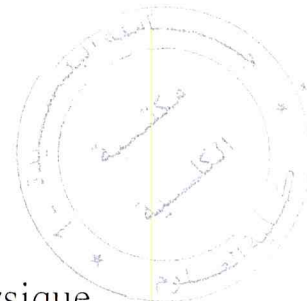


MA 530 16 1
République algérienne démocratique et populaire
Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique
Université Saad Dahleb Blida 1



Faculté des sciences
Département de physique



Mémoire de fin d'étude
Pour l'obtention du diplôme de Master en Physique

Option : Physique des matériaux

Thème :

**Etude théorique des propriétés optique de
l'alliage $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$ pour des
compostions $x=0, 0.5$ et 1**

Présenté par :

ZERMANE Wafia

Préparé en collaboration de laboratoire CRTSE et LASICOM

Soutenu le 04 / 07 / 2018 devant le jury composé de :

BOUZAKI Mohammed Mostafa	MCB	Uni. de Blida 1	Président
BOUTAHRAOUI Belkacem	MAA	Uni. de Blida 1	Examinateur
ZIANE Mohamed Issam	MRB	CRTSE	Encadreur
TABLAOUI Meftah	MRA	CRTSE	Co-encadreur

Blida1-07-2017/2018

MA-530-116-1

ملخص

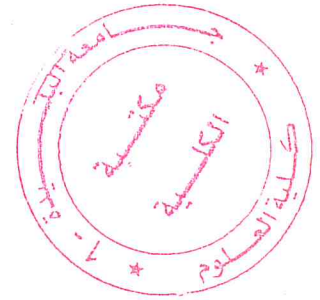
الرغبة في العثور على مواد أخرى ذات خواص جديدة أو محسنة ، الفيزياء الحاسوبية للمواد ظهرت بسرعة كأداة واعدة جدا تستخدم في علم المواد هذا .
الكل يشير إلى أن هذا الاتجاه سيستمر في التسارع وأن التقدم في العديد من المجالات سيعتمد بشكل متزايد على تطوير مفاهيم وتقنيات جديدة ووسائل حسابية متقدمة .

جذبت فئة من المواد المسماة بـ chalcogenides ذات تشكيل رباعي من مجموعة $A_2-B-C-VI_4$ اهتماما كبيرا بسبب خصائصها البصرية الاستثنائية .

أحد أهم تطبيقات هذه المواد ذات التركيبة الرباعية هو فائدها كمواد لامتصاص الضوء في التطبيقات الضوئية ، وهو أمر ممكن بسبب معامل الامتصاص المرتفع ، والحركة الإلكترونية العالية والقوية ووفرة العناصر المكونة .

لقد تطورت كفاءة الخلايا الشمسية القائمة على المركبات الرباعية $I2-II-IV-VI_4$ $Cu_2ZnSnSe_4$ (CZTSe) بسرعة في العقود الأخيرة ، ولكن لا تزال هناك حاجة إلى تحسينات هامة للوصول إلى المستويات التجارية أفضل من التي هي عليه الآن .

الهدف الرئيسي من هذا العمل هو استكشاف عن طريق الوسيلة الحسابية FP-LAPW المعتمدة في كود حساب WIEN2K ، الكميات الضوئية للمواد الخماسية $Cu_2ZnSn (SxSe_{1-x})_4$ وذلك بتغيير العناصر المكونة لها x من 0 ، 0.5 و 1 .



Résumé

Apporté par le désir de trouver d'autres matériaux avec des propriétés nouvelles ou améliorées, la physique computationnelle des matériaux a rapidement émergé comme un outil très prometteur utilisé dans cette science des matériaux. Tout indique que cette tendance va continuer à s'accélérer et que les progrès dans de nombreux domaines dépendront de plus en plus du développement de nouveaux concepts et de nouvelles techniques et codes de calcul. Les chalcogénures quaternaires du groupe $A_2-B-C-VI_4$ ont attiré une attention considérable en raison de leurs caractéristiques optoélectroniques exceptionnelles. L'une des applications les plus importantes des chalcogénures quaternaires est leur utilité en tant que matériaux absorbant de la lumière dans les applications photovoltaïques, ce qui est possible en raison de leur coefficient d'absorption élevé, sa grande mobilité des électrons et de sa forte abondance des éléments constitutifs. L'efficacité des cellules solaires à base des composés quaternaires $I_2-II-IV-VI_4$ Cu_2ZnSnS_4 (CZTS) et $Cu_2ZnSnSe_4$ (CZTSe) s'est rapidement développée au cours des dernières décennies, mais des améliorations significatives sont encore nécessaires pour atteindre des niveaux commercialement viables.

Objectif principale de ce travail est d'explorer par la méthode FP-LAPW implémentée dans le code de calcul WIEN2K, les quantités optiques de l'alliage quinaire $Cu_2ZnSn(S_xSe_{1-x})_4$ en changeant leurs stœchiométries constituantes x de 0, 0.5 et 1.

Abstract

Brought by the desire to find other materials with new or improved properties, the computational physics of materials quickly emerged as a very promising tool used in this materials science. All indications are that this trend will continue to accelerate and that progress in many areas will increasingly depend on the development of new concepts and new techniques and calculation codes. The quaternary chalcogenides of the A2-B-C-VI4 group attracted considerable attention because of their exceptional optoelectronic characteristics. One of the most important applications of quaternary chalcogenides is their usefulness as light absorbing materials in photovoltaic applications, which is possible due to their high absorption coefficient, high electron mobility and strong abundance of constituent elements. The efficiency of solar cells based on the quaternary compounds I2-II-IV-VI4 Cu₂ZnSnS₄ (CZTS) and Cu₂ZnSnSe₄ (CZTSe) has developed rapidly in recent decades, but significant improvements are still needed to reach commercial levels viable.

Main objective of this work is to explore by the FP-LAPW method implemented in the WIEN2K calculation code, the optical quantities of the quinary alloy Cu₂ZnSn(S_xSe_{1-x})₄ by changing their constituent stoichiometries x from 0, 0.5 to 1 .

Remerciements

Un grand remerciement au DIEU qui ma donner le pouvoir pour réaliser ce modeste travail.

*Je tiens d'abord d'offre tous mes remerciements à monsieur **ZIANE Mohamed Issam** qui m'a poursuivi et m'a encadré durant cette période de préparation de mon mémoire de Master II, dont il m'a donné son temps et son expérience ainsi que pour son encouragement et la grande confiance qu'il m'a accordée. De plus pour tous les membres du centre de recherche en technologie des semi-conducteurs pour l'énergétique (**CRTSE**) et spécialement monsieur **TABLAOUI Meftah**, mon co-encadreur, et à tous ceux que je n'ai pas cité ici, et ils sont nombreux, dont la présence et le soutien m'ont donné la volonté d'aller jusqu'au bout de ce travail.*

*Je remercie chaleureusement toute l'équipe du laboratoire **LASICOM**, spécialement le professeur et directeur du laboratoire **M. DERBAL**, ainsi que **A. Boumaddienne** pour ces conseils valeureuses. Un grand merci aussi à tous les autres membres:*

M^{me} F. BOUAMRA, M^{se} B. REKIK et M^{me} S. OUIR.

*Mes remerciements chaleureux sont aussi adressés aux Chef de département de physique Monsieur **Mouzalide** l'Université Saad Dahlab Blida 1 et tous les membres de département de physique.*

En suite un grand remerciement à tous qui ont participé et ont m'aidé de loin ou du proche, et ceux qui m'ont apporté leur soutien.

Mes camarades et mes amis.

À la fin, tous mes remerciements à ma famille pour cet réussite.

Dédicaces

Je dédie ce Modest travail :

*À ma vie et mon bonheur, à la lumière de mes jours, ma chère mère,
la source de mes pouvoirs.*

À la mémoire de mon père qui nous a quittés depuis 6 ans.

Et à tous mes chères sœurs et mon frère.

*À monsieur **A. DEMIAI** qui nous a quitté pendant cette formation
de master après avoir laissé un grand respect à l'épris de tous qui ont
connait.*

*À ma deuxième famille mes chères camarades: Sadaoui Ryma
, Kadri Nabila , Amrouche Meriem , chaïb Amir , Boudjellal Ilyas,
chemouri Douadi.*

Table des matières

Résumés	i
Remerciements	iv
Dédicace	v
Tables des matières	vi
Liste des figures	ix
Liste des tableaux	Xii
SYMBOLES ET ABREVAITIONS	xiii
INTRODUCTION GENERALE	1
Chapitre 1 : Etat de l'art sur les matériaux semi-conducteurs	4
1. Introduction	4
2. Energies renouvelables	4
2.1. L'énergie photovoltaïque	5
2.2. Les cellules solaires photovoltaïques	5
2.3. Matériaux pour énergies solaires	6
3. Les semi-conducteurs (SC)	7
3.1. Définition	7
3.2. Les éléments semi-conducteurs	7
3.3. Composés et alliages semi-conducteurs	8
4. Classification des matériaux selon la théorie des bandes et les propriétés électronique	10
4.1. Gap d'énergie	12
4.1.1. Gap direct et indirect	12
5. Structure des solides cristallins	13
6. Système et réseau cristallin	14
7. Réseau réciproque et zone de Brillouin	17
8. Matériaux à base de chalcogènes (les chalcogénures)	19
Références Bibliographique	23
Chapitre 2 : La théorie de la fonctionnelle de la densité « DFT ».....	25
1. Introduction	25
2. Equation de Schrödinger	25
2.1. L'approximation de Bon-Oppenheimer	27

2.2. La théorie de la fonctionnelle de la densité « DFT ».....	28
2.2.1. La théorie de Hohenberg-Kohn	29
2.2.1.1. Premier théorème de Hohenberg et Kohn	30
2.2.1.2. Deuxième théorème de Hohenberg et Kohn	30
2.2.2. Les équations de Kohn et Sham	31
2.2.3. Résolution des équations de Kohn et Sham	33
2.3. Fonctionnelles d'échange et de corrélation	34
2.3.1 Approximation de la densité locale « LDA ».....	34
2.3.2. Approximation du gradient généralisé « GGA »	35
2.3.3. L'approximation EV-GGA (Engel-Vosko).....	36
2.3.4. L'approximation TB-mBJ (Beck-Johnson modifié par Tran et Balaha). 37	
2.3.5. Méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW).....	38
Références Bibliographique	41
Chapitre 3 : Résultats et discussion (Calcul des propriétés).....	44
1. Introduction	44
2. Détails de calcul	44
2.1. Organigramme de la méthode FP-LAPW (Code Wien2k).....	46
3. Calculs des propriétés structurales, électroniques et optiques de l'alliage $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$ pour des composition $x=0, 0.5$ et 1	48
3.1. Structure cristalline	48
3.2. Relaxation Structurale	53
3.3. Optimisation géométrique	55
4. Etude des propriétés électroniques	62
4.1. Gap et structure de bandes électroniques	62
4.2. Densités d'états	67
5. Etude des propriétés optique	70
5.1. Rappel théorique	70
5.2. La fonction diélectrique complexe	72
5.3. Indice de réfraction complexe	76
5.4. La conductivité optique et Réflectivité	79
5.5. Le coefficient d'absorption	82
Références Bibliographiques	85
CONCLUSION	87

Liste des Figures

Figure. 1. Le rayonnement solaire	5
Figure. 2. Type de cellules solaires	7
Figure. 3. Représentation symbolique d'un atome de Silicium (Si) et germanium (Ge) dans les deux cas, l'orbite extrême comporte quatre électrons	8
Figure. 4. Les groupes des semi-conducteurs	9
Figure. 5. Les bandes permises et non permises pour trois types de matériaux	10
Figure. 6. Conductivité électrique à température ambiante de quelques Matériaux	11
Figure. 7. Représentation du gap direct pour le GaAs	12
Figure. 8. Représentation du gap direct pour le Si	13
Figure. 9. Représentation du réseau cristallin	15
Figure. 10. Les 14 réseaux de Bravais	16
Figure. 11. Correspondance entre le réseau direct (A) et le réseau réciproque (B).....	18
Figure. 12. Représentation schématique du théorème de Hohenberg -Kohn.....	30
Figure. 13. La boucle auto-cohérente de la résolution des équations de Kohn-Shan.....	34
Figure. 14. Potentiel « Muffin-tin »	39
Figure. 15. Fichier d'entrée « case.struct »	46
Figure. 16. Organigramme du code Wien2k	47
Figure. 17. Structure cristalline du zinc blende de ZnS ((a), (b) chalcocopyrite CuInS ₂ , (c) kesteriteCZTSe (1x1x1), (d) stanniteCZTSe (1x1x1) et (e) StanniteCZTSe (2x2x2). Les couleurs ; bleu, gris, rouge et vert, dans les figures (c,d,e) représente respectivement les atomes du Zinc, du Cuivre, de l'Etain et du Sélénium	50
Figure. 18. Traçage de l'énergie minimale en fonction de configuration possible.....	52

Figure. 19. (a) la structure conventionnelle de $CZTS_{0.5}Se_{0.5}$ et (b) la cellule élémentaire primitive	53
Figure. 20. Représentation structurale du CZTSe pour (a) la configuration non-relaxée et (b) relaxée.....	54
Figure. 21. Représentation structurale du $CZTS_{0.5}Se_{0.5}$ pour (a) la configuration non-relaxée et (b) relaxée	54
Figure. 22. Représentation structure de CZTS pour (a) la configuration non-relaxée et (b) relaxée	54
Figure. 23. Variation de l'énergie totale en fonction du volume pour $Cu_2ZnSnSe_4$ non-relaxée et relaxée	57
Figure. 24. Variation de l'énergie totale en fonction du volume pour $Cu_2ZnSn(S_{0.5}Se_{0.5})_4$ non-relaxée et relaxée	57
Figure. 25. Variation de l'énergie totale en fonction du volume pour Cu_2ZnSnS_4 non-relaxée et relaxée.....	57
Figure. 26. La relation entre le rapport c/a et l'énergie totale $Cu_2ZnSnSe_4$ non-relaxée et relaxée.....	58
Figure. 27. La relation entre le rapport c/a et l'énergie totale pour $Cu_2ZnSn(S_{0.5}Se_{0.5})_4$ non-relaxée	58
Figure. 28. La relation entre le rapport c/a et l'énergie totale pour Cu_2ZnSnS_4 Non-relaxée et relaxée	58
Figure. 29. Le paramètre de maille (a) en fonction des concentrations x pour l'alliage $Cu_2ZnSn(S_xSe_{1-x})_4$	61
Figure. 30. Le paramètre de maille (c) en fonction des concentrations x pour l'alliage $Cu_2ZnSn(S_xSe_{1-x})_4$	61
Figure. 31. Le module de compressibilité (GPa) en fonction de concentration x pour l'alliage $Cu_2ZnSn(S_xSe_{1-x})_4$	61
Figure. 32. La variation en fonction de la composition x de la bande interdite pour l'alliage $Cu_2ZnSn(S_xSe_{1-x})$ en utilisant l'approximation TB-mBj pour les deux structures relaxée et non-relaxée.....	64
Figure. 33. Structure de bande relaxée de CZTSe obtenue par l'approximation TB-mBJ	65
Figure. 34. Structure de bande relaxée de $CZTS_{0.5}Se_{0.5}$ obtenue par l'approximation TB-mBJ	66

Figure. 35. La structure de bande d'énergie de CZTS obtenue par l'approximation TB-mBJ	66
Figure. 36. Densité d'états partiels (PDOS) du composé CZTSe	67
Figure. 37. Densité d'états partiels (PDOS) du composé CZTS _{0.5} Se _{0.5}	68
Figure. 38. Densité d'états partiels (PDOS) du composé CZTS	69
Figure. 39. La fonction diélectrique complexe ; (a) la partie réelle et (b) la partie imaginaire	73
Figure. 40. La variation de la composition x de la fonction diélectrique statique pour l'alliage Cu ₂ ZnSn(S _x Se _{1-x}) en utilisant l'approximation TB-mBj.....	74
Figure. 41. L'anisotropie des trois matériaux CZTSe, CZTS _{0.5} Se _{0.5} , CZTS..	75
Figure. 42. La partie réelle de l'indice de réfraction complexe n _{réelle} (E) pour l'compCZTSe, CZTS _{0.5} Se _{0.5} et CZTS.....	77
Figure. 43. La variation en fonction de la composition x de la partie réelle de l'indice de réfraction pour l'alliage Cu ₂ ZnSn(S _x Se _{1-x}) ₄ en utilisant l'approximationTB-mBj	78
Figure. 44. La partie imaginaire (k) de l'indice de réfraction complexe n _{imaginaire} (E) pour les composés CZTSe, CZTS _{0.5} Se _{0.5} et CZTS.....	79
Figure. 45. La conductivité optique des tris matériaux.....	80
Figure. 46. Réflectivité en fonction de l'énergie photonique pour les trois composésCZTSe, CZTS _{0.5} Se _{0.5} , CZTS.....	81
Figure. 47. La variation en fonction de la composition x de la réflectivité statique pour l'alliage Cu ₂ ZnSn(S _x Se _{1-x}) en utilisant l'approximation TB-mBj.....	82
Figure. 48. Coefficient d'absorption en fonction de l'énergie photonique pour l'alliage CZTS _x Se _{1-x} suivant les deux axes xx et zz.....	83

Liste des tableaux

Tableau. 1. Quelques éléments chimiques et leur valence	8
Tableau. 2. Propriétés des systèmes cristallins	16
Tableau. 3. Arbre généalogique adamantin	19
Tableau. 4. Abondance des éléments dans la croûte terrestre	20
Tableau. 5. Cinq matériaux absorbeurs CdTe, Cu(In,Ga)Se ₂ , CuInGaS ₂ , GaAs et le Cu ₂ ZnSn(S,Se) ₄ qui sont utilisés en couches minces dans les cellules solaires avec un rendement élevé	22
Tableau. 6. Comparaison entre les résultats théoriques et ceux obtenus expérimentalement pour quelques matériaux solides	38
Tableau. 7. Les positions atomiques de références dans la cellule conventionnelle d'un matériau CZTS ou CZTSe dans les deux types de structure St et Ks...	48
Tableau. 8. Les paramètres utilisés pour les calculs	51
Tableau. 9. Composition atomique de notre fichier « case.struct ».....	51
Tableau. 10. Energie calculée pour chaque configuration	52
Tableau. 11. Liste des positions atomiques dans la cellule conventionnelle de l'alliage CZT(S _x Se _{1-x}) pour x= 0.5	55
Tableau. 12. Résultats calculés par l'approximation GGA-PBEsol pour des structures non-relaxée et relaxée de l'alliages Cu ₂ ZnSn(S _x Se _{1-x}) ₄	59
Tableau. 13. Eg calculé avec les approximations GGAPBEsol, EV-GGA et TB-mBj. Les travaux théoriques et expérimentaux trouvées dans la littérature sont aussi mentionnés.....	62

Liste d'abréviation

CZTSeCu ₂ ZnSnSe ₄	
CZTS _{0.5} Se _{0.5}	Cu ₂ ZnSn(S _x Se _{1-x}) ₄
CZTSCu ₂ ZnSnS	
1D	Unidimensionnel
2D	Bidimensionnel
3D	tridimensionnel
eV	électrons-volts
SC	Semi-conducteurs
Exp	Expérimentales
E _f	Energie de Fermi
BC	Bande de Conduction
BV	Bande de Valence
K	Le vecteur d'onde
\vec{T}	Vecteur de translation
G	Vecteur du réseau réciproque
P	Primitif
I	Centré
F	Toutes faces centrées
C	Un face centrée
\vec{a}	Réseau direct
\vec{a}^*	Réseau réciproque
BZ	Zone de Brillouin
E _g	Energie de gap
u.a	Unité atomique
A	Angstrom
B	Module de compressibilité
B'	Première dérivée de B
ρ	La résistivité électronique
σ	La conductivité électronique

α	coefficient d'absorption
R	l'anisotropie
n	l'indice de réfraction
ϵ	Le constant diélectrique complexe
Ab-initio	Méthode de calcul théorique
DFT	La théorie de la fonctionnelle de la densité
HF	HartréeFock
HK	Hohenberg et Kohn
KS	Kohn et Sham
V_{xc}	Potentiel d'échange et de corrélation
LDA	Approximation de densité locale
GGA	Approximation du gradient généralisé
EV-GGA	Approximation du gradient généralisé par Engel et Vosko
TB-mBJ	Approximation du Becke-Johnson modifié par Tran et Blaha
FP-LAPW	Méthodes des ondes planes Augmenté Linéarisées avec le potentiel complet
SCF	Champ auto-coherent (Self-coherentfield)
TDOS	Densité d'état total
PDOS	Densité d'état partielle
K_{point}	Number de points dans la zone de Brillouin
R_{mt}	Rayon muffin tin
Ryd	Rydberg
V	Volume
a	paramètre de maille
GPa	Giga-pascal (unité de pression)
CBM	Conduction band minimum
μm	Micrometer

INTRODUCTION

Le défi principal de la technologie photovoltaïque solaire est de réduire le coût de fabrication et d'utiliser des éléments abondants pour la fabrication de dispositifs PV fiables et efficaces. Avec le taux rapide de la consommation des combustibles fossiles, face aux prévisions d'épuisement inéluctable des ressources mondiales en énergie fossile (Pétrole, gaz, charbon...), en énergie d'origine thermonucléaire (uranium, plutonium...), face aux multiples crises pétrolières, économiques, aux changements climatiques dus à l'effet de serre, nous devons examiner les sources d'énergie renouvelables et notamment vers la plus ancienne, le soleil, qui fournit chaque jour à la terre, par son rayonnement, l'équivalent de plusieurs milliers de fois la consommation énergétique totale de l'humanité pour ses activités d'aujourd'hui.

Les atouts principaux de l'énergie solaire sont ; une réserve quasi-inépuisable à notre échelle, ainsi que son accessibilité géographique, en dépit de son intermittence. Le solaire photovoltaïque (PV), dont la recherche a débuté dans les années 1950[1], est l'une des techniques les plus prometteuses pour récupérer cette énergie. Celle-ci a connu de nombreux développements et plusieurs technologies ont émergé à ce jour. L'énergie solaire est la plus jeune des énergies renouvelables, elle a l'avantage d'être non polluante, souple et fiable.

