZ et LANNOO, physique des solides I.S.E.N, France 1^{er} mars 1974.
- [37] Bilbao crystallography server.
- [38] Abderrachid Bechir, thèse de doctorat, effet du désordre et du substrat sur la structure électronique dans les alliages semiconducteurs III-V, université Mentouri de Constantine, (18 janvier 2006).
- [39] Abdolmajid Moghtada and Rouholah Ashiri, Ultrasonics Sonochemistry 33, 141-149, (2016).