Parmi les matériaux photovoltaïques les plus prometteurs figurent les semi-conducteurs, certains d'entre eux étant déjà largement utilisés dans le domaine de l'optoélectronique. Le matériau leader sur lequel toute la technologie semi-conducteur est actuellement basée est le silicium. Cependant certains nouveaux matériaux complexes (multi-atomes) font concurrence au silicium, du fait de leur coût peu élevé et de leur rendement photovoltaïque acceptable. Les matériaux à composés semi-conducteurs II-VI et leurs propriétés optiques et électroniques avantageuses ont été une force motrice dans la recherche fondamentale sur les matériaux semi-conducteurs depuis des décennies. Les semi-conducteurs II-VI ont d'excellentes propriétés de transport et optiques, et ils comprennent ainsi de large gamme de choix de paramètre de maille adapté qui permet au développement de nouveaux dispositifs ou les améliorés en tenant compte de

l'ingénierie de la largeur de bande interdite. Les éléments du groupe de semi-conducteurs II-VI peuvent être mixé avec d'autres atomes pour adapter la largeur de bande interdite afin d'aboutir à des propriétés électroniques et optiques souhaitables à la réalisation de dispositifs désirés. Les alliages quaternaires de type $\text{Cu}_2\text{II-IV-VI}_6$ jouent un rôle très important en tant que matériaux de choix pour la fabrication et la réalisation de nombreux dispositifs électroniques et optoélectroniques. Une caractéristique importante sur le plan technologique de ces alliages quaternaires, c'est qu'ils peuvent avoir un bon rendement de conversion lorsqu'ils sont utilisés comme couches absorbantes dans les cellules photovoltaïques [2,3]

Notre travail porte sur la recherche de tels semi-conducteurs innovants, notamment les alliages $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$ pour des compositions $x=0, 0.5$ et 1 . L'objectif de ce mémoire est de prédire les propriétés structurales, électroniques et optiques des alliages quaternaires $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$ en employant le code de calcul WIN2k. Le présent mémoire a été réparti sur trois chapitres. Dans le chapitre I nous allons présenter une recherche bibliographique sur la cristallographie et les matériaux semi-conducteurs. Il décrit les éléments, les composés semi-conducteurs surtout les alliages ainsi que quelques propriétés structurales et électroniques des composés semi-conducteurs. Le chapitre II, est un chapitre théorique qui rappelle les concepts théoriques nécessaires à la compréhension de la méthode de calcul utilisée, à savoir la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) ainsi que la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) implémenté dans le code de calcul WIEN2K. Le chapitre III, est consacré à la présentation des résultats obtenus pour l'alliage CZTSSe, ainsi qu'une comparaison avec certains travaux théoriques et expérimentaux disponibles dans la littérature. Et comme tout le monde nous débutons par une introduction générale et nous finirons notre mémoire par une conclusion générale qui englobe tous le travail.

References Bibliographiques

- [1] Hans S. Rauschenbach, SolarCellArray Design Handbook: The Principles and Technology of Photovoltaic Energy Conversion, Springer Science & Business Media, 2012.
- [2] Kentaro ITO, Copper Zinc Tin Sulfide-BasedThin-Film SolarCells, Wiley, 2015.
- [3] SADAO ADACHI, Earth-Abundant Materials for Solar Cells Cu₂-II-IV-VI₄ Semiconductors, Wiley, 2015.

CHAPITRE I

Etat de l'art sur les semi-conducteurs et les matériaux chalcogènes

1. Introduction

Dans la vie quotidienne, nous rencontrons une gamme remarquable de matériaux d'ingénierie: métaux, plastiques et céramiques, sont quelques termes génériques que nous utilisons pour les décrire. La taille de l'artefact peut être extrêmement petite, comme dans la puce de silicium, ou grande, comme dans la construction de la plaque d'acier soudé d'un pont suspendu. Au départ, et avant toute autre chose, il peut être utile de définir la terminologie. Nous divisons la matière condensée, qui comprend les liquides et les solides, en deux: cristal et non-cristal. Cristallographiquement, le cristal est défini par leurs structures atomiques positionnées périodiquement, et dans les matériaux non-cristaux, la structure atomique est désordonnée. Cependant, il existe des solides non cristallins, qui sont synonymes de matériaux amorphes.

Les adjectifs décrivant le comportement macroscopique des matériaux figurent naturellement dans tous les langages. Nous écrivons et parlons de matériaux optique, thermoélectrique, magnétiques, etc. Malgré leur apparente simplicité, ces termes ont une profondeur de complexité lorsqu'ils sont soumis à un examen scientifique, en particulier lorsque l'on tente de relier une propriété donnée à la structure interne d'un matériau. Dans ce chapitre introductif, nous allons commencer avec des rappels théoriques sur les énergies renouvelables en particulier les énergies solaires. Nous passons ensuite au semi-conducteurs, éléments, composés et alliages. Les notions de base sur la cristallographie sont introduites ici, et nous finirons avec une vue globale sur les matériaux à base de chalcogènes.

2. Energies renouvelables

L'émission excessive des gaz à effet de serre sont considérées depuis longtemps la cause majeure du réchauffement et les changements climatiques[1].

Durant cette même période, nous avons connu ainsi une augmentation spectaculaire de la demande d'énergie pour soutenir l'industrie mondiale et le style de vie moderne des citoyens. Ces événements, combinés à l'augmentation astronomique des prix de l'énergie, nécessitent de retourner vers les énergies renouvelables afin de satisfaire nos besoins énergétiques et protégé notre planète.

Le soleil se cache derrière de nombreuses sources d'énergie qui sont à notre disposition. Energie éolienne dépend finalement de l'échauffement de l'atmosphère par le rayonnement solaire, et une combinaison d'effets gravitationnels et thermiques dans l'atmosphère et l'océan provoque des vents. L'exploitation de cette énergie cinétique de l'air est déjà en cours de réalisation comme une source d'énergie renouvelable, en utilisant des éoliennes.

2.1. L'énergie photovoltaïque

Le rayonnement solaire est une source d'énergie plutôt diffuse. À travers cette source d'énergie, nous pouvons produire de l'électricité. Le rayonnement solaire est constitué d'onde électromagnétique (photons) émis par le soleil dans des régions spectrales allant des rayons X aux ondes radio. Le rayonnement solaire constitue la ressource énergétique la mieux partagée sur la terre et la plus abondante. Une partie de ce rayonnement peut être exploitée pour produire directement de la chaleur (solaire thermique) ou de l'électricité : c'est l'énergie solaire photovoltaïque qui désigne l'électricité produite par transformation d'une partie du rayonnement solaire avec un dispositif appelé ; cellule photovoltaïque.

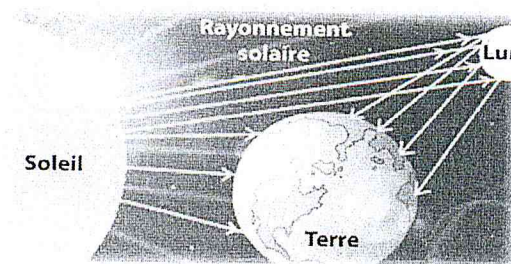


Figure. 1. Le rayonnement solaire

2.2. Les cellules solaires photovoltaïques

Basé sur le modèle d'équilibre détaillé qui tient thermodynamiquement une relation entre le rayonnement solaire et l'émission de lumière d'une cellule solaire, Shockley et Queisser ont d'abord prédit la limite d'efficacité d'une cellule solaire à simple jonction, appelée plus tard la limite SQ [2]. Une version étendue de leur

théorie a été rapportée par Yablonovitch et al[3]. Dans ce dernier travail, Ils ont supposé que les photons incidents dont l'énergie est plus élevée et légèrement inférieure à la bande interdite E_g sont capables d'exciter un électron et un trou qui se recombinent finalement pour émettre spontanément un photon. Les deux groupes d'auteurs ont incorporé l'hypothèse idéaliste selon laquelle la mobilité des porteurs est infiniment grande. L'absorption solaire est fait à travers des matériaux appelés semi-conducteurs, qui ont des électrons faiblement liés occupant une bande d'énergie appelée la bande de valence (VB). Lorsqu'il y aura un dépassement d'un certain seuil (bande interdite) de l'énergie appliquée à un électron de valence, les liens sont rompus et l'électron devient partiellement libre pour se déplacer dans une nouvelle bande d'énergie appelée, bande de conduction (CB) [1].

2.3. Matériaux pour énergies solaires

Les cellules solaires sont construites à base de matériaux communément appelés "semi-conducteurs". Suivant leurs conductivités électriques, nous pouvons diviser tous les matériaux en trois catégories relatives à la capacité du matériau à transporter le courant électrique. Les conducteurs qui sont des matériaux qui contiennent des électrons libres, qui ne sont pas liés à des sites spécifiques au sein du matériau, et par conséquent, sont libres de se déplacer et constituent ainsi un courant électrique. Les isolants, qui n'ont pas d'électron mobiles, par conséquent, ils sont incapables de maintenir un courant électrique. Les semi-conducteurs, qui sont des matériaux, dont la conductivité électrique est comprise entre celles des conducteurs et les isolants et ont une capacité à conduire de l'électricité sous certaines conditions qui dépendent de l'impureté ou le dopage ajouté aux semi-conducteurs.

La théorie, indique que l'optimum en matière d'efficacité est un semi-conducteur avec une bande interdite directe d'environ 1.5 eV, bien que d'autres matériaux avec des bandes interdites de 1.1 à 2.0 eV devraient être presque aussi bon[4]. Les principaux candidats étaient, Si, InP, GaAs, CdSe et CdTe. Le Silicium s'impose, et s'est montré comme étant, matériau le plus approprié pour la fabrication de la cellule solaire grâce à son abondance dans la nature, et aussi le moins coûteux et le plus avancé technologiquement. L'intérêt du Silicium pour le PV a commencé vers les années 1970, lorsque le silicium s'est avéré bien fonctionné comme un premier matériau destiné à la réalisation d'une cellule

solaire. *Russel Ohl* de laboratoires *Bell* aux Etats-Unis, était la première personne qui a bien travaillé avec ce genre de matériaux. Sa cellule a été faite de silicium (trouvé dans le sable et dans de nombreux types de roches)[5]. En 1954, les laboratoires de Bell font la cellule solaire pratique à base de silicium, et ils ont été les premiers à faire assez d'électricité pour faire fonctionner les appareils électriques ordinaires.

Sur la figure suivante, nous présentons un schéma simplifié de différents types de la technologie photovoltaïque

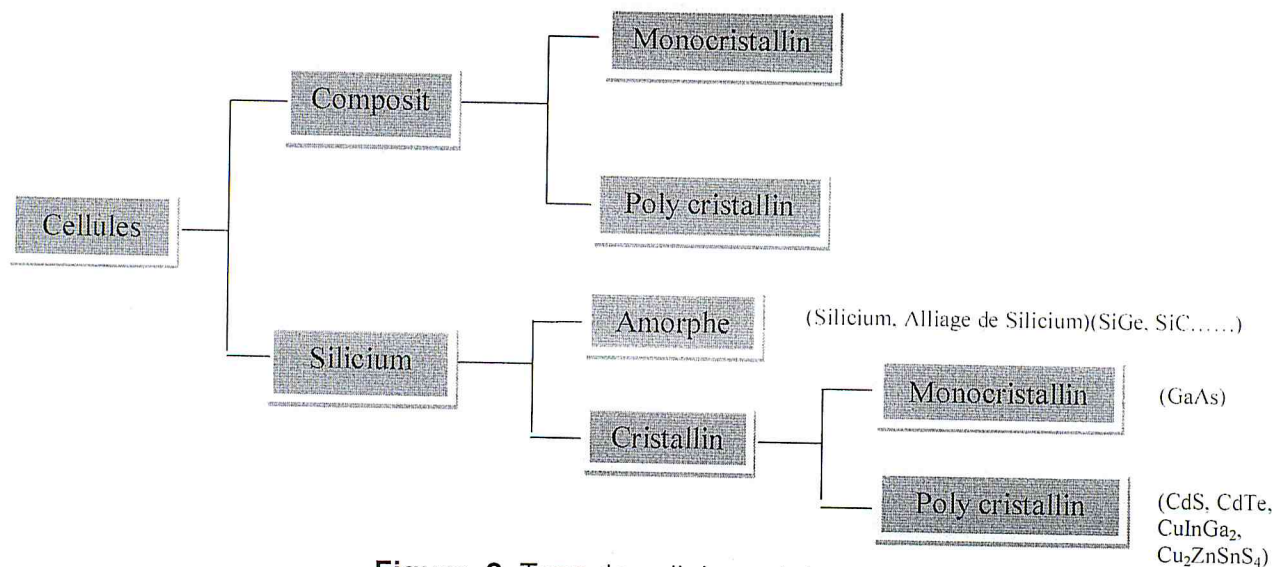


Figure. 2. Type de cellules solaires

3. Les semi-conducteurs (SC)

3.1. Définition

Un semi-conducteur est généralement un élément ou un composé chimique solide qui peut conduire de l'électricité dans certaines conditions mais pas dans d'autres, ce qui en fait un bon moyen de contrôle du courant électrique (conductivité électrique). Au sens strict, un semi-conducteur est le nom donné à un matériau caractérisé par des propriétés physico-chimiques bien déterminées, En particulier les propriétés physiques des semi-conducteurs obéissent à des lois typiques en comparaison avec les propriétés de l'ensemble des corps solides [6].

3.2. Les éléments semi-conducteurs

Les éléments semi-conducteurs appartiennent à la 4^{ème} (IV) colonne de la classification périodique des éléments (Tableau périodique de Mendeleïev). Les éléments de cette classe de famille se caractérisent par des atomes à quatre électrons de valence. Les principaux éléments semi-conducteurs sont le

germanium (Ge) et le silicium (Si), mais le germanium n'est quasiment plus utilisé sauf dans certaines technologies avancées, associé au silicium[7].

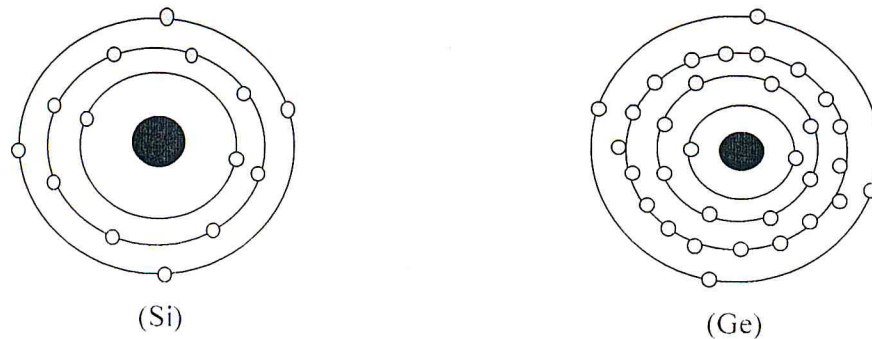


Figure. 3. Représentation symbolique d'un atome de Silicium (Si) et germanium (Ge). Dans les deux cas, l'orbite externe comporte quatre électrons.

Tableau. 1. Quelques éléments chimiques et leur valence.

Elément	Valence
H, Cl, F, B	1
O, S, Se, Te	2
N, P, As	3
C, Si, Ge	4

3.3. Composés et alliages Semi-conducteurs

Un alliage est une combinaison, en solution ou en composé, de deux ou plusieurs éléments. Un alliage à deux composants est appelé un alliage binaire; l'un avec trois est un alliage ternaire; l'un avec quatre est un alliage quaternaire; un avec cinq est un alliage quinaire.

- **Les binaires de la forme A_xB_{1-x}** : groupe III-V [Nitrure de bore (BN), Phosphure de bore (BP), Arséniure d'aluminium (AlAs)..], groupe II-VI [Sulfure de cadmium (CdS), Séléniure de cadmium (CdSe), Oxyde de zinc (ZnO) ...], groupe IV-VI [Séléniure de plomb (PbSe), Sulfure de plomb(II) (Pbs), Tellurure d'étain (SnTe)...].
- **Les ternaires de la forme $A_xB_{1-x}C$** : groupe III-V [Arséniure de gallium-aluminium (AlGaAs, $Al_xGa_{1-x}As$), Phosphure de gallium-indium (InGaP)...], groupe II-VI [Tellurure de zinc-cadmium (CdZnTe, CZT), Séléniure de zinc-mercure (HgZnSe)...], groupe IV-VI [Tellurure de plomb-étain (PbSnTe), Tellurure d'étain-thallium (Tl_2SnTe_5)...].

Où x représente le taux de substitution d'atomes de A dans B.

- **Les quaternaires de la forme $A_xB_{1-x}C_yD$** : ce type d'alliages fait intervenir quatre composés binaires, tels que, Phosphure de gallium-indium-aluminium (AlGaInP, ou InAlGaP, InGaAlP), Arséniure-antimoniure-nitride de gallium (GaAsSbN)... etc
- **Les quinares de la forme $A_xB_{1-x}C_yD_{1-y}E$** : comme l'Arséniure-antimoniure-nitride de gallium-indium (GaInNAsSb), Arséniure-antimoniure-phosphure de gallium-indium (GaInAsSbP)...etc.

Ce type d'alliages semi-conducteur (quaternaires et quinares) caractérisé par la présence de deux coefficients stœchiométriques x et y.

Dans notre travail on s'est intéressé à des alliages quinaire de type A_2BCDE_4 comme le $Cu_2ZnSn(S_xSe_{1-x})_4$ connu sous le nom du CZTSSe, qui est composé de cinq éléments du tableau périodique. Celui-ci est formé par le Cuivre, Zinc, Etain, Sulfure et le Sélénium.

- **Les quasi binaires de la forme $(AB)_x(CD)_{1-x}$** : ce type d'alliages présentent quatre composés binaires mais sous forme d'alliages binaires faisant intervenir un seul coefficient stœchiométrique.

Un morceau du tableau de Mendeleïev illustre les éléments mis en cause pour former des semi-conducteurs selon le tableau ci-dessous :

III-V				
Groupe II	Groupe III	Groupe IV	Groupe V	Groupe VI
	B	C	N	O
Mg	Al	Si	P	S
Zn	Ga	Ge	As	Se
Cd	In	Sn	Sb	Te
Hg	Tl			
II-VI				

Figure. 4. Les groupes des semi-conducteurs

4. Classification des matériaux selon la théorie des bandes et les propriétés électroniques

La structure de bande électronique d'un solide peut expliquer la différence entre les métaux, les semi-conducteurs et les isolants. 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[8]. Les deux bandes permises sont les bandes de conduction et de valence et entre ces deux bandes il existe une bande interdite.

Dans un isolant, la bande de valence est pleine et les états d'énergie disponibles sont dans une bande à plus haut énergie appelée « bande de conduction », entre la bande de valence et la bande de conduction se trouve une bande interdite appelée « gap ».

Dans un métal, les bandes de valence ne sont pas pleines et il n'existe pas de région interdite entre les bandes de valence et de conduction.

La structure de bande d'un semi-conducteur est semblable à celle d'un isolant : en l'absence d'excitation thermique, la bande de valence est pleine et la bande de conduction est totalement vide.

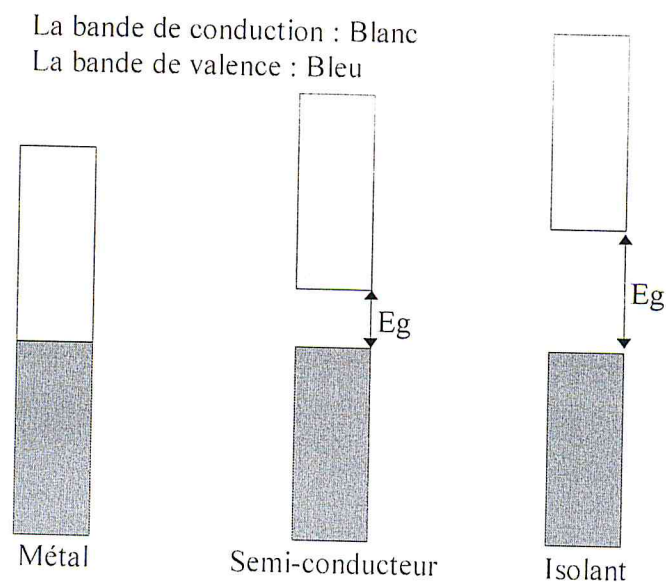


Figure. 5. Les bandes permises et non permises pour les trois types de matériaux.

Ainsi, les matériaux solides peuvent être classés suivant leurs conductivités¹ électriques en trois familles, les isolants, les conducteurs et les semi-conducteurs. Dans le cas d'un semi-conducteur, les propriétés électrique se situant entre celles des conducteurs et les isolants.

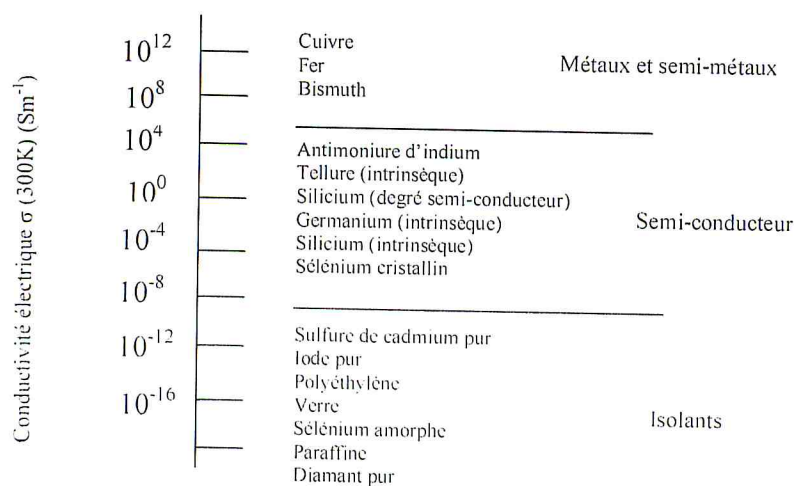


Figure.6. Conductivité électrique à température ambiante de quelques matériaux.

Les électrons se propageant dans un réseau cristallin ont souvent des longueurs d'onde de Broglie en rapport avec les dimensions des cristaux. Les électrons d'une énergie et d'une direction déterminées qui diffractent produisent des intensités à l'extérieur du cristal, et c'est comme si ces électrons ne pouvaient pas se propager.

Il y a donc des régions d'énergie et des directions dans lesquelles les électrons peuvent se propager, appelées «bandes d'énergie» autorisées et régions d'énergie où les électrons ne peuvent pas se propager. Les électrons qui ne peuvent pas se propager sont effectivement diffractés hors du cristal, et les énergies associées engendrent des «bandes interdites». Les régions interdites d'énergie électronique n'ont pas d'états d'énergie autorisés, et à partir desquels les électrons peuvent circuler. La structure électronique est donc composée de

¹La conductivité électrique σ ou son inverse, la résistivité électrique $\rho=1/\sigma$, sont les paramètres physiques qui pour le spectre des corps solides présentent l'un des plus vastes domaines de variation. En générale, la conductivité électrique dépend, en outre, de la température, de la radiation électromagnétique, du champ magnétique et de toute forme d'irradiation et de défauts.

bandes d'énergie autorisées séparées par des intervalles d'énergie non autorisés, ou plus simplement des bandes et des gaps.

4.1. Gap d'énergie

L'un des critères les plus importants pour les matériaux est la bande interdite des semi-conducteurs. Le gap d'énergie pour un matériau représente l'écart d'énergie entre le haut de la bande de valence et le bas de la bande de conduction. Les électrons qui peuvent passer de la bande de valence à la bande de conduction sont excités par des énergies thermiques, optiques ou autres.

4.1.1. Gap direct et indirect

Dans l'espace réciproque, si le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction coïncident pour la même valeur du vecteur d'onde (k), on dit que le semi-conducteur est à « Gap direct », et c'est le cas pour le CdSe, GaAs et ZnSe.

Si contraire, autrement dit, le maximum et le minimum correspondent à des valeurs de (k) différentes on dit que le matériau est à « Gap indirect », comme pour le silicium et le germanium. Cette distinction entre matériaux à gap direct ou indirect est importante, et particulièrement pour les applications optoélectroniques qui mettent en jeu à la fois des électrons et des photons pour le processus des transitions optiques.

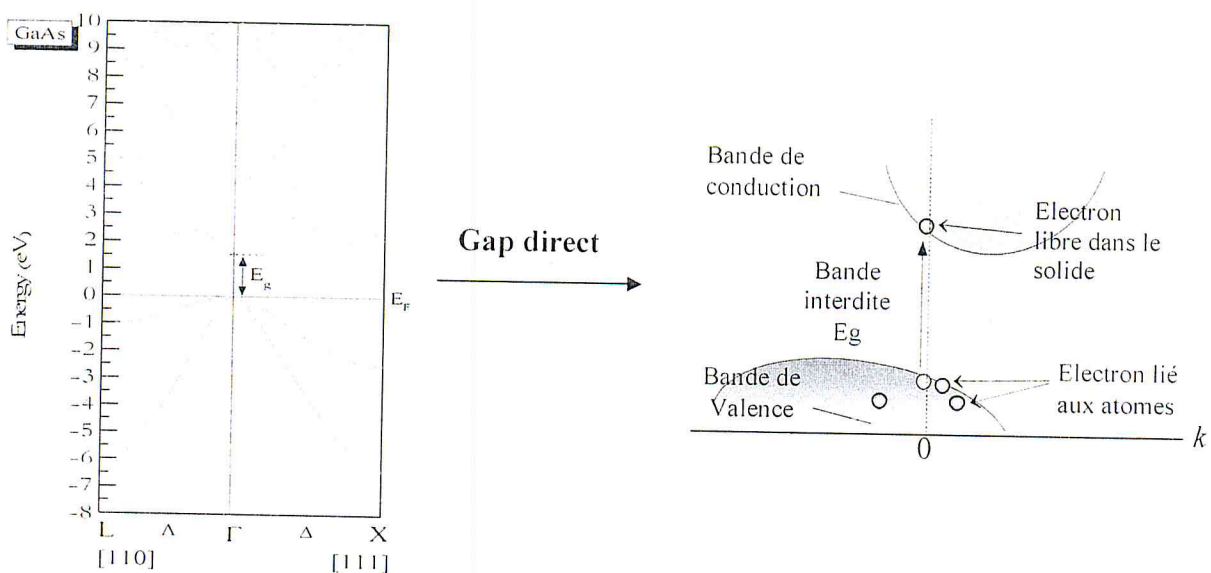


Figure.7.Représentation du gap direct pour le GaAs

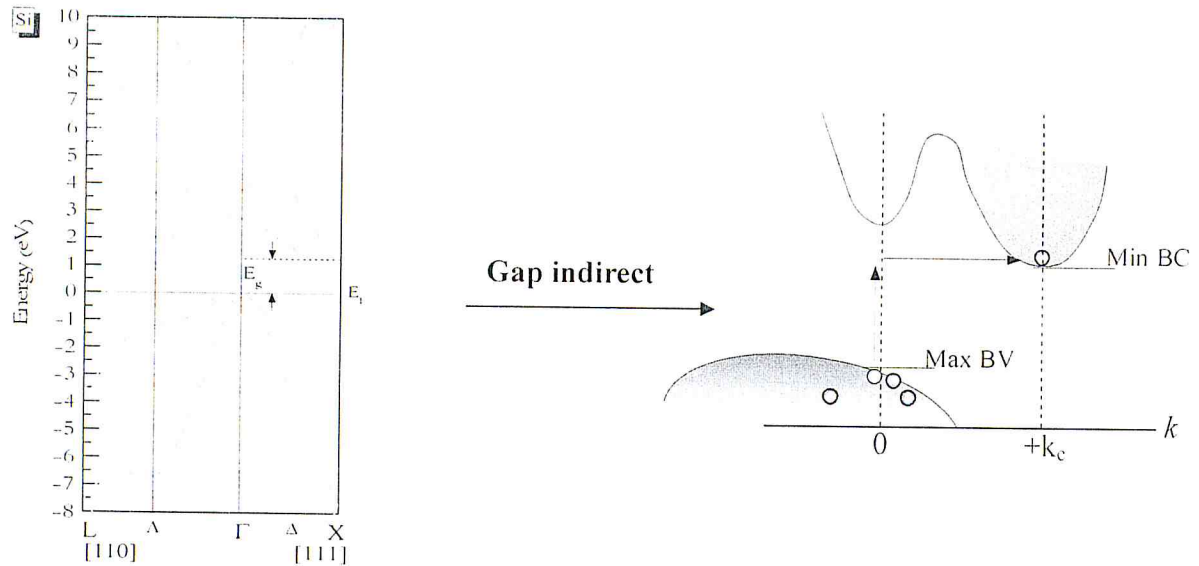


Figure. 8. Représentation du gap indirect pour le Si

5. Structure des solides cristallins

La matière qui nous entoure existe sous trois formes physiques principales: gaz, liquide et solide. Les solides possèdent une forme propre. Les atomes, ions ou molécules peuvent y être distribués au hasard, ce qui nous amène à obtenir un solide « amorphe », ou au contraire organisés selon une géométrie régulière, conduisant à la formation d'un cristal: c'est l'état solide cristallisé.

Dans les matériaux amorphes et dans les verres, les atomes ou molécules sont liés chimiquement sans ordre géométrique particulier [9]. Les amorphes peuvent être également viscoélastiques et considérés ainsi comme des liquides refroidis.

Les matériaux cristallins ont une structure périodique des atomes. La régularité de l'ordre géométrique s'étend sur des distances grandes par rapport aux distances atomiques.

Les solides cristallins sont classés selon leurs liaisons chimiques [9]:

- Les liaisons fortes sont les liaisons ioniques, covalentes, ou métalliques, elles se désagrègent entre 1000 et 5000 K.
- Les liaisons faibles (moléculaires) comme par exemple celles de Van der Waals ou hydrogène se rompent à plus basse température entre 100 et 500 K environ.

La liaison ionique, elle s'établit entre des atomes très électropositifs (Li, Na, K, Rb, Cs....) et des atomes très électronégatifs (F, Cl, Br.....). Il en résulte une interaction électrostatique entre les ions de charges opposées. La configuration

électronique des ions obtenus correspond à des couches électroniques complètes comme pour les atomes de gaz rares.

La liaison covalente intervient entre deux atomes qui se partagent un ou plusieurs électrons afin de compléter leur couche électronique extérieure. Cette liaison est donc de forte intensité. L'énergie de liaison covalente se situe entre 300 et 1500 KJ/mol. Les matériaux de cette liaison sont le diamant, le silicium et le germanium.

La liaison métallique, comme son nom l'indique, c'est par excellence la liaison qui assure la cohésion des métaux et des alliages. Les électrons de valence, donc externes et peu liés au noyau, sont susceptibles de le quitter au moment où, à partir d'atomes isolés, se forme le solide. Ces électrons sont libres de se déplacer dans le matériau, ils n'appartiennent à aucun atome particulier et se propagent comme les molécules d'un gaz.

Les liaisons de faible intensité (ou secondaires), elles sont toutes d'origine électrostatique. Leurs énergies sont faibles de quelques dizaines de KJ/mol et souvent inférieures à 50 KJ/mol. C'est une liaison qui se rompt donc facilement par augmentation de la température (agitation thermique).

A noter, la plupart des matériaux semi-conducteurs sont des cristaux covalents. Ce sont des corps solides constitués par des atomes maintenus par des forces de liaison de type covalente.

6. Système et réseau cristallin

Frankenheimer(1842) puis Bravais (1848) après, ont montré qu'il existait quatorze type de réseaux. Ces réseaux dérivent de sept systèmes réticulaires de base: triclinique, monoclinique, orthorhombique, tétraédrique, rhomboédrique, hexagonal et cubique. Ces systèmes sont caractérisés par des éléments de symétrie : centres, plans, plans inverses (symétrie par rapport à un plan et rotation), axes (d'ordre 2, 3, 4 ou 6), axes inverses (rotation et symétrie par rapport à un centre).

De plus, le réseau de Bravais est un ensemble de points appelé « nœuds » qui se répète dans un espace réel (1D, 2D, 3D) pour construire un cristal combiné linéairement par vecteurs de translations de la forme suivante:

$$\vec{T}_{n_1, n_2, n_3} = n_1 \vec{a}_1 + n_2 \vec{a}_2 + n_3 \vec{a}_3 \quad (1)$$

Ou (n_1, n_2, n_3) sont des coefficients entiers (positifs, négatifs, ou nuls, finis ou infinis) et $(\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3)$ sont trois vecteurs non-coplanaires, qui sont les périodes élémentaires ou translations primitives du cristal [10].

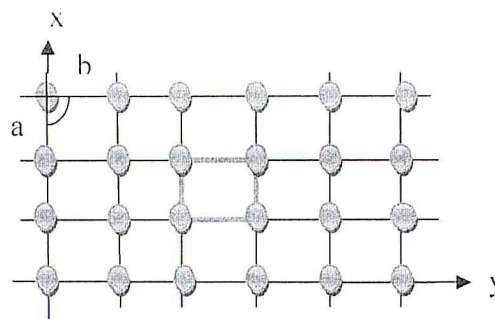
D'un point de vue cristallographique, une structure cristalline est définie par l'introduction de deux concepts importants, la maille² (Lattice en anglais) et le motif³ appelé base (Basis en anglais). Le réseau le plus courant pour les solides élémentaires est le réseau cubique à faces centrées (cfc).

La relation de définition de la structure d'un cristal est comme suit :

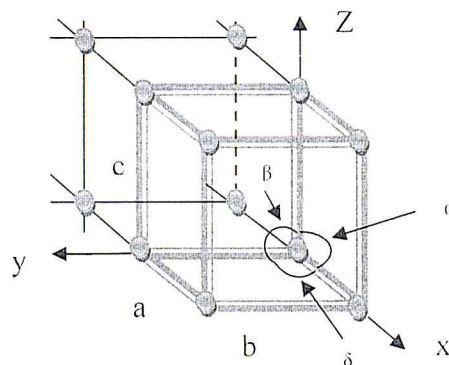
A. Représentation en 1D



B. Représentation en 2D



C. Représentation en 3D







-  nœud
-  maille élémentaire (2D)
-  maille élémentaire volumique (3D)
-  réseau cristallin

Figure.9. Représentation du réseau cristallin

² Tout polyèdre (parallélépipède) construit sur trois translations de réseau \vec{T}_1, \vec{T}_2 et \vec{T}_3 est appelé une maille du réseau.

³ Le motif d'un cristal est le plus petit ensemble d'atomes qui, répété uniquement par des translations, suffit à engendrer tout ce cristal [10].

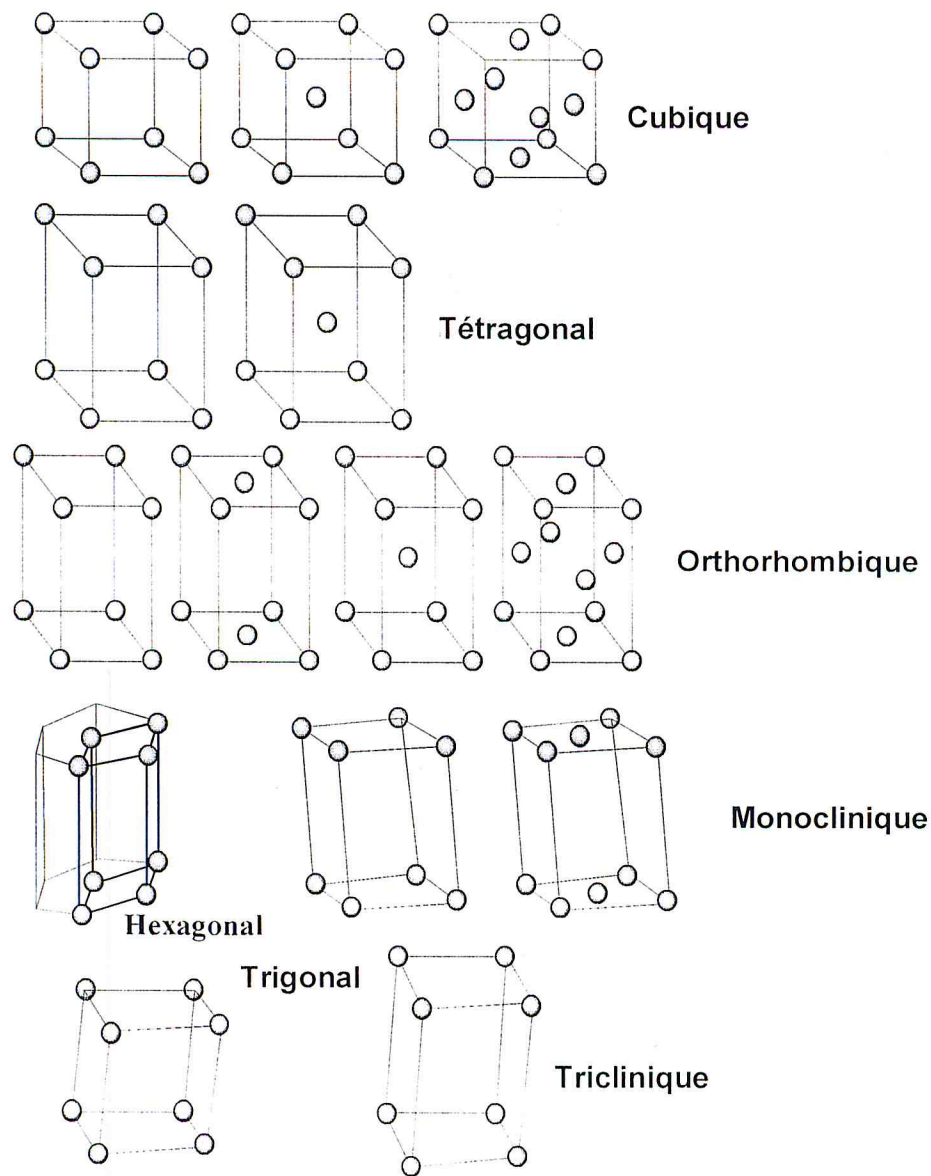


Figure.10. Les 14 réseaux de Bravais[11].

Tableau. 2. Propriétés des systèmes cristallins.

Système	Longueurs des axes	Angles entre les axes	Réseaux de bravais
Cubique	$a=b=c$	$\alpha=\beta=\delta=90^\circ$	P, I et F (3 réseaux)
Tétragonal	$a=b \neq c$	$\alpha=\beta=\delta=90^\circ$	P, I (2 réseaux)
Orthorhombique	$a \neq b \neq c$	$\alpha=\beta=\delta=90^\circ$	P, I, F, C (4 réseaux)
Hexagonal	$a=b \neq c$	$\alpha=\beta=90^\circ, \delta=120^\circ$	P (1 réseau)
Monoclinique	$a \neq b \neq c$	$\alpha=\beta=90^\circ \neq \delta$	P, C (2 réseaux)
Trigonal	$a=b=c$	$\alpha=\beta=90^\circ \neq \delta$	P (1 réseau)
Triclinique	$a \neq b \neq c$	$\alpha \neq \beta \neq \delta$	P (1 réseau)

7. Réseau réciproque et zone de Brillouin

À chaque structure cristalline, on associe deux réseaux, le réseau cristallin qui est un réseau de l'espace réel connu sous le nom du réseau de BRAVAIS, et le réseau réciproque qui est un réseau de l'espace de Fourier⁴ correspondant.

Le réseau direct est défini à partir de trois vecteurs de base $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$ non colinéaires, qui, dans le cas le plus général, ont des modules différents et ne sont pas nécessairement orthogonaux [13].

Le réseau réciproque de ce réseau direct est construit à partir de trois vecteurs de base $\vec{a}_1^*, \vec{a}_2^*, \vec{a}_3^*$, et sont définis par :

$$\vec{a}_1^* = \frac{2\pi(\vec{a}_2 \wedge \vec{a}_3)}{a_1(\vec{a}_2 \wedge \vec{a}_3)}, \vec{a}_2^* = \frac{2\pi(\vec{a}_3 \wedge \vec{a}_1)}{a_2(\vec{a}_3 \wedge \vec{a}_1)}, \vec{a}_3^* = \frac{2\pi(\vec{a}_1 \wedge \vec{a}_2)}{a_3(\vec{a}_1 \wedge \vec{a}_2)} \quad (2)$$

Le produit mixte $(\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3)$ étant égal au volume V_c de la maille.

Chaque vecteur du réseau réciproque est orthogonal à deux vecteurs du réseau cristallin et satisfait la relation suivante:

$$\vec{a}_i \cdot \vec{a}_j^* = \delta_{ij} = \begin{cases} 1 & \text{si } i = j \\ 0 & \text{si } i \neq j \end{cases} \quad (3)$$

Où δ_{ij} est le symbole de Kronecker. C'est-à-dire :

$$\begin{aligned} a_1 \cdot a_1^* &= a_2 \cdot a_2^* = a_3 \cdot a_3^* = 1 \\ a_1 \cdot a_2^* &= a_1 \cdot a_3^* = a_2 \cdot a_1^* = a_2 \cdot a_3^* = a_3 \cdot a_1^* = a_3 \cdot a_2^* = 0 \end{aligned} \quad (4)$$

Les vecteurs du réseau cristallin ont les dimensions d'une longueur $\vec{R} = u\vec{a}_1 + v\vec{a}_2 + w\vec{a}_3$, et ceux du réseau réciproque ont les dimensions d'une (longueur)⁻¹. Un vecteur \vec{R}^* quelconque du réseau réciproque s'écrit comme:

$$\vec{R}^* = h\vec{a}_1^* + k\vec{a}_2^* + l\vec{a}_3^* \quad (5)$$

Avec : u, v, w des entiers et h, k, l des indices de la famille de plan hkl du réseau directe.

La figure précise les relations entre réseau direct et réseau réciproque [13]:

⁴ Joseph Fourier (1768-1830), physicien-mathématicien français, père de la théorie analytique de chaleur et de sa modélisation utilisant une série de fonctions trigonométriques restée célèbre [12].

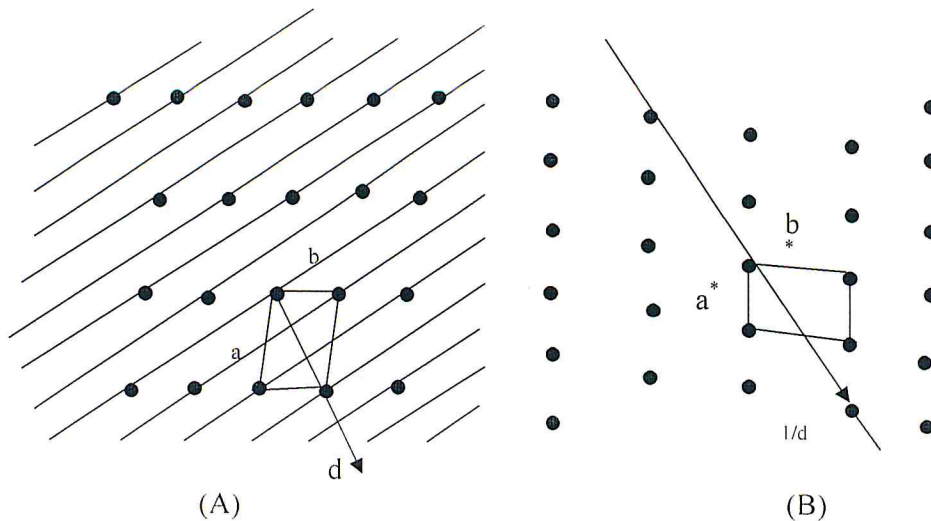


Figure.11. Correspondance entre le réseau direct (A) et le réseau réciproque (B)

Quelques propriétés du réseau réciproque[13]:

- Le réseau réciproque du réseau réciproque est le réseau direct.
- Une rangée d'indices $[hkl]$ du réseau réciproque est perpendiculaire au plan de mêmes indices du réseau direct. De même, une rangée d'indices $[uvw]$ du réseau direct est perpendiculaire au plan de mêmes indices du réseau réciproque.
- L'équidistance de plans d'indices (hkl) du réseau direct est l'inverse de l'équidistance de nœuds de la rangée de mêmes indices du réseau réciproque. De même, l'équidistance des plans d'indices (uvw) du réseau réciproque est l'inverse de l'équidistance des nœuds de la rangée de même indice du réseau direct.

Dans l'espace réel, un cristal est décrit par la maille élémentaire appelée maille de Wigner-Seitz⁵, Cette maille est construite en traçant les droites qui relient un atome du réseau cristallin à tous ses premiers voisins puis les plans médiateurs à ces droites. Tout l'espace réel est rempli à partir d'une telle maille.

Dans l'espace réciproque, la première zone de Brillouin est le volume de l'espace réciproque plus proche du nœud origine en $K=0$ que tout autre nœud du réseau réciproque[14]. Cette première zone de Brillouin est délimitée par les plans médiateurs des vecteurs G^6 les plus courts du réseau réciproque.

⁵ La maille de Wigner-Seitz est le plus petit volume ainsi obtenu.

⁶ la fonction de Bloch relative à un vecteur d'onde K , tel que $K+K+G$, ou G est un vecteur du réseau réciproque.

8. Matériaux à base de chalcogènes (les chalcogénures)

Il existe deux modifications du carbone dans lesquelles chaque atome est lié par une liaison tétraédrique à quatre plus proches voisins. Le premier est le diamant, donnant le nom de la structure de type diamant constituée de deux réseaux de Bravais cubiques interpénétrés centrés et appartenant au groupe spatial Fd3m. L'autre modification connue sous le nom de lonsdaleite, fournissant le nom de la structure de type lonsdaleite qui est construite de deux réseaux interpénétrés hexagonaux, appartenant au groupe d'espace P63/mmc. Ces deux structures cristallines forment chacune le point de départ de l'arbre de structure d'une famille de composés, qui repose sur une coordination tétraédrique et sur un ordonnancement des espèces atomiques sur les deux types de réseaux interpénétrés. Les phases chimiques cristallisant dans des structures dérivées de la structure de type diamant ou de la structure de type lonsdaleite (ou un hybride des deux) sont appelées adamantines [15]. Pour dériver les structures cristallines au sein de l'arbre généalogique adamantin (Tableau 3), la règle de l'octet de la chimie classique doit être satisfaite, ce qui garantit qu'il y a quatre électrons par atome (règle de quatre électrons par site).

Tableau. 3. Arbre généalogique adamantin

	N=2 (Chalcogènes)	N=3 (Pnicotogènes)
Composés binaires	$A^{II}X^{VI}$	$A^{III}X^V$
Composés ternaires	$A^I B^{III} X_2^{VI}$	$A^{II} B^{IV} X_2^V$
Composés quaternaire	$A_2^I B^{II} C^{IV} X_4^{VI}$	$A_2^{II} B^{IV} C^V X_4^V$

Les composés binaires de la famille adamantine ont les formules générales $A_N X_{8-N}$, où N est le numéro du groupe dans le tableau périodique des éléments. Ils cristallisent en fonction de l'ionicité des liaisons chimiques entre A et X dans la structure de type sphalérite (également appelée structure de type zincblende) qui appartient au système cristallin cubique, ou dans la structure de type wurtzite qui appartient à le système cristallin hexagonal.

Les composés quaternaires de la famille des Adamantins peuvent être représentés par les formules générales $A_2^{N-1} B^{2N-2} C^{N+2} X_4^{8-N}$. Les plus importants sont les composés $A_2^I B^{II} C^{IV} X_4^{VI}$ (N = 2). Ils se cristallisent dans la structure de type

kesterite ou stannite qui appartient au système cristallin tétragonal, ainsi ils se cristallisent aussi dans la structure de type wurtzite-kesterite ou wurtzite-stannite, qui appartiennent au système cristallin monoclinique et orthorhombique[16]. Nous nous concentrons dans cette présente étude sur ce type de matériaux qui se forment dans la structure Stannite.

Divers semi-conducteurs montrent des rendements de conversion variables et ont des coûts variables. Les matériaux semi-conducteurs utilisés pour des cellules solaires efficaces doivent avoir des caractéristiques adaptées au spectre de la lumière disponible. Ainsi, les propriétés des semi-conducteurs les plus importantes pour les dispositifs de conversion d'énergie solaire sont l'énergie de bande interdite E_g et le spectre d'absorption optique $\alpha(E)$. Si l'objectif est de produire en masse des modules solaires tout en consommant moins de matériaux, des absorbeurs semi-conducteurs de haute qualité doivent être utilisés sous forme de film mince. Il est également nécessaire qu'ils possèdent une bande interdite optimale.

Les cellules solaires à couche mince à base de $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ (CIGS) ont montré une amélioration significative et ont attiré beaucoup d'attention en raison de leur application dans l'industrie photovoltaïque. Bien que les dispositifs basés sur CIGS soient à ce jour les cellules solaires à couches minces les plus efficaces avec une efficacité de conversion plus élevée. Des prototypes de dispositifs basés sur ces composés ont été rapportés avec un rendement de conversion atteint 22.3%[17].

Bien que les cellules solaires à couches minces telles que celles basées sur le CIGS et CdTe aient déjà atteint des rendements de conversion impressionnants d'environ en laboratoire. Les matériaux semi-conducteurs couramment utilisés pour leur production sont soit toxiques comme le cadmium, ou soit rares comme par exemple, l'indium et le tellure. Les deux Ga et In sont des métaux plutôt coûteux, environ 100 fois plus cher que Cu et Zn. Par conséquent, un défi majeur pour la technologie photovoltaïque à couche mince est de développer des matériaux composés d'éléments abondants et non toxiques.

Tableau. 4. Abondance des éléments dans la croûte terrestre ⁷[18].

Z	Symbole	Croûte abondante (%)
6	C	0.02
7	N	0.0019
8	O	46.1
13	Al	8.23
14	Si	28.2
15	P	0.105
16	S	0.035
26	Fe	5.63
29	Cu	0.006
30	Zn	0.007
31	Ga	0.0019
32	Ge	0.00015
33	As	0.00018
34	Se	0.000005
49	In	0.000025
50	Sn	0.00023
52	Te	1x10 ⁻⁷

Le tableau 4 indique le pourcentage d'abondance naturelle des nucléides stables dans la croûte terrestre. Étant donné, le premier et le deuxième élément le plus abondants est l'oxygène et le Silicium dans la croûte terrestre, il ne devrait pas être surprenant que les minéraux les plus abondants dans la croûte sont les silicates. L'utilisation d'éléments abondants et non toxiques est d'un grand avantage. Cependant, l'exigence de couches épaisses d'absorbant de Si (~100 µm)[19], en raison du faible coefficient d'absorption de ce matériau semi-conducteur, combinée au traitement typique à haute température rend la technologie c-Si onéreuse.

Le cuivre est le 26ème élément le plus abondant de la croûte terrestre et se présente sous forme de cuivre natif ou de minéraux tels que les sulfures de cuivre, les carbonates de cuivre et les oxydes de cuivre. Le Zn est le 24ème élément le plus abondant de la croûte terrestre. Le minerai de zinc le plus commun est un minéral ZnS (sphalérite). Le soufre (S) est également un non-métal abondant et multivalent. S se produit dans la terre naturellement comme l'élément pur et comme minéraux de sulfure et de sulfate. Le tellure et le sélénium ont été appauvris à cause de la formation d'hydrures volatils.

⁷ Le nombre montre le pourcentage en masse.

En combinant les quatre éléments tel que, le cuivre, le zinc, l'étain, et le soufre, nous aboutissons à un matériau attractif pour l'énergie solaire. Le sulfure de zinc et d'étain de cuivre ($\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, ou CZTS) est en train de devenir un matériau alternatif aux technologies actuelles des cellules solaires à couche mince telles que $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ et CdTe . Tous les éléments du système CZTS sont abondants, respectueux de l'environnement et peu coûteux. En outre, CZTS a une bande interdite de $\sim 1,5$ eV, la valeur idéale pour convertir la quantité maximale d'énergie du spectre solaire en électricité. CZTS a un coefficient d'absorption élevé ($>10^4$ cm^{-1} dans la région visible du spectre électromagnétique) et seule une couche de CZTS de quelques microns d'épaisseur peut absorber tous les photons avec des énergies supérieures à sa bande interdite. Les cellules solaires CZT(S,Se) ont déjà atteint des rendements de conversion de puissance $> 10\%$.

Divers dispositifs à cellules solaires présentent également des efficacités de conversion variables et ont des coûts variables. Les matériaux semi-conducteurs actuellement utilisés ou pris en compte pour la fabrication des cellules solaires photovoltaïques comprennent les composés de silicium monocristallin Si, polycristallin, Si amorphe, GaAs, InP, CdS, CdTe, Cu-III-VI₂ (comme le CuGaS_2 , CuInSe_2 , $\text{Cu}(\text{Ga,In})\text{Se}_2$, etc.), et d'autres composés $\text{Cu}_2\text{-II-IV-VI}_4$ (comme le CZTS, CZTSe, CZTSSe, etc.).

Tableau. 5. Cinq matériaux absorbeurs CdTe , $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$, CuInGaS_2 , GaAs et le $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S,Se})_4$ qui sont utilisés en couches minces dans les cellules solaires avec un rendement élevé[16].

Absorbeur	CdTe	CIGSe	CIGS	GaAs	CZTSSe
Eg (eV)	1.5	1.12	1.5	1.43	1.13
Rendement (%)	20.1	20.3	12.9, 13	28.8	12.6
Laboratoire	First solar	ZSW	Sulfurcell, Shinshu U.	Alta Devices	IBM Watson Research Center

Références Bibliographiques

- [1] Ziane Mohamed Issam, Translation aux conditions standards des dispositifs photovoltaïques à partir des mesures en milieu naturel, projet de confirmation au centre de recherche CRTSE, (2016).
- [2] Shockley, W. & Queisser, H.J. Detailed balance limit of efficiency of p-n Junction solar cells. *Journal of Applied Physics*, 32, 510–519, (1961).
- [3] Yablonovitch, E., Miller, O. & Kurtz, S. Strong internal and external luminescence as solar cells approach the Shockley-Queisser Limit. *IEEE Journal of Photovoltaics*, 2, 303-311(2012).
- [4] Harold J. Hovel, *Semiconductors and semimetals*, ACADEMIC PRESS, 1975.
- [5] Thomas B. Johanson and Laurie Burnham, *Renewable Energy: Sources for Fuels and Electricity*, Island press, 1993.
- [6] Francis Lévy, *Physique et technologie des semi-conducteurs*, PPUR presses polytechniques, 1995.
- [7] Olivier Pilloud, *Le radioamateur: préparation à l'examen technique : manuel de référence*, Editions TECHNIP, 2007.
- [8] Hazi Imène, *ETUDE PAR LA METHODE AB-INITIO DES PROPRIETES FONDAMENTALES DES COMPOSES CHALCOGENURES*, mémoire de master II, Université de Blida, 2017.
- [9] Patrick Combette, Isabelle Ernout, *Physique des polymères - Volume 1, Structure, fabrication et emploi*, Editeur Hermann, Collection : Enseignement des sciences, 2006.
- [10] MILLOT Nadine, NIÈPCE Jean-Claude, *Cristallographie géométrique Cours, exercices et problèmes corrigés*, édition lavoisier, 2014.
- [11] 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 Sidi Bel Abbés, 2015.
- [12] Esnouf, Claude, *Caractérisation microstructurale des matériaux ; analyse par rayonnements x et électronique*, MetisLyontech, Presse polytechniques et universitaires romandes, 2011.

- [13] Jean-Luc Martin, Amand George, Caractérisation expérimentale des matériaux, Volume 2, PPUR presses polytechniques, 1998.
- [14] Jean-Louis Basdevant, La physique quantique et ses applications, édition Vuibert, 2016.
- [15] Pamplin, B. The Adamantine family of compounds. Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials, 3, 179–192 (1981).
- [16] Kentaro ITO, Copper Zinc Tin Sulfide-Based Thin-Film Solar Cells, Wiley, 2015.
- [17] J. Gifford, Solar Frontier hits 22.3% on CIGS cell, Industry and Suppliers, Market and Trends, 2015.
- [18] W. M. Haynes (ed.), “Abundance of elements in the Earth’s crust and in the sea,” in CRC Handbook of Chemistry and Physics on DVD Version 2013 (CRC Press, Boca Raton, 2013).
- [19] SADAO ADACHI, Earth-Abundant Materials for Solar Cells Cu₂-II-IV-VI₄ Semiconductors, Wiley, 2015.

CHAPITRE II

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

1. Introduction

Ce chapitre est consacré à la description de la théorie de l'état fondamental et sur le formalisme ayant abouti au développement des méthodes ab-initio, qui sont actuellement les plus couramment utilisées dans le domaine de la chimie et la physique. Ces techniques, également appelées techniques du premier principe, ne font appel à aucun paramètre empirique et se basent uniquement sur les lois fondamentales de la mécanique quantique.

Les méthodes ab-initio⁸ mène à étudier des matériaux placés dans des conditions de pression et de température difficilement [1] accessibles à l'expérience et même prévoir de nouveaux matériaux, par la résolution des équations de la mécanique quantique. La méthode de calcul ab-initio basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT⁹) permet d'accéder à un grand nombre de propriétés Physico-chimiques.

La DFT a été à l'origine principalement développée dans le cadre de la théorie quantique non-relativiste (équation de Schrödinger indépendante du temps) et dans l'approximation de Born-Oppenheimer.

2. Equation de Schrödinger

L'équation de Schrödinger¹⁰ est l'équation de base de la physique théorique des solides [2]. Elle permet de trouver les énergies et les fonctions d'ondes associées aux régimes stationnaires d'un système donné. L'équation de Schrödinger non-relativiste et indépendante du temps, puisse être considérée comme le problème fondamental de la mécanique quantique.

L'équation de Schrödinger indépendante du temps s'écrit comme suit:

⁸Les méthodes ab-initio sont des méthodes de calculs la structure électronique, elle basées sur la résolution complète des équations de Hartree-Fock.

⁹ DFT veut dire Density functional Theory en anglais.

¹⁰Erwin Schrödinger (1887-1961) est un physicien, en 1926 il a publié un article contient l'équation indépendante du temps qui a pris son nom [3].

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

Où (H) est l'opérateur Hamiltonien du système, (ψ) représente une fonction d'onde dépendant des variables d'espace et de la variable de spin, (E) est l'énergie totale du système. Le terme dans l'Hamiltonien définissant les interactions électron-électron est le plus critique de la résolution de l'équation, il dépend du système physique décrit par l'équation de Schrödinger. Il est donné par

$$\hat{H}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = T_n(\vec{r}_1) + T_e(\vec{r}_2) + V_{e-n}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) + V_{e-e}(\vec{r}_2) + V_{n-n}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \quad (2)$$

r_1, r_2 sont respectivement : vecteurs référés aux électrons et de noyaux.

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^n \frac{-\hbar^2 \nabla_i^2}{2m} + \sum_{\alpha=1}^N \frac{-\hbar^2 \nabla_\alpha^2}{2M_\alpha} - \sum_{i=1}^n \sum_{\alpha=1}^N \frac{Z_\alpha e^2}{|r_i - R_\alpha|} + \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^n \frac{e^2}{|r_i - r_j|} + \frac{1}{2} \sum_{\alpha \neq \beta} \frac{Z_\alpha Z_\beta e^2}{|R_\alpha - R_\beta|} \quad (3)$$

Les deux premiers termes sont respectivement l'énergie cinétique des électrons et l'énergie cinétique des atomes, Les trois autres termes représentent les énergies potentielles d'interaction électron-noyau, électron-électron et noyau-noyau. m est la masse de l'électron et M est celle du noyau. Z est le numéro atomique du noyau, et e est la charge de l'électron.

Et

$|r_i, R_\alpha|$ représente la distance entre électron-noyau de charge respective e et Z_α .

$|r_i, r_j|$ représente le parcourt d'électron i et j de charge e^2 .

$|R_\alpha, R_\beta|$ représente le parcourt de noyau α et β de charge respective Z_α et Z_β .

En unités atomiques¹¹ (u.a) c'est-à-dire $\hbar = m = e^2 = 1$, l'hamiltonien devient

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^n \frac{\nabla_i^2}{2} + \sum_{\alpha=1}^N \frac{\nabla_\alpha^2}{2M_\alpha} - \sum_{i=1}^n \sum_{\alpha=1}^N \frac{Z_\alpha}{|r_i - R_\alpha|} + \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^n \frac{1}{|r_i - r_j|} + \frac{1}{2} \sum_{\alpha \neq \beta} \frac{Z_\alpha Z_\beta}{|R_\alpha - R_\beta|} \quad (4)$$

¹¹Unité de **masse atomique (u.m.a)** : le douzième de la masse d'un atome de l'isotope 12 du carbone. la valeur de l'unité de masse atomique en unité SI n'est pas connue exactement (**1u**≈**1.66057.10⁻²⁷kg**) [4]

Dans ce cas, l'équation de Schrödinger s'écrit alors comme suit:

$$\left[\sum_{i=1}^n \frac{\nabla_i^2}{2} + \sum_{\alpha=1}^N \frac{\nabla_{\alpha}^2}{2M_{\alpha}} - \sum_{i=1}^n \sum_{\alpha=1}^N \frac{Z_{\alpha}}{|r_i - R_{\alpha}|} + \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^n \frac{1}{|r_i - r_j|} + \frac{1}{2} \sum_{\alpha \neq \beta} \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta}}{|R_{\alpha} - R_{\beta}|} \right] \psi(r_1, \dots, r_n, R_1, \dots, R_N) = E \psi(r_1, \dots, r_n, R_1, \dots, R_N) \quad (5)$$

Comme entendu par les physiciens, l'équation de Schrödinger peut être résolue d'une manière exacte seulement dans le cas de l'atome d'hydrogène et les systèmes hydrogénéoides [3]. Les solutions sont des fonctions d'onde dite hydrogénéoides (fonction d'onde mono-électronique) et sont utilisées comme fonction d'onde atomique dans tous les calculs. La situation qui nous intéresse est celle des systèmes poly-électroniques [5], la complexité du problème serait trop importante, elle provient du terme d'interaction inter électronique qui impose la non séparabilité des variables, c'est dire que le problème n'a pas de solution mathématiquement rigoureuse. Il est nécessaire de faire appel aux méthodes d'approximation pour résoudre l'équation de Schrödinger' une manière approchée.

2.1. L'approximation de Born-Oppenheimer

L'approximation de Born et Oppenheimer fut proposée en 1927 par Max Born¹² et Robert Oppenheimer[6]. Dans cette approximation, ces deux chercheurs ont considérés que la première étape est dans la simplification cette équation de Schrödinger [7] qui s'appuie sur la grande différence de masse existante entre les noyaux et les électrons. Cette approximation permet la dé-corrélation des mouvements nucléaires et électroniques.

On considère que les noyaux sont beaucoup plus lourds (un électron pèse environ 1800 fois moins qu'un nucléon) que les électrons[8]. Le mouvement électronique peut ainsi être séparé de celui des noyaux: les électrons se déplacent alors sur une surface d'énergie potentielle dans le champ des noyaux. Dans ce cas, l'énergie cinétique des noyaux est considérée comme négligeable et le terme de répulsion entre les noyaux est considéré comme constant.

L'hamiltonien électronique peut ainsi être défini comme par :

¹² Max Born Physicien d'origine allemande (1882-1971) à Breslau (actuellement Wrocław en Pologne). Prix Nobel de physique (1954, avec W. Bothe), Born effectua des travaux dans tous les domaines de la physique théorique, plus particulièrement en mécanique quantique (fondements) et en physique de la matière condensée

$$\hat{H}_e(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = T_e(\vec{r}_2) + V_{e-n}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) + V_{e-e}(\vec{r}_2) \quad (6)$$

$$\hat{H}_e = \sum_{\alpha=1}^N \frac{-\hbar^2 \nabla_{\alpha}^2}{2M_{\alpha}} - \sum_{i=1}^n \sum_{\alpha=1}^N \frac{Z_{\alpha} e^2}{|r_i - R_{\alpha}|} + \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^n \frac{e^2}{|r_i - r_j|} \quad (7)$$

Avec l'approximation BO, l'équation de Schrödinger devient électronique :

$$H_e \psi_e = E_e \psi_e \quad (8)$$

L'approximation de Born-Oppenheimer n'est valable que lorsque les couplages des mouvements électroniques et nucléaires sont négligeables [9].

Le problème quantique à plusieurs corps obtenu après l'approximation de premier niveau (la simplification de Born-Oppenheimer) est beaucoup plus simple que celui d'origine, mais encore trop difficile, et la résolution directe de l'équation de Schrödinger n'est pas encore envisageable. Plusieurs méthodes existent pour réduire l'équation 7 (la forme simplifiée de l'hamiltonien) à une forme approximative, mais traitable.

Historiquement la méthode de simplification la plus simple et la plus ancienne est la méthode de Hartree-Fock (HF). Du point de vue historique, cette méthode est très importante car elle est à la base de presque toutes les méthodes *ab-initio* (basées sur la fonction d'onde) [10]. L'approximation permet d'écrire la fonction d'onde du système comme un déterminant de Slater¹³.

Elle fonctionne très bien pour les atomes et les molécules, et est donc très utilisée dans la chimie quantique. Pour les solides, cette dernière est moins fiable. Cependant, nous ne traiterons pas dans ce mémoire les méthodes Hartree-Fock, mais expliquer plutôt une méthode plus moderne et probablement aussi plus puissante et compte parmi les méthodes *ab-initio* les plus précises, il s'agit de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

¹³ La méthode de Slater : permet de « transformer » un atome poly électronique en un hydrogénoïde. Pour simuler un édifice électronique à un électron, on calcule une charge nucléaire effective perçue par chaque électron : $Z^* = Z - \sigma$, où Z est la charge nucléaire réelle et σ représente l'effet d'écran produit par les électrons plus proches ou aussi proches du noyau.

2.2 La théorie de la fonctionnelle de la densité « DFT »

Comme nous l'avons vu précédemment, le but est de réduire au maximum le nombre de variables à prendre en compte lors de la résolution du problème. Nous avons déjà retiré avec l'approximation de Born-Oppenheimer toutes les variables liées aux noyaux des atomes. Il reste encore à traiter le nombre important d'électrons.

La théorie de la fonctionnelle de la densité est considérée comme une théorie ab-initio. La DFT a été développée sur la base de l'équation de Schrödinger indépendante du temps (théorie quantique non-relative) et de l'approximation de Born-Oppenheimer. Cette théorie elle peut déterminer et caractériser fidèlement les propriétés de nombreux matériaux. La théorie de la fonctionnelle de la densité peut-être appliquée à tout type de système: covalent, ionique ou métallique.

La théorie de la fonctionnelle de la densité électronique a été développée en 1964 et en 1965, par Hohenberg, Kohn et Sham [Hohenberg-1964, Kohn-1965][2].

Le but des méthodes DFT est de déterminer des fonctionnelles qui permettent de donner une relation entre la densité électronique et l'énergie du système[11].

2.2.1. La théorie de Hohenberg-Kohn

L'approche de Hohenberg et Kohn [2] est de formuler la théorie de la fonctionnelle de la densité comme une théorie exacte des systèmes à plusieurs corps. La formulation s'applique à tout système de particules en interaction. Elle repose sur le fait qu'il n'est pas nécessaire de connaître la fonction d'onde $\Psi(r_1, r_2, \dots, r_n)$ des n électrons du système pour calculer l'énergie et les propriétés de l'état fondamental, mais seulement la densité $\rho(r)$ [12].

La théorie de Hohenberg-Kohn repose sur deux théorèmes essentiels qui furent énoncés et démontrés par Hohenberg et Kohn dans leur article en 1964.

Considérons l'hamiltonien standard d'un système fixe de N -particules en interaction, qui se compose de l'opérateur d'énergie cinétique T , l'interaction des particules avec les sources extérieures caractérisées par une donnée, le potentiel indépendant du temps V_{ext} et l'interaction électrons-électrons U , donné par la relation suivante[13]

$$H = \underbrace{-\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2}_{T_{\text{el}}} + \underbrace{\sum_{i \neq j}^N \frac{e^2}{|r_i - r_j|}}_{U_{\text{el-el}}} - \underbrace{\sum_{i=1}^N \sum_{\alpha=1}^{N_{\alpha}} \frac{Z_{\alpha} e^2}{|r_i - R_{\alpha}|}}_{V_{\text{ext}}} \quad (9)$$

Si on considère que le potentiel externe définit les propriétés du système, on a le schéma suivant :

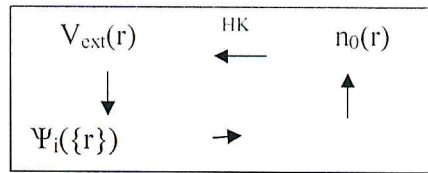


Figure. 12. Représentation schématique du théorème de Hohenberg-Kohn[11].

Du potentiel externe appliqué à une particule dans son état fondamental, on obtient les fonctions d'onde du système $\Psi(\{r\})$ et par conséquent de l'état fondamental $\Psi_0(\{r\})$, ce qui nous amène à la densité électronique. Cela dit, l'équation de Schrödinger étant réversible, on peut passer des fonctions d'onde au potentiel. En utilisant le principe variationnel de l'énergie du système (Rayleigh-Ritz). Il existe donc un moyen de passer de la densité au potentiel, et de ce fait, le potentiel externe est totalement défini par la densité, donc notre système aussi. L'indice "HK" présente le théorème de Hohenberg-Kohn, qui complète le cycle.

2.2.1.1 Premier théorème de Hohenberg et kohn

Pour un système de particules en interaction dans un potentiel extérieur V_{ext} , Hohenberg et Kohn ont montré que ce dernier est une fonctionnelle unique de la densité électronique $\rho(r)$ [14]

$$E = E[\rho(r)] \quad (10)$$

2.2.1.2 Deuxième théorème de Hohenberg et kohn

Pour un potentiel extérieur donné et un nombre d'électrons donné, l'énergie totale du système est minimale lorsque la densité $\rho(r)$ correspond à la densité exacte de l'état fondamental $\rho_0(r)$.

Les deux théorèmes de Hohenberg et Kohn offrent donc un cadre théorique permettant d'envisager la résolution de l'équation de Schrödinger via la densité électronique comme variable principale [15]. La densité est la variable clé en DFT. Elle donne accès à toutes les grandeurs physiques du système. En effet, il est important de noter que toutes les observables d'un système quantique se trouvent totalement déterminées par celle-ci. Le système peut donc être décrit sans problème par la densité. C'est l'objet des théorèmes d'Hohenberg-Kohn.

2.2.2. Les équations de Kohn et Sham

En 1965, Kohn et Sham ont proposé une méthode dans laquelle la fonction d'onde Ψ_{KS} décrit un système à n électrons sans interaction [16,17] et soumis à un potentiel effectif¹⁴ $V_{eff}(r)$. Les équations de Kohn-Sham sont similaires dans le principe aux équations de Hartree-Fock. L'idée de base est de remplacer le système physique de l'interaction des électrons avec un système fictif (le système de Kohn-Sham) sans interaction d'électrons.

Chacun de ces électrons est décrit par une fonction d'onde mono-électronique qui vérifie:

$$\hat{h}_{KS} \varphi_i = \left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + \bar{V}_{eff}(\vec{r}) \right] \varphi_i = \varepsilon_i \varphi_i \quad (11)$$

L'hamiltonien total de ce système est s'écrit :

$$\hat{H}_{KS} = \sum_i^n \left(-\frac{1}{2} \nabla_i^2 \right) + \sum_i^n \bar{V}_{eff}(\vec{r}_i) = \sum_i^n \hat{h}_{KS} \quad (12)$$

Le potentiel effectif $V_{eff}(r)$ se compose de trois termes :

$$\bar{V}_{eff}(\vec{r}) = \bar{V}_H(\vec{r}) + \bar{V}_{ext}(\vec{r}) + \bar{V}_{xc}(\vec{r}) \quad (13)$$

Avec :

$$\bar{V}_H(\vec{r}) = \frac{\delta E_H}{\delta \rho(\vec{r})} = \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}' - \vec{r}|} d\vec{r}' \quad (14)$$

$$\bar{V}_{ext}(\vec{r}) = \frac{\delta E_{ext}}{\delta \rho(\vec{r})} = \sum_i^N \frac{-Z_i}{|\vec{r} - \vec{R}_i|} \quad (15)$$

$$\bar{V}_{xc}(\vec{r}) = \frac{\delta E_{xc}}{\delta \rho(\vec{r})} \quad (16)$$

Les équations 14, 15, 16 représentent le potentiel de répulsion électron de Hartree, le potentiel externe et le potentiel d'échange-corrélation.

La fonction d'onde poly-électronique de l'état fondamentale de ce système s'écrit :

$$\psi_{KS} = \frac{1}{\sqrt{n!}} \det[\varphi_1 \varphi_2 \dots \varphi_n] \quad (17)$$

L'expression de l'énergie totale de ce système est donnée par l'équation:

¹⁴ Système fictif de Kohn-Sham : système d'électrons indépendants, dans un potentiel externe $V_{KS}(r)$, ayant la même densité électronique que le vrai système.

$$\hat{E}_{KS} = \hat{T}_{KS}(\rho) + \hat{E}_H(\rho) + \hat{E}_{ext}(\rho) + \hat{E}_{XC}(\rho) \quad (18)$$

Où :

$\hat{T}_{KS}(\rho)$ est l'énergie cinétique du système d'électron sans interaction, ets'écrit:

$$\hat{T}_{KS}(\rho) = \langle \psi_{KS} | \sum_i^n \left(-\frac{1}{2} \nabla_i^2 \right) | \psi_{KS} \rangle = \sum_i^n \left\langle \varphi_i \left| -\frac{1}{2} \nabla_i^2 \right| \varphi_i \right\rangle \quad (19)$$

$\hat{E}_H(\rho)$ est le terme de répulsion électron-électron de Hartree et s'écrit comme:

$$\hat{E}_H(\rho) = \int_{\text{espace}} \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' \quad (20)$$

$\hat{E}_{ext}(\rho)$ inclut deux termes d'interaction coulombienne des électrons avec les noyaux et des noyaux entres eux :

$$\hat{E}_{ext} = - \int_{\text{espace}} \sum_i^n \frac{Z_i}{|\vec{r}-R_i|} + \sum_{i \neq j}^n \frac{Z_i}{|R_i-R_j|} \rho(\vec{r}) d\vec{r} \quad (21)$$

La densité électronique de l'état fondamental est plutôt exprimée comme une somme sur les états à une particule

$$\rho(\vec{r}) = \sum_i^n |\varphi_i(\vec{r})|^2 \quad (22)$$

$\hat{E}_{XC}(\rho)$ est la fonctionnelle d'échange-corrélation :

$$\hat{E}_{xc}(\rho) = (T(\rho) - T_s(\rho)) + (E_{ee}(\rho) - J(\rho)) \quad (23)$$

Cette fonctionnelle a la particularité de rassembler tous les termes dont les expressions analytiques sont inconnues. Le terme $T(\rho)$ correspond à l'énergie cinétique du système réel, $T_s(\rho)$ est l'énergie cinétique du système fictif, $E_{ee}(\rho)$ est l'énergie totale liée aux répulsions électronique et $J(\rho)$ est l'énergie coulombienne classique de répulsion électron-électron.

$$J(\rho) = \frac{1}{2} \int \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{r_{12}} dr_1 dr_2 \quad (24)$$

2.2.3 Résolution des équations de Kohn et Sham

Le processus de résolution[18] des équations de Kohn-Sham est semblable à la résolution des équations Hartree¹⁵-Fock¹⁶. La résolution consiste à exprimer l'énergie du système comme une fonctionnelle de sa fonction d'onde Ψ et donc sont résolues en utilisant une approche dite champ auto-cohérent (SCF). Les étapes sont :

- Choix d'un jeu d'essai d'orbitales.
- Calcul de la densité d'essai.
- Construction du potentiel effectif de Kohn-Sham.
- Diagonalisation de la matrice $\langle \varphi_i | h_{KS} | \varphi_j \rangle$.

Les orbitales obtenues constituent le jeu d'essai pour l'itération suivante et le processus est répété jusqu' à convergence, le calcul de l'énergie totale et des propriétés peuvent ensuite être déterminés. La figure 13 montre cette technique.

Le problème pour la DFT, selon le schéma de Kohn et Sham, est de trouver une bonne approximation pour l'énergie d'échange-corrélation, dont nous allons parler dans la partie suivante, où nous allons voir ce qu'est cette énergie et comment la calculer.

¹⁵ Douglas Rayner Hartree : physicien et mathématicien britannique (27.3.1897-12.2.1958). De 1929 à 1937, Hartree fut professeur de mathématiques appliquées, puis de physique théorique à l'université de Manchester, de 1946 à 1958, il fut professeur à Cambridge. Hartree devint membre de la « Royal Society » en 1932.

¹⁶ Wladimir Alexandrowitsch : physicien soviétique (22.12.1898-1974). Fock devint professeur à l'université de Léningrad en 1939, il a rejoint l'Académie des Sciences d'URSS et a collaboré à plusieurs instituts. Le principal domaine d'activité de Fock fut la mécanique quantique et l'électrodynamique quantique [19].

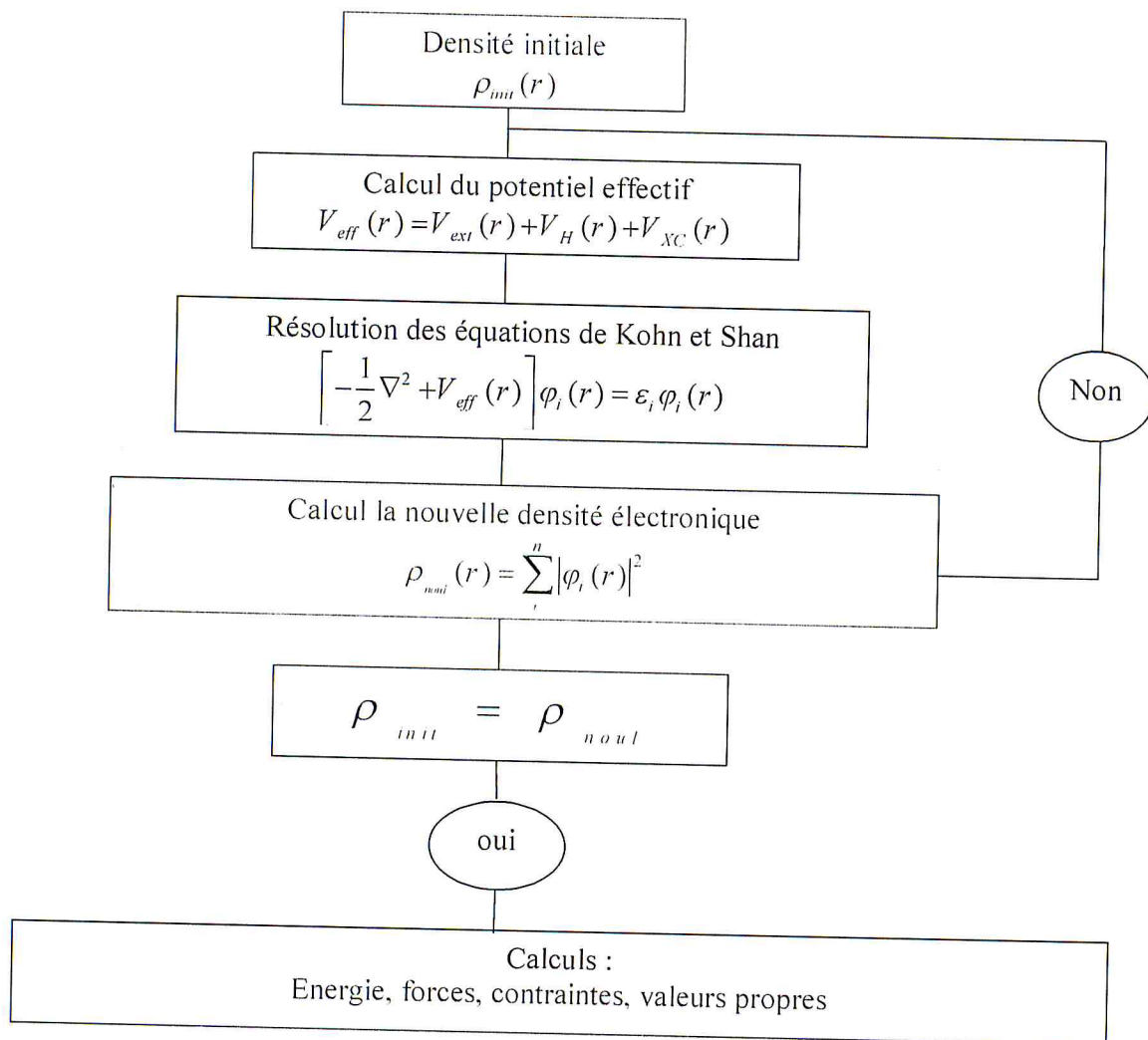


Figure. 13. La boucle auto-cohérente de la résolution des équations de Kohn-Sham

2.3. Fonctionnelles d'échange et de corrélation

2.3.1. Approximation de la densité locale [LDA]

L'approximation de la densité locale LDA (Local Density Approximation) [20] est l'approximation sur laquelle repose pratiquement toutes les approches actuellement employées. Elle a été proposée pour la première fois par Kohn et Sham en 1965. Elle repose sur l'utilisation du modèle de gaz uniforme d'électrons ($\rho = c^{\text{st}}$) dans lequel les termes d'énergies d'échange et de corrélation par électron peuvent être déterminés. Le souci est que notre système n'est pas homogène globalement. Cela dit, on va faire l'approximation que sur de petits volumes, on a bien homogénéité. On intègre ensuite les énergies d'échange-corrélation de tous ces volumes sur le volume total [6] :

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

Le terme $\varepsilon_{xc}(\rho(r))$ est l'énergie d'échange-corrélation par particule du gaz d'électron uniforme de la densité $\rho(r)$.

De plus, $\varepsilon_{xc}(\rho(r))$ peut être considéré comme la somme d'une contribution d'échange et de corrélation :

$$\varepsilon_{xc}(\rho(r)) = \varepsilon_x(\rho(r)) + \varepsilon_c(\rho(r)) \quad (26)$$

Le terme d'échange, communément appelé « échange de Dirac » symbolisé par x fut reprise par Slater a une forme exacte et donné par la relation suivante:

$$\varepsilon_x^{LDA}(\rho(r)) = \varepsilon_x^s(\rho(r)) = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \rho(r) \right)^{\frac{1}{3}} \quad (27)$$

L'énergie de corrélation $\varepsilon_c(\rho(r))$ ne peut être exprimée de manière exacte et elle peut être calculée numériquement point par point par une méthode de Monte Carlo.

Il existe également une version LDA qui permet de prendre en compte le spin électronique: c'est l'approximation de la densité de spin locale LSDA (Local Spin Density Approximation). L'énergie d'échange et de corrélation E_{xc} pour cette approximation devient une fonctionnelle des deux densités de spin up et down :

$$E_{xc}^{LSDA}(\rho^\uparrow(r), \rho^\downarrow(r)) = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}(\rho^\uparrow(r), \rho^\downarrow(r)) dr \quad (28)$$

La fonctionnelle d'échange de LSDA est exprimée comme :

$$-2^{\frac{1}{3}} \cdot \frac{-3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{\frac{1}{3}} \int n_\alpha(\vec{r})^{\frac{4}{3}} n_\beta(\vec{r})^{\frac{4}{3}} d^3r \quad (29)$$

Ou α et β expriment les spins up et down.

L'approximation LSDA a été utilisée dans les études de simulation à base de la DFT pour des structures magnétiques des métaux et alliages.

2.3.2. Approximation du gradient généralisé (GGA)

La plus grande source d'erreur de la LDA provient de l'énergie d'échange qui est souvent sous-estimée tandis que l'énergie de corrélation est souvent surestimée même. Pour améliorer la précision des calculs DFT, il ya une autre approximation plus intéressante que la LDA, il s'agit de l'approximation du gradient généralisé

(GGA ou Gradient Generalized Approximation en Anglais), cette méthode a introduit dans son formalisme le gradient de la densité sur la description des effets d'échange et de corrélation.

La fonctionnelle GGA est définie par la forme suivante:

$$E_{XC}^{GGA}(\rho(r)) = \int \varepsilon_{xc}(\rho(r), |\nabla\rho(r)|) \rho(r) dr \quad (30)$$

Où, $\varepsilon_{xc}(\rho(r), |\nabla\rho(r)|)$ représente l'énergie d'échange-corrélation par électron dans un système d'électrons en interaction mutuelle de densité non uniforme. Souvent les contributions pour l'échange et la corrélation sont développées séparément.

$$E_{XC}^{GGA}(\rho, \nabla\rho) = E_X^{GGA}(\rho, \nabla\rho) + E_C^{GGA}(\rho, \nabla\rho) \quad (31)$$

Dans ce cas, la fonctionnelle d'échange est:

$$E_X^{GGA}(\rho, \nabla\rho) = E_X^{LDA}(\rho, \nabla\rho) - \int F(s(r)) \rho^{\frac{4}{3}}(r) dr \quad (32)$$

Avec :

$$s(r) = \frac{|\nabla\rho(r)|}{\rho^{\frac{4}{3}}(r)} \quad (33)$$

Où F est une fonction du gradient de la densité (sans dimension), comme les fonctions de Becke (B88) [21], de Perdew (PW86) [22], et de Handy et Cohen (OPTX) [23].

La fonctionnelle de corrélation, comme les fonctions de Lee, Wang et Parr (LYP) [24], de Perdew (PW86, contrepartie de la fonctionnelle d'échange de PW86) [25], et de Perdew et Wang (PW91) [26].

Remarqué via les calculs théoriques, les fonctionnelles d'échange-corrélation GGA représente une amélioration importante par rapport à la LDA dans la description structurale, et la principale raison étant dans la modification de la partie échange.

2.3.3. L'approximation EV-GGA (Engel-Vosko)

Dans les deux approximations LDA et GGA, une lacune majeure apparaît dans l'estimation de l'énergie du gap qui est essentiellement due au terme de corrélation, et qui est jugé trop simple. Alors pour corriger cette sous-estimation, Engel et Vosko ont construit dans leurs articles publiés en 1993 [27] une nouvelle

forme de fonctionnelle GGA appelé EV-GGA, afin de mieux reproduire le potentiel d'échange V_x . Cependant, l'amélioration par rapport à la LDA et la GGA n'est toujours pas systématique mais en même temps permet d'améliorer les énergies des bandes interdites.

2.3.4. L'approximation TB-mBJ (Becke-Johnson modifié par Tran et Blaha)

Un des problèmes majeurs dans les approximations [3] mentionnées précédemment (LDA, GGA, et EV-GGA), et la sous-estimation du gap énergétique pour presque tous les matériaux 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. Cette approximation a prouvé son efficacité par rapport aux approximations de base telle que la LDA [28] et la GGA-PBE [29]. Tran et Blaha proposent dans leur article une version modifiée de la fonctionnelle de Becke et Johnson [30] donné sous la forme suivante [31] :

$$U_{\chi,\sigma}^{mBJ}(r) = cU_{\chi,\sigma}^{BR}(r) + (3c - 2) \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{5}{12}} \sqrt{\frac{2t_{\sigma}(r)}{\rho_{\sigma}(r)}} \quad (34)$$

Où :

$\rho_{\sigma}(r)$ est la densité des électrons.

$t_{\sigma}(r)$ est la densité d'énergie cinétique.

$U_{\chi,\sigma}^{BR}(r)$ représente le potentiel de Beke-Roussel (BR).

$$t_{\sigma}(r) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_{\sigma}} |\varphi_{i,\sigma}^* \nabla \varphi_{i,\sigma}|^2 \quad (35)$$

$$U_{\chi,\sigma}^{BR}(r) = -\frac{1}{b_{\sigma}(r)} (1 - e^{-x_{\sigma}(r)}) - \frac{1}{2} x_{\sigma}(r) e^{-x_{\sigma}(r)} \quad (36)$$

L'indice σ est la notation de spin.

L'approximation TB-mBJ a été implémentée dans les versions du code de calcul Wien2k qui est basé sur la méthode du potentiel complet des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) [32].

Pour donner une idée de ces différences de gap énergétiques, nous présentons quelques résultats expérimentaux comparés à des valeurs calculées théoriquement obtenues par différentes approximation.

Tableau. 6. Comparaison entre les résultats théoriques et ceux obtenus expérimentalement pour quelques matériaux solides [31, 33,34].

solide	LDA	mBJ-LDA	GGAPBsol	mBJ-GGA	Exp
C	4.11	4.93	-	5.00	5.84
Si	0.47	1.17	-	1.00	1.17
Ge	0.00	0.85	-	0.74	0.74
SiC	1.35	2.28	-	2.25	2.40
LiF	8.94	12.94	-	17.65	12.94
ZnS	1.84	3.66	4.09	3.86	3.91
GaAs	0.30	1.63	0.33	1.6	1.52
GaN	1.72	2.81	3.20	3.20	3.5

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

Une façon possible de simplifier le problème, en particulier quand on veut utiliser une base d'ondes planes, ce qui permet d'exploiter au mieux la symétrie translationnelle du cristal [rapport-Bertrand Baurens], est alors de considérer deux groupes d'électrons: les électrons de cœur, chimiquement inertes, et les électrons de valence, qui sont eux les acteurs principaux des réactions chimiques.

Dans le but de résoudre l'équation de Kohn et Sham, plusieurs méthodes de calculs ont été développées [16] pour déterminer la structure de bande électronique ainsi que l'énergie totale, deux facteurs important dans l'étude d'un matériau. Parmi ces méthodes dites ab-initio : la méthode FP-LAPW.

La méthode « Full Potential Linearized Augmented Plane Wave (FP-LAPW) » est l'une des plus précises, actuellement pour le calcul de la structure électronique des solides dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), cette méthode développée par Anderson [35] représente une amélioration de la méthode des ondes planes augmentées (APW)¹⁷ développée par Slater [36,37].

La méthode FP-LAPW se base sur l'idée de méthode APW est que la cellule primitive est divisée en deux types de régions :

- Des sphères « Muffin-Tin »(MT) concentrées autour de tous les emplacements atomiques constitutifs et de rayons R_{α} .
- Une région interstitielle restante.

¹⁷ APW : Slater expose la méthode APW (augmented plane wave) dans son article [38] .Au voisinage d'un noyau atomique, le potentiel et les fonctions d'onde sont de la forme « Muffin-Tin » présentant une symétrie sphérique à l'intérieur de la sphère MT de rayon R_{α}

à potentiel complet et entièrement électronique. Les effets relativistes (y compris le couplage spin-orbite) peuvent être traités avec une qualité comparable à la résolution de l'équation de Dirac. Tous les atomes du tableau périodique peuvent être manipulés. En terme de performance, la nouvelle base mixte APW+lo/LAPW répond de manière optimale à ce critère. Une taille de matrice plus petite permet d'économiser du temps sur l'ordinateur et ainsi de plus grands systèmes peuvent être étudiés. Le code de calcul WIEN2k peut fonctionner en parallèle, ou chaque point k est calculé sur un seul processeur. En terme d'utilisation, le code est considéré pour une variété d'applications ; Forces et optimisation structurale, structures de bandes, densités des états électroniques, densités de charges électroniques, Gradients de champ électrique (EFG), Energie totale et transitions de phase, Les spectres de photoélectrons, les spectres d'émission et d'absorption des rayons X. De nombreuses autres propriétés utilisant Wien2k ont été étudiées pour une grande variété de structures, telles que la liaison chimique, la stabilité structurale, les phases à haute pression, les distorsions de Jahn-Teller, la dismutation de charge, les propriétés ferroélastiques, ferroélectriques ou élastiques, les moments magnétiques orbitaux, l'ordre magnétique (ferro-, ferri-, antiferro-magnétique).

Dans ce présent mémoire, l'optimisation géométrique, relaxation structurale, la densité d'états (DOS), la structure de bande électronique et la dépendance en fréquence des propriétés optiques linéaires à savoir, la partie réelle et imaginaire de la constante diélectrique, l'indice de réfraction, la réflectivité, le coefficient d'absorption ont été calculés pour $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$ en utilisant ce programme WIEN2k.

Références Bibliographiques

- [1] Fouad El Haj Hassan, CALCUL AB-INITIO DES PROPRIÉTÉS THERMODYNAMIQUE, *Université libanaise, Laboratoire de Physique et d'Electronique (LPE), Beyrouth, Liban*, Le 1er Workshop International sur la Thermodynamique des Alliages Métalliques, Université de Batna 1, 2015.
- [2] Benyettou Samia, Calcul de premier principe de quelques propriétés physiques de quelques alliages semi-conducteurs, Université de Biskra, Thèse de doctorat, 2016.
- [3] Hazi imene, Etude par la méthode ab-initio des propriétés fondamentales des composés chalcogénures, Université de Blida, Mémoire de Master II, 2017.
- [4] Jacques Libois, Guide des unités de mesure: Un mémento pour l'étudiant, 2^{ème} édition, 0074,76, 1999.
- [5] Kherrouba abdelmadjid, Etude par DFT et TD-DFT de la structure et des propriétés optiques de quelques complexes de métaux de transition, Université de Constantine, thèse de magister.
- [6] Richard Taillet, Loïc Villain, Pascal Febvre, Dictionnaire de physique, 4^{ème} édition, 13647, 020, 2018.
- [7] Baptiste Fabre, Paquets d'onde vibrationnels créés par ionisation de H₂ en champ laser intense, thèse de doctorat, 2005.
- [8] Sylvain Chabbal, Formalisme et implémentation des gradients analytiques pour les méthodes mixtes sr-DFT/lr-WFT et leurs applications à quelques cas critiques de la DFT, université de Toulouse, thèse de doctorat, 2010.
- [9] Maylis Orio, Etude par la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité des propriétés électroniques et magnétiques de complexes de fer. Application aux systèmes de types Catalase et Fer-Soufre, université Joseph Fourier, thèse de doctorat, 2007.
- [10] Djebli Yacine, Calculs des propriétés magnétiques de nouveaux composés à base de platine, université de Constantine, thèse de magister, 2008.
- [11] Snijders. J. G, Baerends. E. J. Mol Phys, 36, 1789, 1978.
- [12] Muriel Gargaud, Des atomes aux planètes habitables, Uni de Bordeaux, 2005.

- [13] Richard M. Martin, Richard Milton Martin, *Electronic Structure: Basic Theory and Practical Methods*, 2004.
- [14] P. Hohenberg et W. Kohn, *Phys. Rev.* 136, 864, 1964.
- [15] Eric Cancès et al, *Méthodes mathématiques en chimie quantique. Une introduction*, 2006.
- [16] Belmiloud Nawal, *Etude de premier principe des propriétés électroniques, magnétiques, dynamiques et thermodynamiques des super-réseaux de type $(\text{VN})_1/(\text{InN})_1$ et $(\text{CrN})_1/(\text{GaN})_1$* , Université d'Oran, thèse de doctorat, 2017.
- [17] Hadrien Perron, *Simulation par la théorie de la fonctionnelle de la densité de l'interaction de l'ion uranyle avec des surfaces de TiO_2 et de NiFe_2O_4* , université Paris 11 Orsay, thèse de doctorat, 2007.
- [18] Gérard Scacchi, *Cinétique et catalyse*, 2^{ème} édition,
- [19] Walter Greiner, *Mécanique quantique. Une introduction*,
- [20] Eric Cancès et al, *Méthodes mathématiques en chimie quantique. Une introduction*, 2006.
- [21] A. D. Becke, *Phys. Rev. A* 38, 3098, 1988.
- [22] J. P. Perdew et Y. Wang, *Phys. Rev. B* 33, 8800, 1986.
- [23] N. C. Handy et A. J. Cohen, *Mol. Phys.* 99, 403, 2001.
- [24] C. Lee, W. Yang, et R. G. Parr, *Phys. Rev. B* 37, 785.
- [25] J. P. Perdew et Y. Wang, *Phys. Rev. B* 33, 8800, 1986.
- [26] J. P. Perdew et Y. Wang, *Phys. Rev. B* 45, 244, 1992.
- [27] E. Engel, S.H. Vosko, *Phys. Rev. B* 47 13164, 1993.
- [28] W. Kohn and L. J. Sham, *Phys. Rev.* 140, A1133 1965.
- [29] J. P. Perdew and K. Burke, *Int. J. Quantum Chem.* 57, 309, 1996.
- [30] A. D. Becke and E. R. Johnson, *J. Chem. Phys.* 124, 221101, 2006.
- [31] F. Tran and P. Blaha, *PhysRev.Lett* 102, 226401, 2009.
- [32] Karlheinz Schwarz, *DFT calculations of solides with LAPW and WIEN2K*, *Journal of Solide State Chemistry* 176, 319-328, 2003.
- [33] David Koller, *Improving the modified Becke-Johnson exchange potential*, *PHYSICAL REVIEW B* 85, 155109, 2012.
- [34] GulRehman, *Electronic Band Structures of the Highly Desirable III-V Semiconductors: TB-mBJ DFT Studies*, *Journal of Electronic Materials*, Vol. 45, No. 7, 2016.

- [35] Introduction to X-ray powder diffractometry R. Jenkins et R. L. Snyder, vol. 138 in Chemical Analysis: A series of monographs on analytical chemistry and its applications (J. D. Winefordner editor) éd. Wiley Interscience, 1996.
- [36] M. GERL et J.P ISSI, physique des matériaux, Presses Polytechniques et Universitaires Romandes (Lausanne), 1998.
- [37] Émilie Steveler, Etude des mécanismes de photoluminescence dans les nitrures et oxydes de silicium dopés aux terres rares (Er, Nd), Université de Lorraine, Thèse de doctorat, 2012.
- [38] J.C. Slater, Phys. Rev. 51, 846, 1937.

CHAPITRE III

Résultats et discussions (Calcul des propriétés)

1. Introduction

Dans ce chapitre, l'étude a été faite par la méthode Ab-initio des ondes planes augmentées linéarisées FP-LAPW à potentiel complet, implémentée dans le code de calcul WIEN2k. Cette méthode est l'une des plus précises, actuellement, elle donne des résultats fiables en les comparant avec les mesures expérimentales. Dans cette partie, nous allons commencer avec l'optimisation géométrique de nos structures dans deux situations, relaxés et non relaxés. Nous allons passer ensuite aux études électroniques, en se focalisant beaucoup plus sur le gap d'énergie, la structure de bande électronique, et les densités d'état. Une grande partie sera consacrée aux études optiques, en calculant la fonction diélectrique complexe, le coefficient d'absorption, l'indice de réfraction, la réflectivité, la conductivité et le coefficient d'extinction.

2. Détails de calcul

Nous avons utilisé la version Wien2k-14 écrite en FORTRAN90 (F90)¹⁸ et fonctionne sous un système d'exploitation LINUX¹⁹, pour explorer les propriétés fondamentales des alliages $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$ pour des compositions $x=0, 0.5, 1$. Dans cette étude, l'approximation du gradient généralisé (GGAPBEsol) a été utilisée pour l'énergie d'échange et de corrélation dans le calcul des paramètres structurels. Pour les structures de bandes nous allons utiliser deux autres approximations, à savoir l'approximation du gradient généralisé de Engel et Vosko (EV-GGA) et l'approximation développée récemment par Tran et Blaha dans la forme TB-mBj.

La structure du code de calcul WIEN2k est constituée de plusieurs sous-programmes indépendants qui exécutent des calculs de structure électronique

¹⁸ F90 est une version du langage de programmation Fortran

¹⁹ Linux est un système d'exploitation, tout comme Windows ou MacOSX.

dans les corps solides en se basant sur la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT), La procédure de calcul ab-initio dans ce code se divise en deux étapes majeures. Dans un premier temps, l'initialisation qui consiste à générer la densité électronique de départ à partir d'un calcul atomique. Différentes opérations sont alors effectuées grâce à l'ensemble de sous-programmes suivant :

- **NN** : C'est programme qui donne les distances entre plus proches voisins (NN-dist), qui aide à déterminer le rayon atomique de la sphère, aussi bien une option supplémentaire de vérification du fichier struct (case.struct).
- **KGEN** : génère un maillage de l'ensemble des points K dans la zone irréductible de Brillouin (IZB).
- **LSTART** : Un programme contribue à la production des densités atomique libre et détermine comment les différentes orbitales sont traitées dans le calcul de la structure de bande, comme des états du cœur avec ou sans orbitales.
- **SYMMETRY** : génère les opérations de symétrie du groupe spatial, détermine le groupe ponctuel des sites atomique individuels, et génère aussi le paramètre d'expansion LM pour les harmoniques du réseau, et les matrices de rotations locale.
- **DSTART** : Il génère une densité de départ pour le cycle SCF par une superposition des densités atomiques générées dans LSTART.

Dans un second temps, les énergies et la densité électronique de l'état fondamental sont calculées au cours d'un cycle auto-cohérent (ou self-consistent, noté SCF). Ce cycle est initialisé et répété jusqu'à ce que le critère de convergence (sur l'énergie, la densité de charge, les forces, etc....) soit atteint. Un second ensemble de sous programmes est alors utilisé

- **LAPW0 (Potentiels)**: un sous-programme qui calcule le potentiel comme la somme du potentiel de Coulomb V_C et du potentiel d'échange et corrélation V_{xc} . (génère le potentiel pour la densité).
- **LAPW1 (Bandes)**: un sous-programme pour calculer les bandes de valences, l'Hamiltonien, la matrice de chevauchement, les valeurs propres et les vecteurs propres les bandes de valences. cette dernière consomme la plus grande partie du temps de calcul.

(Ces sorties sont enregistrées dans le fichier cas.vector)

charge ou à l'hybridation, sont précises à proximité du noyau. C'est une méthode cycle d'itération. Ainsi ces fonctions s'adaptent aux effets dus au transfert de équilibre, qui contient des fonctions radiales numériques recalculées dans chaque propriétés physiques entre autres. Il est réalisé par un ensemble de base bien téléchargeable seulement en versions LINUX et permet de calculer plusieurs (Périodiques) tels que WIEN2k et VASP. Le code de calcul WIEN2k, est payant Il existe plusieurs programmes permettant de traiter des systèmes infinis La fonction $U_l(r)$ est une solution régulière de l'équation de Schrödinger. harmoniques sphériques Y_{lm} .

Où : Ω est le volume de la cellule, C_G et A_{lm} sont les coefficients du développement en

$$\phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega} \sum_G C_G e^{i(G+k)r} & r > R_a \\ \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(r) & r < R_a \end{cases} \quad (38)$$

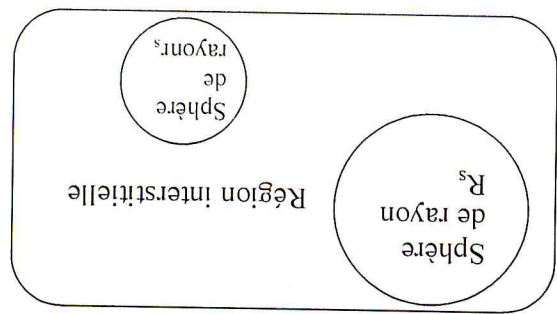
Ainsi la fonction d'onde est de la forme :

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

$$V(r) = \begin{cases} \sum_{kl} V_k e^{ikr} & r > R_a \\ \sum_{lm} V_{lm}(r) Y_{lm} & r < R_a \end{cases} \quad \text{à l'intérieur de la sphère} \quad \text{à l'extérieur de la sphère} \quad (37)$$

Cette méthode assure la continuité du potentiel à la surface de la sphère « muffin-tin » donné sous la forme suivante :

Figure.14. Potentiel « Muffin-Tin »



- **LAPW2**: LAPW2 utilise le fichier cas.vector, il calcule l'énergie de Fermi, les densités de valence pour les vecteurs propres.
- **LCORE** : calcule les états du cœur de la partie sphérique du potentiel et les densités.
- **MIXER** : Mélange les densités d'entre et de sortie.

Une fois le calcul auto-cohérent achevé, les propriétés caractéristiques de l'état fondamental, comme par exemple la densité de charge ou la structure de bandes, sont alors déterminées. L'exécution d'un système dans le code WIN2k nécessite d'abord à remplir un fichier d'entrée appelé fichier struct « case-struct ». Ce fichier contient des paramètres décrivant la géométrie de système étudié, tel que les paramètres de mailles et les angles, le type de réseaux, le nombre d'atome équivalent. La figure 15 illustre un exemple du « fichier struct » qui contient les paramètres du matériau à étudier.

The screenshot shows the StructGen web interface. The main content area displays the following information:

Title: CZTSSe.st

Lattice:
Spacegroup: 121_I-42m

Lattice parameters in Å:
 $a = 11.015399762169$ $b = 11.015399762169$ $c = 22.42819983835$
 $\alpha = 90.000000$ $\beta = 90.000000$ $\gamma = 90.000000$

Inequivalent Atoms: 15

Atom	Zn	Z	RMT
Atom 1: Zn	Z = 30.0	RMT = 2.0500	[remove atom]
Pos 1: x= 0.00000000	y= 0.00000000	Z= 0.00000000	<-- edit only this position!
Atom 2: Zn	Z = 30.0	RMT = 2.0500	[remove atom]
Pos 1: x= 0.50000000	y= 0.00000000	Z= 0.00000000	<-- edit only this position!
Pos 2: x= 0.00000000	y= 0.50000000	Z= 0.00000000	
Atom 3: Zn	Z = 30.0	RMT = 2.0500	[remove atom]
Pos 1: x= 0.50000000	y= 0.50000000	Z= 0.00000000	<-- edit only this position!

Figure.15.Fichier d'entrée « case.struct »

2.1. Organigramme de la méthode FP-LAPW (Code Wien2k)

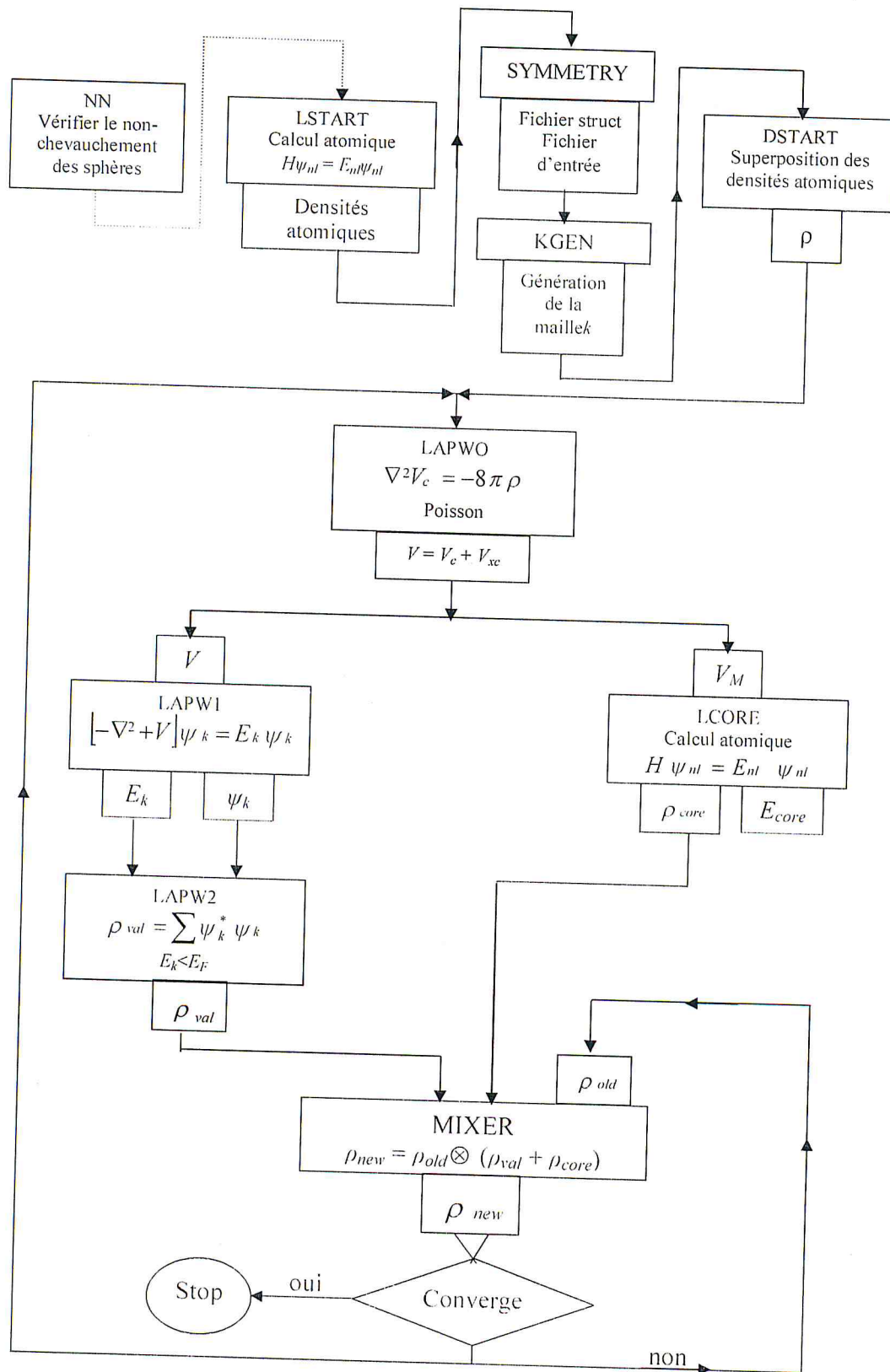


Figure.16. Organigramme du code Wien2k [1]

3. Calculs des propriétés structurales, électroniques et optiques de l'alliage $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$ pour des compositions $x=0, 0.5$ et 1

La première étape très importante dans un calcul ab-initio est la détermination des propriétés structurales d'un matériau à étudier. La connaissance de ces informations nous permet d'accéder par la suite à plusieurs autres propriétés physiques électroniques, optiques, etc.

3.1. Structure cristalline

Deux études expérimentales effectuées sur les alliages quaternaires massifs de type CZTSSe [2,3], ont montrés que ces deux derniers matériaux se cristallisent dans des conditions ambiantes dans la structure tetragonale Stannite qui appartient au groupe d'espace I-42d [N°121]²⁰. Cette structure conventionnelle est présentée comme un édifice de deux réseaux zinc blende (ZB) l'un sur l'autre [4], d'où le paramètre z devient sous forme d'un rapport c/a . En respectant la symétrie, au moins deux structure 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 dont nous nous sommes concernée. 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 atones demeurera inchangé. Le tableau suivant représenté les positions atomiques de références des matériaux CZTS/Se dans les deux type de structures Stannite et kesterite.

Tableau. 7. Les positions atomiques de références dans la cellule conventionnelle d'un matériau CZTS ou CZTSe dans les deux types de structure St et Ks.

	Numéro atomique	Kesterite	Stannite
CZTS/Se	Cu=29	$\left(0, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}\right), (0, 0, 0)$	$\left(0, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}\right)$
	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 ou Se=34	$\left(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{8}\right)$	$\left(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{8}\right)$

Nous présentons dans la figure 17, un exemple du passage de la structure cubique de type zinc blende pour le composé GaAs à notre modèle cristallin de

²⁰ [N°121] : Numérotation dans le tableau cristallographique

structure tetragonale de type Stannite, en passant par la structure tertragonale de type chalcopyrite pour le matériau CuInS_2 . Pour simuler nos alliages CZTSse, une approche super cellulaire est utilisée pour représenter le plus fidèlement possible nos structures cristallines sous l'étude. La méthode super celle est universelle et théoriquement propre pour imiter les alliages et les composés à plusieurs atomes. La méthode s'applique surtout à certains cas particuliers, comme une faible quantité d'impureté (un atome par super cellule) ou un désordre aléatoire en cas de substitution. En général, le nombre de structures dérivées est suffisamment élevé pour être généré "à la main". Il existe quelques programmes qui peuvent aider à générer des structures dérivées. Nous croyons que le programme super cellule implémenté sous le code WIEN2k, est l'un des meilleurs choix. Le programme comprend des algorithmes de manipulation de structure et fonctionne avec le fichier case.struct du WIEN2k. L'exactitude du programme a été vérifiée par les données de la littérature disponibles. Aussi, durant nos calculs, nous avons comparé les résultats obtenus par cette super cellule avec celles pour les structures de base de 8 atomes effectués l'année passée avec une autre étudiante en Master 2 [5]. Un résultat similaire a été trouvé, ce qui prouve que nos structures générés par la procédure super cellule sont justes et valables.

Donc dans notre présente étude, et afin de imiter le plus fidèlement possible la composition $x=0.5$ pour l'alliage $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_{0.5}\text{Se}_{0.5})_4$ nous avons utilisé une large super cellule de 128 atomes dans la cellule conventionnelle, ce qui nous a donné 64 atomes dans la cellule primitive. De ce fait, nous avons fait appel à la structure de base de 8 atomes (1x1x1), et dupliquer cette dernière pour aboutir à une structure de 64 atomes (2x2x2) tous en gardant la même phase cristalline qui est la Stannite de groupe d'espace I-42m. La figure17 (e) représente la configuration 64 atomes pour le matériau CZTSe. Nous avons fait une substitution de 16 atomes de Sélénium (Se) avec 16 atomes de Soufre (S), ce qui nous a donné l'alliage quinaire $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_{0.5}\text{Se}_{0.5})_4$.

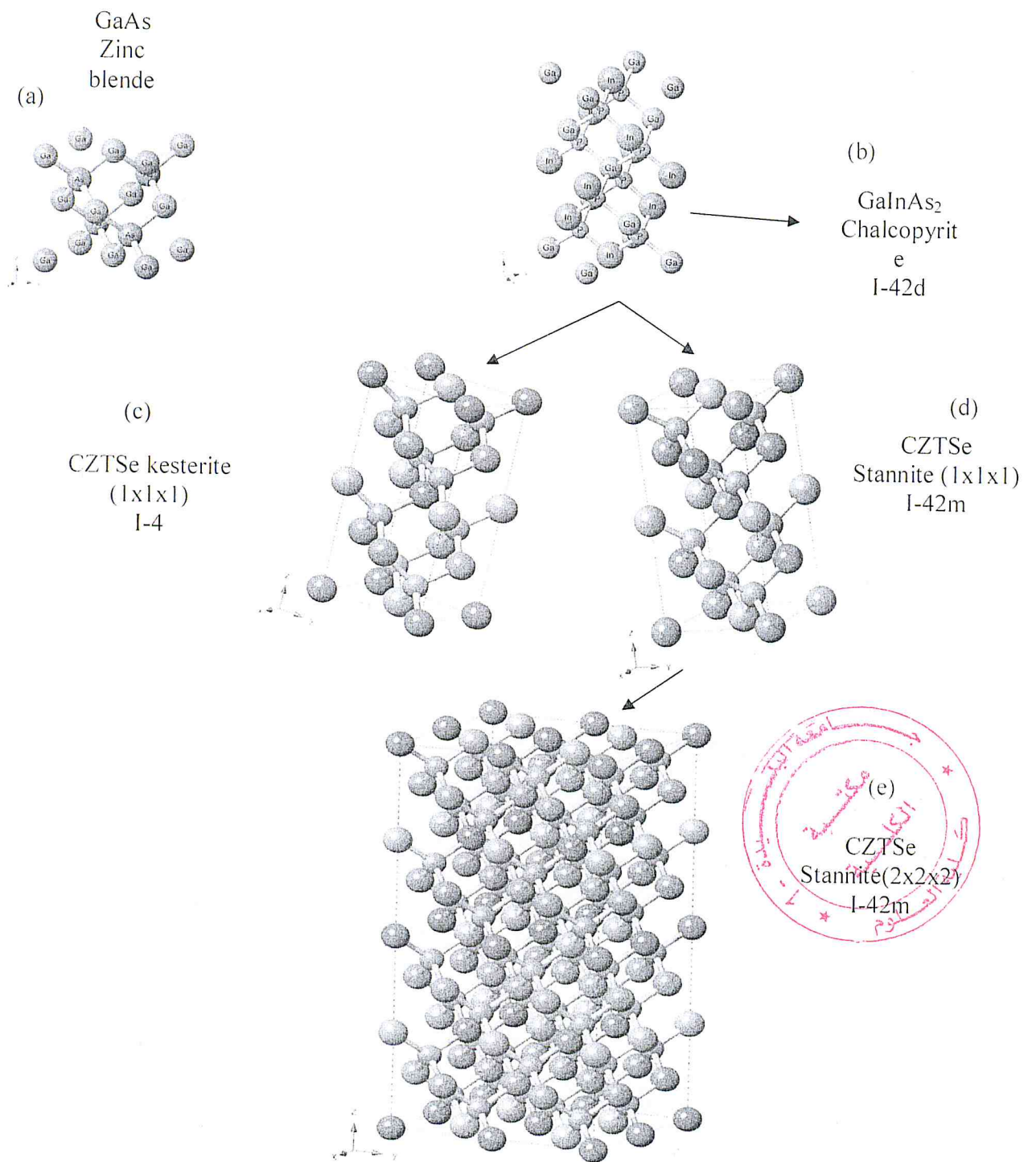


Figure. 17. Structure cristalline du zinc blende de ZnS ((a), (b) chalcopyrite CuInS₂, (c) kesterite CZTSe (1x1x1), (d) stannite CZTSe (1x1x1) et (e) Stannite CZTSe (2x2x2). Les couleurs bleu, gris, rouge et vert, dans les figures (c,d,e) représente respectivement les atomes du Zinc, du Cuivre, de l'Etain et du Sélénium.

Dans cette méthode de calcul il existe deux paramètres essentiels, Le premier paramètre est le produit entre le rayon muffin tin moyen R_{mt} et le vecteur

$K_{\max}(R_{mt} \times K_{\max}$, noté $R_{mt}K_{\max}$) et K_{points} le nombre des points dans la première zone de Brillouin. Ces deux paramètres ont été choisis et testés pour éviter la non-convergence de nos systèmes sous l'étude. Il faut tirer l'attention que les choix des rayons R_{mt} des atomes est fait pour réduire au maximum l'espace interstitiel, car cette région est traitée par des ondes planes, ce qui rend le temps de calcul plus important. Le tableau suivant présente les paramètres choisis pour nos calculs.

Tableau. 8. Les paramètres utilisés pour les calculs.

Les composés	R_{mt}	$R_{mt}K_{\max}$	Nombre de points spéciaux K	G_{\max}	L_{\max}	Energie de séparation
CZTSe CZTSSe CZTS	Cu=2.05 Zn=2.05 Sn=2.40 S=2.00 Se=2.10	8	<ul style="list-style-type: none"> • 300 pour l'optimisation • 2000 pour la DOS et l'optique 	12	10	-6

Notre « fichier struct » contient 15 positions d'atomes de différentes multiplicités. Nous avons construit la super cellule à partir de la structure Stannite du composé CZTSe, ce qui nous a donné 6 positions possibles avec 32 atomes. Un choix de 16 atomes de Soufre et 16 atomes de Sélénium conduit à une composition de $x=0.5$.

Tableau. 9. Composition atomique de notre fichier « case.struct ».

Positions	Atome	Les coordonnées			Multiplicité
		X	Y	Z	
1	Zn	0.000	0.000	0.000	1
2	Zn	0.500	0.000	0.000	2
3	Zn	0.500	0.500	0.000	1
4	Zn	0.750	0.250	0.250	4
5	Sn	0.750	0.750	0.000	4
6	Sn	0.000	0.500	0.250	2
7	Sn	0.500	0.500	0.250	2
8	Cu	0.750	0.000	0.375	8
9	Cu	0.750	0.500	0.375	8
10	Se/S	0.125	0.125	0.062	4
11	Se/S	0.125	0.625	0.625	8
12	Se/S	0.625	0.625	0.625	4
13	Se/S	0.375	0.375	0.312	4
14	Se/S	0.375	0.875	0.312	8
15	Se/S	0.875	0.875	0.312	4

Les positions de 1 à 9 sont des atomes fixes, et de 10 à 15 sont les atomes manipulés et ce sont eux qui déterminent la stœchiométrie de l'alliage quinaire. Dans notre cas, nous avons substitué 16 atomes de Soufre par 16 atomes de Sélénium, et en suivant la multiplicité, nous pouvons avoir 14 configurations

possibles. Afin de déterminer la configuration adéquate pour lancer nos calculs sur les propriétés physique, nous avons tout d'abord commencé à remplir les 14 fichiers struct un par un en respectant la règle 16 atomes de Se et 16 atomes de S, et lancé par la suite un calcul SCF pour déterminer l'énergie minimale de chaque configuration. La configuration la plus stable, est la configuration qui présente la moindre énergie du système. Le tableau 10, présente les énergies calculées pour chaque configuration possible, et nous constatons d'après la figure 4 que la configuration 14 est la plus adéquate pour commencer l'optimisation avec.

Tableau. 10. Energie calculée pour chaque configuration

Configurations	Emplacement des atomes de S et Se						Energies (Ryd)
	S	S	S	Se	Se	Se	
1	S	S	S	Se	Se	Se	-270926.02168181
2	Se	Se	Se	S	S	S	-270926.02168195
3	S	Se	S	Se	S	Se	-270926.02738689
4	Se	S	Se	S	Se	S	-270926.02738674
5	S	Se	Se	Se	S	S	-270926.02741082
6	Se	S	S	S	Se	Se	-270926.02722823
7	S	Se	Se	S	S	Se	-270926.02535468
8	Se	S	S	Se	Se	S	-270926.02528804
9	S	S	Se	S	Se	Se	-270926.02528801
10	Se	Se	S	Se	S	s	-270926.02535487
11	S	S	Se	Se	Se	s	-270926.02722804
12	Se	Se	S	S	S	Se	-270926.02741094
13	Se	S	Se	Se	S	Se	-270926.02963230
14	S	Se	S	S	Se	S	-270926.02963231

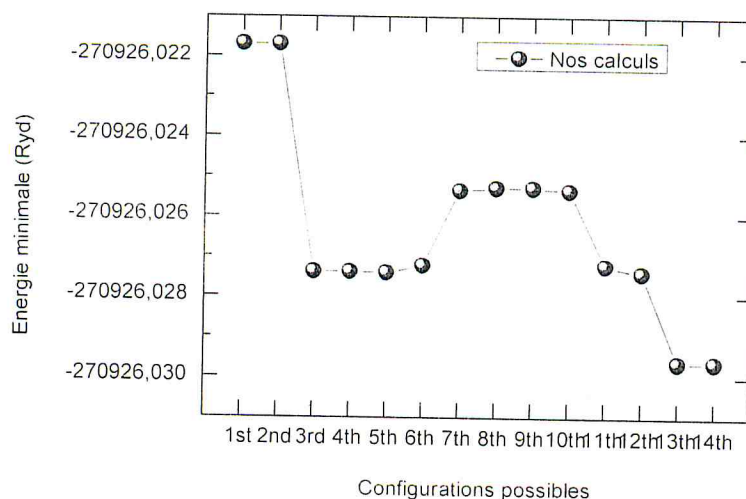


Figure. 18. Traçage de l'énergie minimale en fonction de configuration possible.

La figure 19 montre les structures cristalline conventionnelle et primitive de l'alliage quinaire $C_2ZnSn(S_{0.5}Se_{0.5})_4$ que nous allons les utiliser dans cette étude.

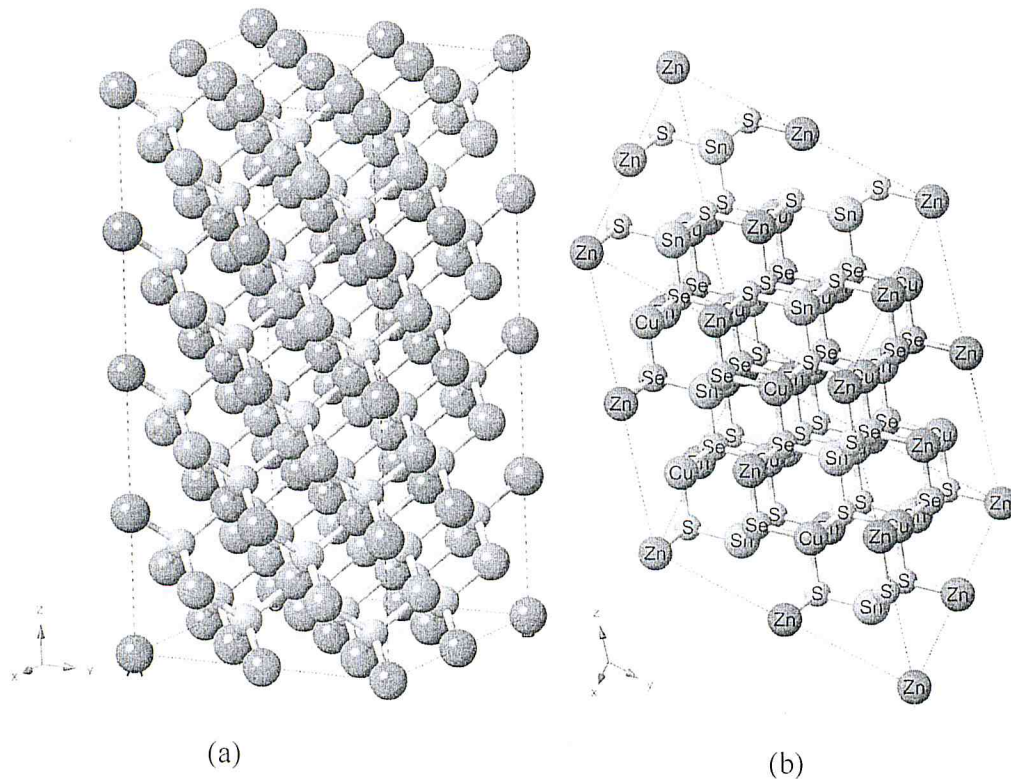


Figure. 19.(a) la structure conventionnelle de $CZTS_{0.5}Se_{0.5}$ et (b) la cellule élémentaire primitive.

3.2. Relaxation Structurale

Nous voulons savoir l'influence du phénomène de relaxation dans l'étude des propriétés optoélectronique. Le mécanisme de relaxation se produit par l'acte des forces sur les atomes internes du réseau cristallin (le Sélénium "Se" pour matériau CZTSe, le soufre "S" pour CZTS et Sélénium plus soufre "Se+S" pour CZTSSe). L'avantage de ce phénomène est que tous les atomes internes sont autorisés à se détendre de leurs positions de réseau initial à des valeurs raisonnables. La relaxation au système d'exécution de code Wien2k se fait grâce à la commande « min_lapw ».

Les figures 20, 21 et 22 représentent les structures conventionnelles non-relaxées et relaxées pour chacun de nos matériaux étudiés CZTSe, CZTSSe, CZTS.

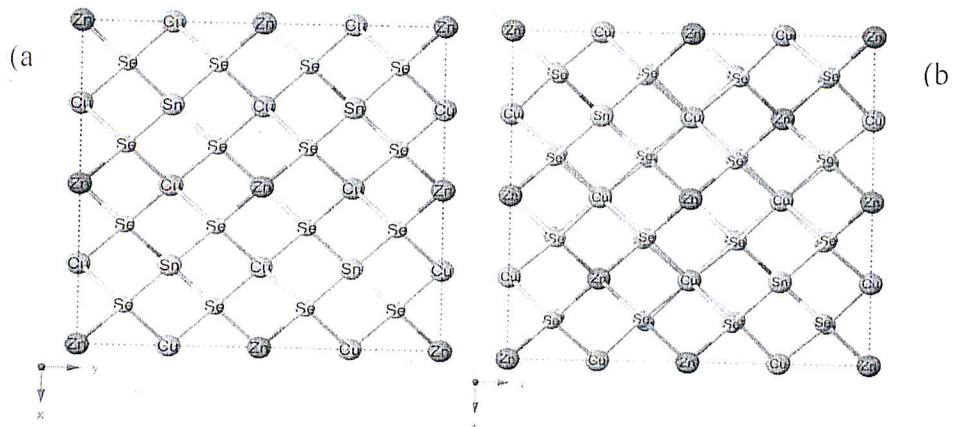


Figure. 20.Représentation structurale du CZTSe pour (a) la configuration non-relaxée et (b) relaxée.

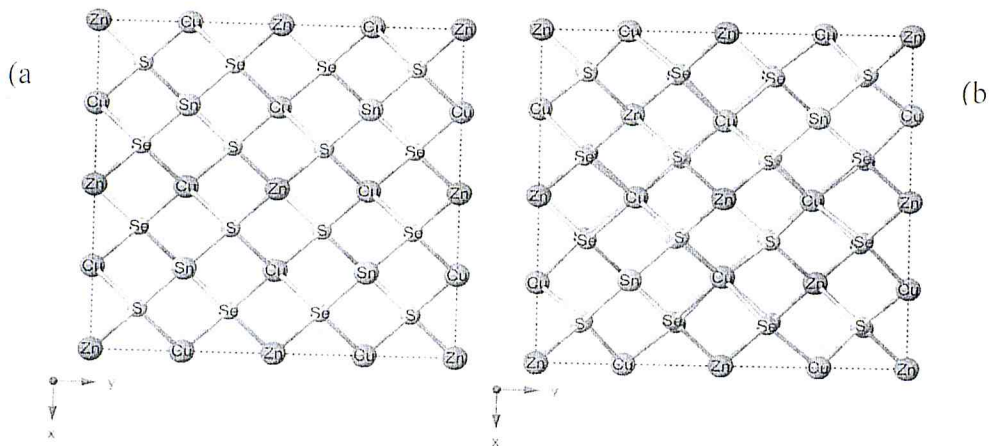


Figure. 21.Représentation structurale du CZTS_{0.5}Se_{0.5} pour (a) la configuration non-relaxée et (b) relaxée.

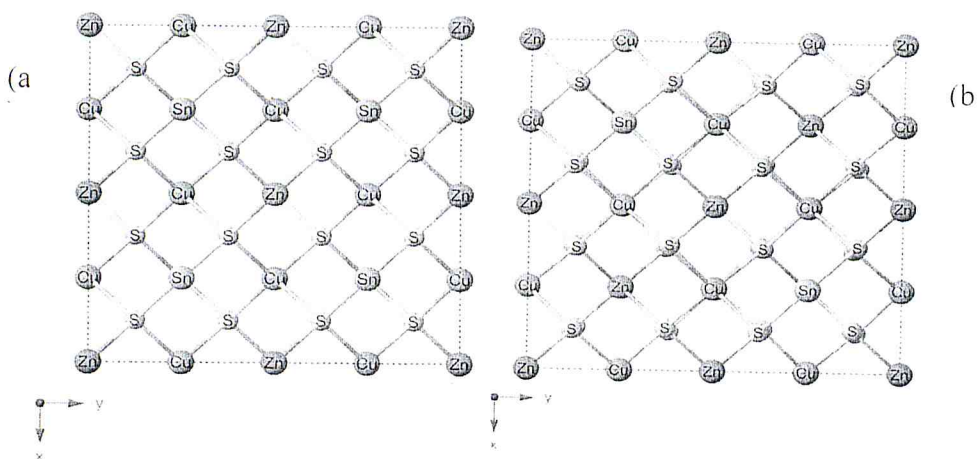


Figure. 22.Représentation structurale du CZTS pour (a) la configuration non-relaxée et (b) relaxée.

Pour montrer avec plus la différence entre une structure relaxée et non relaxée nous représentons dans le tableau 11 les positions atomique équivalentes de l'alliage $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_{0.5}\text{Se}_{0.5})_4$. Les valeurs relaxées sont mentionnes entre parenthèse.

Tableau. 11. Liste des positions atomiques dans la cellule conventionnelle de l'alliage $\text{CZT}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})$ pour $x=0.5$.

Atome	Nom	Les coordonnées			Multiplicité
		X	Y	Z	
1	Zn	0.000(0.000)	0.000(0.000)	0.000(0.000)	1
2	Zn	0.500(0.500)	0.000(0.000)	0.000(0.000)	2
3	Zn	0.500(0.500)	0.500(0.500)	0.000(0.000)	1
4	Zn	0.750(0.749)	0.250(0.250)	0.250(0.244)	4
5	Sn	0.750(0.750)	0.750(0.750)	0.000(0.003)	4
6	Sn	0.000(0.000)	0.500(0.500)	0.250(0.250)	2
7	Sn	0.500(0.500)	0.500(0.500)	0.250(0.250)	2
8	Cu	0.750(0.763)	0.000(0.999)	0.375(0.375)	8
9	Cu	0.750(0.736)	0.500(0.500)	0.375(0.375)	8
10	S	0.125(0.118)	0.125(0.118)	0.062(0.066)	4
11	Se	0.125(0.122)	0.625(0.622)	0.625(0.068)	8
12	S	0.625(0.618)	0.625(0.618)	0.625(0.066)	4
13	S	0.375(0.373)	0.375(0.373)	0.312(0.317)	4
14	Se	0.375(0.367)	0.875(0.867)	0.312(0.318)	8
15	S	0.875(0.873)	0.875(0.873)	0.312(0.317)	4

3.3. Optimisation géométrique

Une optimisation de géométrie consiste en la recherche d'un ensemble de paramètres structuraux comme les positions atomiques, les paramètres de maille a , b et c , le module de compression B_0 et sa première dérivée. Pour cela, la procédure utilisée consiste à effectuer un calcul de l'énergie totale du système en fonction de la variation du volume de la structure. L'optimisation structurale sous le code WIEN2k se fait l'aide d'une ensemble de sous programme via les commandes « x optimize » et « optimize.job ».

Pour optimiser la géométrie de nos structures, nous devons tout d'abord remplir nos fichier struct soit à partir des paramètres de mailles de l'expérimentale ou calculés à l'aide de la loi de Végards. Dans notre travail nous avons effectué une optimisation du volume à partir d'une valeur expérimentale à l'aide de l'approximation GGA-PBEsol. Dans de nombreux alliages semi-conducteurs ternaires et quaternaires, et en absence de données expérimentales précises, la

loi de Végard [6] est souvent utilisée comme une bonne règle empirique approximative qui maintient l'existence d'une variation linéaire, à température constante, entre le paramètre de réseau cristallin associé à l'alliage en question et les concentrations des éléments constitutifs. La loi de Végard pour un alliage de type AB_xC_{1-x} pour calculer le paramètre de maille a s'écrit comme suit

$$a_{(AB_xC_{1-x})} = xa_{AB} + (1-x)a_{AC} \quad (1)$$

$a_{(AB_xC_{1-x})}$, $a_{(AB)}$ et $a_{(AC)}$ est le paramètre de maille de l'alliage ABC pour une composition x bien définie, le paramètre de maille du binaire AB et du binaire AC, respectivement. La même équation est utilisée pour calculer le paramètre de maille c . Dans notre situation, les paramètres de mailles peuvent être déterminés en respectant l'équation suivante

$$a_{(Cu_2ZnSn(S_xSe_{1-x})_4)} = xa_{Cu_2ZnSnS_4} + (1-x)a_{Cu_2ZnSnSe_4} \quad (2)$$

Après avoir rempli nos fichiers struct avec les valeurs de préférences expérimentales des paramètres de maille a et c (cas du tétragonale), nous avons commencé nos calculs de l'énergie minimale en fonction du volume (pour extraire a), et en fonction de c/a (pour déterminer c). On a parfois besoin de faire plusieurs cycles d'optimisation pour arriver à la structure optimale. Les courbes obtenues de chaque cas représentant l'énergie en fonction de volume et l'énergie en fonction de variation de c/a . Les résultats obtenus sont ensuite ajustés à l'équation d'état de Murnaghan donnée par l'expression suivante [7] :

$$E(V) = \frac{B_0 V}{B_0'} \left[\frac{(V_0 / V)^{B_0'}}{B_0' - 1} + 1 \right] + E_0 - \frac{V_0 B_0}{B_0' - 1} \quad (3)$$

A partir de cette équation, nous obtenons le paramètre de maille a , le volume optimisé (V), le coefficient de compressibilité ($B_0'^{21}$) et sa première dérivée (B_0'). Ici E_0 représente l'énergie de l'état fondamental correspondant au volume V_0 (V_0 : le volume de l'état fondamental).

Les figures 23, 24 et 25 illustrent la variation de l'énergie totale en fonction du volume pour les matériaux CZTSe, CZTS_{0.5}Se_{0.5} et CZTS de type Stannite respectivement calculée à l'aide de l'approximation GGA-PBEsol. Le paramètre de maille à l'équilibre correspond au minimum de la courbe de variation de l'énergie totale.

²¹L'indice "0" indique que B et B' doivent être pris au volume d'équilibre V_0

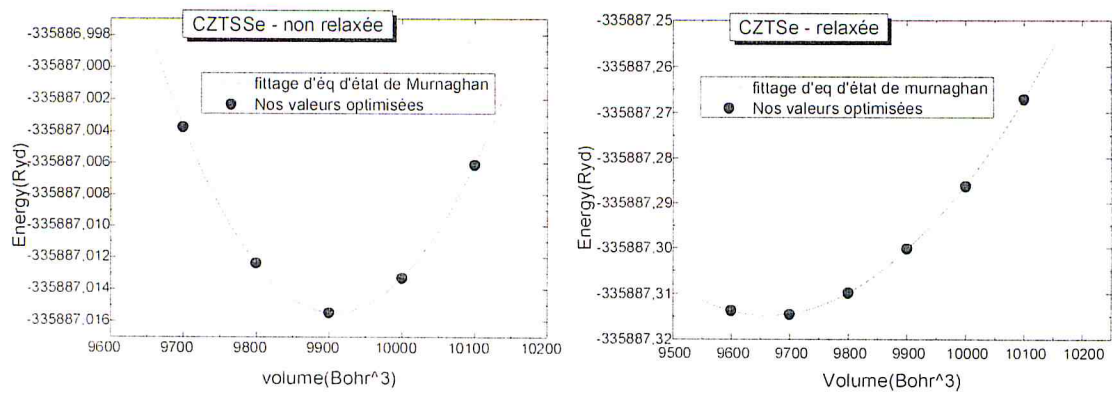


Figure. 23. Variation de l'énergie totale en fonction du volume pour $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ non-relaxée et relaxée.

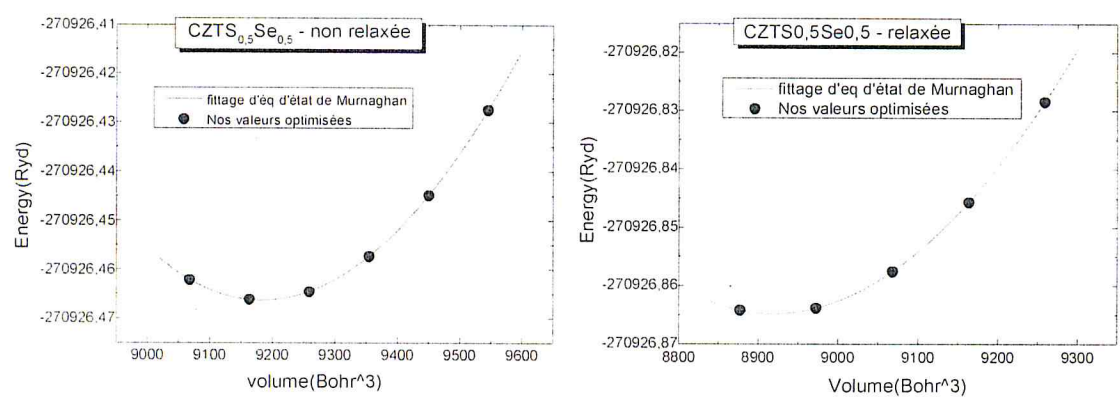


Figure. 24. Variation de l'énergie totale en fonction du volume pour $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_{0,5}\text{Se}_{0,5})_4$ non-relaxée et relaxée.

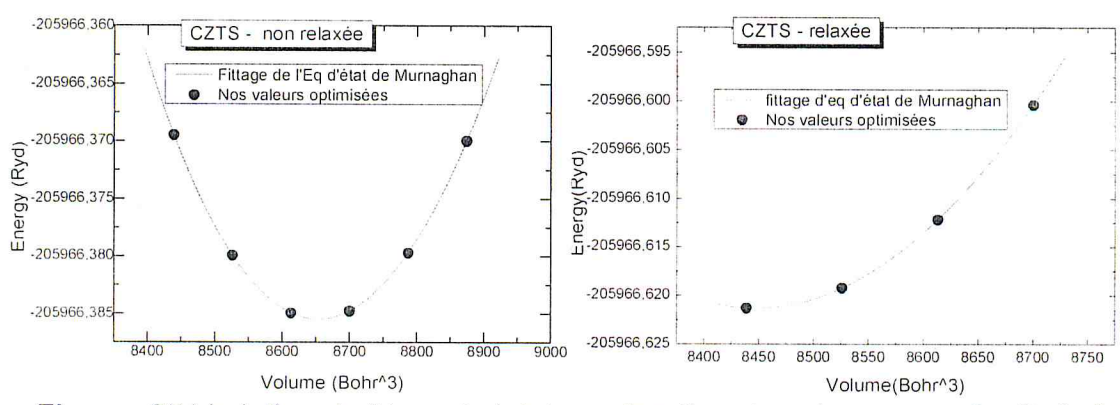


Figure. 25. Variation de l'énergie totale en fonction du volume pour $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ non-relaxée et relaxée.

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

valeurs de c/a représentés sur les figures suivantes sont utilisés pour déterminer le paramètre de maille c optimisé.

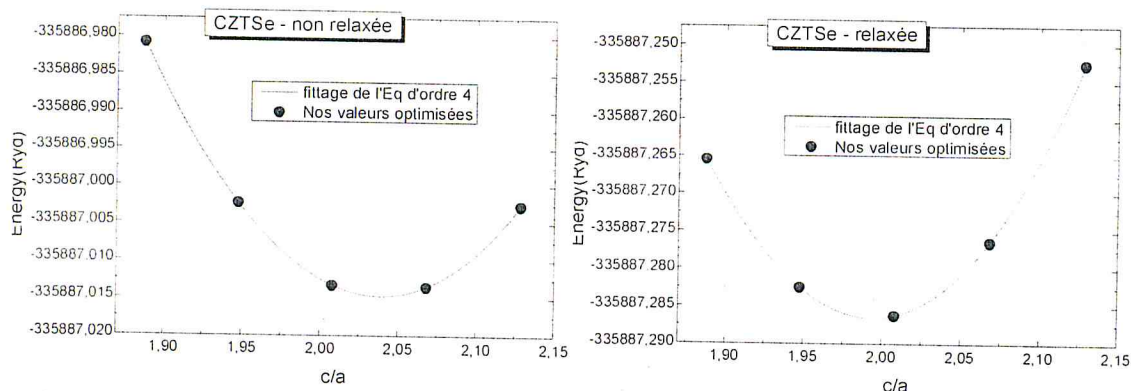


Figure. 26. La relation entre le rapport c/a et l'énergie totale pour $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ non-relaxée et relaxée.

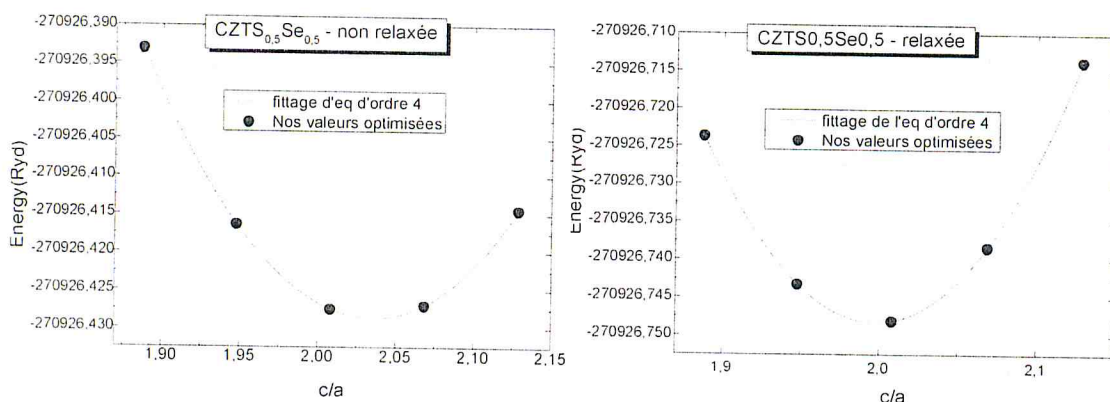


Figure. 27. La relation entre le rapport c/a et l'énergie totale pour $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_{0.5}\text{Se}_{0.5})_4$ non-relaxée et relaxée.

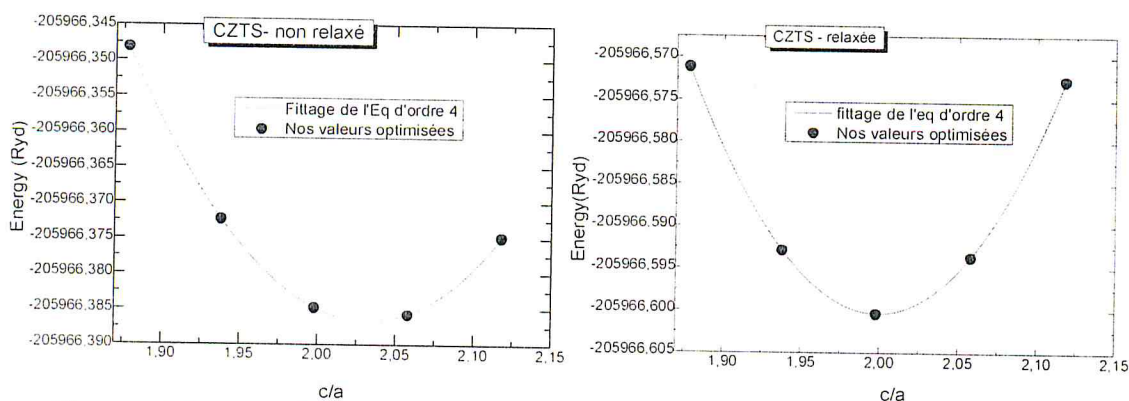


Figure. 28. La relation entre le rapport c/a et l'énergie totale pour $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ non-relaxée et relaxée.

Comme nous avons déjà mentionné on a étudié l'effet de relaxation, pour cela, nous avons fait une double optimisation des paramètres géométrique de l'énergie totale d'un système ce qui nous a coûté un temps de calcul énorme comparé aux

structures simple de 8 atomes. Les résultats des paramètres de réseau a , le rapport c/a , le module de compressibilité (B) et sa première dérivée sont rassemblées dans le tableau 12, et comparés aux données théoriques obtenus précédemment ainsi qu'aux valeurs mesurées expérimentalement pour les alliages CZT(S_xSe_{1-x}). Les valeurs obtenues dans le présent travail sont en bonne concordance avec les valeurs expérimentales comme il est montré dans ce tableau.

Tableau. 12. Résultats calculés par l'approximation GGA-PBEsol pour des structures non-relaxée et relaxée de l'alliages $Cu_2ZnSn(S_xSe_{1-x})_4$.

Matériaux	$a(\text{Å})$	$c(\text{Å})$	c/a	$B(\text{GPa})$	B'
CZTSe ($x=0$)					
Nos calculs-64	5.685(5.673)	11.516(11.251)	2.040(1.995)	76.568(74.984)	3.981(3.189)
Hazi-8	5.685(5.673)	11.595(11.315)	2.039(1.994)	64.625(66.950)	3.630(4.174)
Exp.	5.692^(a)	11.434^(a)	2.008^(a)	-	-
	5.681 ^(b)	11.34 ^(b)	1.996 ^(b)	-	-
Autres travaux	5.712 ^(c)	11.492 ^(c)	2.014 ^(c)	-	-
CZTS_{0.5}Se_{0.5} ($x=0.5$)					
Nos calculs-64	5.507(5.488)	11.241(10.966)	2.0361(1.998)	84.6024(87.944)	3.512(4.271)
Exp.	5.605^(a)	11.256^(a)	2.0082^(a)	-	-
	5.563 ^(f)	11.096 ^(f)	1.994 ^(f)	-	-
CZTS ($x=1$)					
Nos calculs-64	5.402(5.388)	10.983(10.778)	2.033(2.0004)	84.82 (86.0730)	4.203(4.373)
Hazi-8	5.414(5.400)	11.010(10.803)	2.033(2.0007)	77.548 (80.778)	3.613(4.225)
Exp.	5.443^(a)	10.879^(a)	1.998^(a)	-	-
	5.458 ^(d)	10.959 ^(d)	2.008 ^(d)	-	-
Autres travaux	5.429 ^(c)	10.934 ^(c)	2.014 ^(c)	-	-

^(a) Réf [8](nagaoka 2014)

^(b) Réf[9] (Guen 1980)

^(c) Réf[10] (liu 2012) avec VASP

^(d) Réf [11](chen 2009) avec VASP

^(e) Réf [12](he 2012) pour $x=0.49$

Dans le tableau 12, les valeurs expérimentales utilisées dans nos calculs sont sélectionnées en gras. Pour le paramètre de maille a (structure non-relaxée) de faibles écarts par rapport aux valeurs expérimentales de -0.123%, -1.748%, -0.753% se sont notées pour les matériaux CZTSe, CZTS_{0.5}Se_{0.5}, CZTS respectivement. De ce fait, nous pouvons dire que nos valeurs optimisées pour le paramètre de maille sont en très accord avec les résultats expérimentaux.

De l'autre part, l'influence de l'application des forces sur les paramètres internes et la relaxation sur les matériaux s'est clairement vue sur l'optimisation des

paramètres de mailles a et c. Des écarts par rapport aux valeurs expérimentales de -0.334%, -2.087%, -1.010% se sont notés aussi pour le paramètre de maille a pour les matériaux CZTSe, CZTS_{0.5}Se_{0.5}, CZTS respectivement. Il y a une bonne concordance entre nos résultats calculés et les données disponibles pour ces matériaux. Nous avons calculé le module de compressibilité pour CZTSe, CZTS_{0.5}Se_{0.5}, CZTS, il est évident que le CZTSe est moins compressible que le CZTS.

Les variations graphiques du paramètres de maille a et c, et du module de compressibilité B sur des compositions x égales à 0, 0.5 et 1, pour les alliages quinaires CZTS_xSe_{1-x} sont données respectivement sur la figure 29, 30 et 31.

Il est important de noter à partir de ces courbes, que pour tous les cas, la dépendance des paramètres de maille a et c fait une déviation négative par rapport à la variation linéaire de loi de Végard, avec un paramètre de courbure égale à +0.066 et +0.034Å pour les structures non-relaxées obtenus par interpolation des valeurs calculés avec la fonction quadratique polynomiale. Pour les structures relaxées, nous avons notés les valeurs suivantes; +0.104 et +0.194Å, respectivement pour a et c.

$$\begin{cases} a_{(Cu_2ZnSn(S_xSe_{1-x})_4)}^{non-relaxé} = 5.645 - 0.309x + 0.066x^2 \\ a_{(Cu_2ZnSn(S_xSe_{1-x})_4)}^{relaxé} = 5.64 - 0.356x + 0.104x^2 \end{cases} \quad (4)$$

$$\begin{cases} c_{(Cu_2ZnSn(S_xSe_{1-x})_4)}^{non-relaxé} = 11.516 - 0.567x + 0.034x^2 \\ c_{(Cu_2ZnSn(S_xSe_{1-x})_4)}^{relaxé} = 11.251 - 0.667x + 0.194x^2 \end{cases} \quad (5)$$

La situation est différente regardant la variation du module de compressibilité B en fonction des concentrations x. Comme on peut voir sur la figure 31, nous pouvons remarquer que la déviation par rapport à la dépendance linéaire de Végard pour le module de compressibilité est positive et plus large que celle notée pour les paramètres de maille a et c. Le module de compressibilité est inversement proportionnel au paramètre de maille. Allant de 0 à 1, les paramètres de maille a et c diminues alors que la rigidité de l'alliage quinaire augmente que ce soit pour les structures non-relaxées ou relaxées. Le module de compressibilité peut être calculé à travers cette équation.

$$\begin{cases} B_{(Cu_2ZnSn(S_xSe_{1-x})_4)}^{non-relaxé} = 76.568 + 31.157x - 30.1776x^2 \\ B_{(Cu_2ZnSn(S_xSe_{1-x})_4)}^{relaxé} = 76.568 + 23.8856x - 15.6336x^2 \end{cases} \quad (6)$$

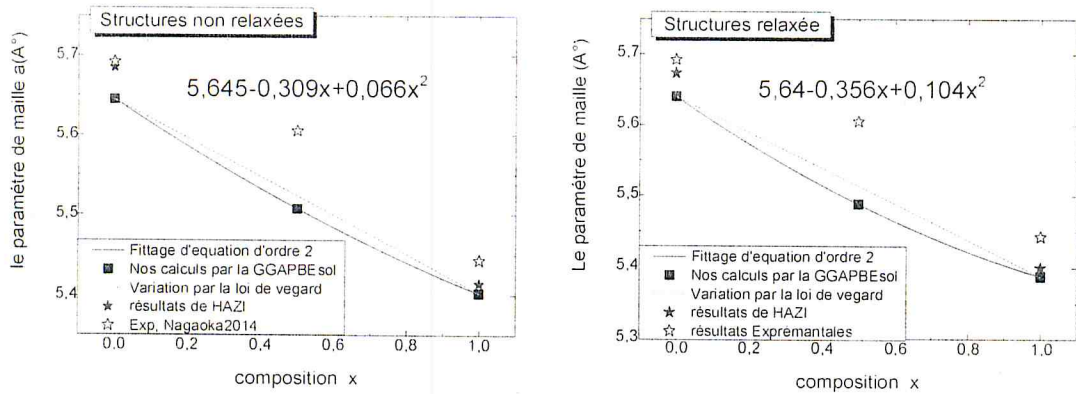


Figure. 29. Le paramètre de maille (a) en fonction des concentrations x pour l'alliage $Cu_2ZnSn(S_xSe_{1-x})_4$.

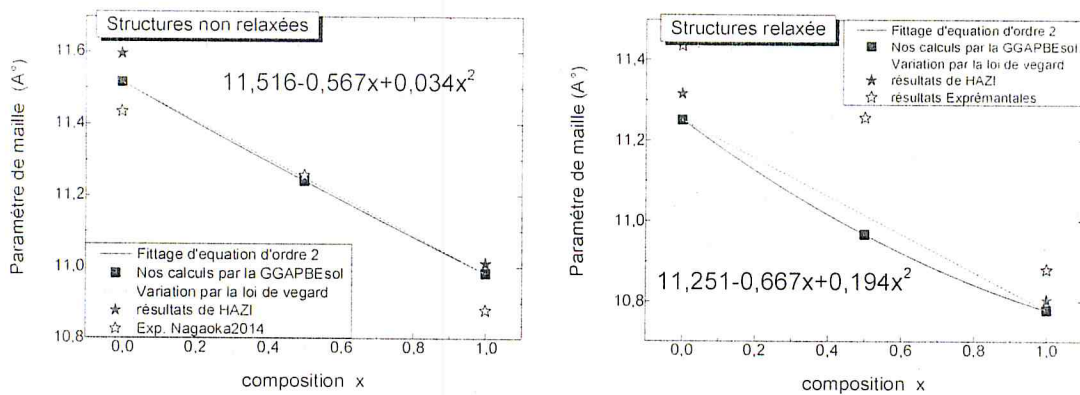


Figure. 30. Le paramètre de maille (c) en fonction des concentrations x pour l'alliage $Cu_2ZnSn(S_xSe_{1-x})_4$.

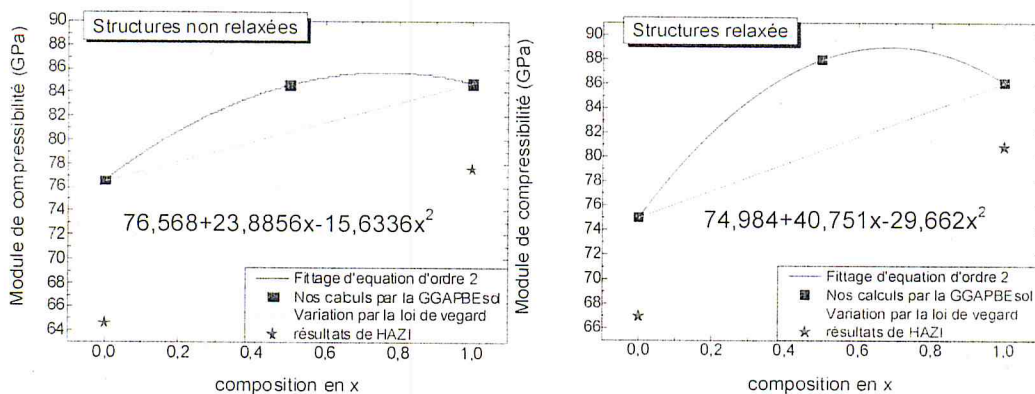


Figure. 31. Le module de compressibilité (GPa) en fonction de concentrations x pour l'alliage $Cu_2ZnSn(S_xSe_{1-x})_4$.

4. Etude des propriétés électroniques

4.1. Gap et structure de bandes électroniques

La structure de bande est essentielle pour l'étude des propriétés électronique des solides. L'analyse de cette structure permet de préciser son caractère isolant, conducteur ou semi-conducteur ainsi que la nature précise des liaisons entre les atomes constituant le solide. Dans cette partie d'étude, nous avons utilisé trois types d'approximations; l'approximation standard GGAPBEsol, l'approximation améliorée par Engel et Vosko EV-GGA et celle développée par Tran et Blaha TB-mBj pour prédire le gap d'énergie. Pour les calculs de la structure de bande électronique et les densités d'états (DOS) totale et partielles nous avons utilisé que l'approximation TB-mBJ, et cela grâce a son efficacité à estimer le gap d'énergie comparée aux deux autres. Le gap d'énergie ou la hauteur de bande interdite a été déterminé comme dans toutes les méthodes ab-initio, à température $T=0^{\circ}\text{c}$. Les valeurs calculées sont rassemblées dans le tableau 13.

Tableau. 13. Eg calculé avec les approximations GGAPBEsol, EV-GGA et TB-mBj. Les travaux théoriques et expérimentaux trouvées dans la littérature sont aussi mentionnés.

Matériaux	GGAPBEsol (ev)	EV-GGA (ev)	TB-mBj (ev)	Exp	Autres travaux
CZTSe (x=0) Non-relaxée Relaxée	0.000 0.000	0.000 0.000	0.725 0.322	0.96 ^(a)	0.22 ^(b) -0.44 ^(c) 0.82 ^(d)
CZTS_{0.5}Se_{0.5} (x=0.5) Non-relaxée Relaxée	0.089 0.000	0.158 0.000	0.923 0.515	1.25 ^(a)	-
CZTS (x=1) Non-relaxée Relaxée	0.278 0.000	0.348 0.032	1.088 0.654	1.5 ^(a)	0.54 ^(b) -0.3 ^(c) 1.38 ^(d)

(a) Réf [12] (he2012) pour $x=0.49$

(b) Réf [13] (Reshak2014)

(c) Réf [11] (chen 2009) (obtenue par GGA-Vasp)

(d) Réf [11] (chen 2009) (obtenue par HSE06)

Le tableau comprend les valeurs calculées pour les structure non-relaxées et relaxée. Nous pouvons remarquer que toutes les valeurs obtenues sont sous-

estimées et les valeurs de la structure non-relaxée sont améliorées par rapport aux structures relaxées, en comparaison avec les valeurs expérimentales disponibles. On remarque que le gap d'énergie du matériau CZTS d'une valeur de 0.654eV est plus grand que celui du CZTSe avec une valeur de 0.322 eV ce qui signifie que l'interaction entre Sn et S est plus covalente que celle entre Sn et Se. Ce qui justifie que le facteur d'ionicité dans le CZTSe est supérieur à celle dans le CZTS.

Les résultats trouvés par l'approximation GGAPBEsol indiquent la valeur de 0eV pour nos composés dans les structures relaxées et 0, 0.089 et 0.278eV avec les structures non relaxées pour le CZTSe, CZTS_{0.5}Se_{0.5} et CZTS, respectivement. La EV-GGA tente à reproduire un gap amélioré, mais il reste toujours loin comparé à l'expérimental. Bien que la GGA soit une approximation standard très utiles pour le calcul des propriétés structurales dans le solide et donnent souvent de bons résultats, mais en même temps elle induit des erreurs systématiques dans l'estimation du gap d'énergie. Pour améliorer nos résultats, nous avons utilisé d'autre type d'approximation, comme la TB-mBJ. Une amélioration significative de E_g est remarquée avec la TB-mBJ par rapport à la GGAPBEsol et la EV-GGA. Il faut parler du problème majeur en DFT : la DFT est une théorie de l'état fondamental. Elle ne peut donc pas, à priori, calculer les propriétés d'états excités. Malheureusement, les gaps électroniques sont toujours largement sous-estimés par rapport aux résultats expérimentaux surtout avec les approximations standard telles que la LDA et la GGA. La fonctionnelle de Tran et Blaha nous donne elle, un gap de 0.72, 0.92 et 1eV eV, respectivement pour le CZTSe, CZTS_{0.5}Se_{0.5} et CZTS.

Les figures suivantes montrent la variation de la largeur de bande interdite en fonction des concentrations x pour l'alliage quinaire $Cu_2ZnSn(S_xSe_{1-x})_4$. Comme le montre la figure 32, la variation de la largeur de bande interdite de l'alliage augmente lorsqu'en substituant 50% de la teneur en « Se » par « S ».

Nous pouvons voir que la variation de la largeur de bande interdite présente un faible écart positif par rapport à la variation linéaire de la loi de Vegard, cette déviation est caractérisée par le paramètre de courbure b , calculé par ajustement approprié de la variation non linéaire de la largeur de bande interdite trouvée.

$$E_g(x) = xE_{g_{CZTS}} + (1-x)E_{g_{CZTSe}} - bx(1-x) \quad (7)$$

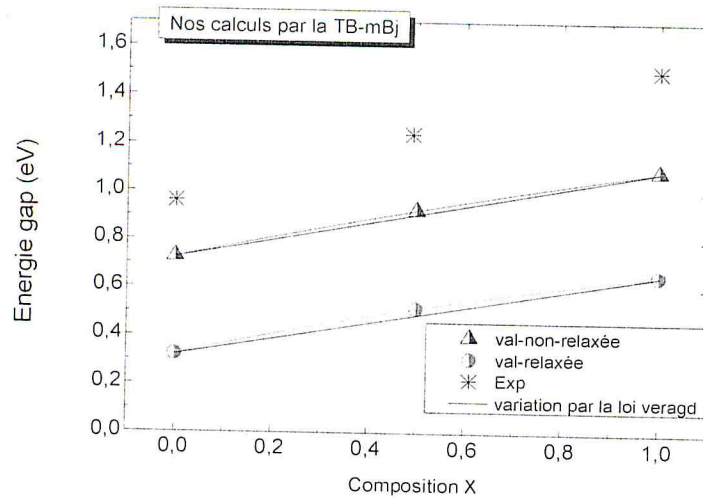


Figure. 32. La variation en fonction de la composition x de la bande interdite pour l'alliage $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})$ en utilisant l'approximation TB-mBj pour les deux structures relaxée et non-relaxée.

Les résultats du calcul de la bande interdite pour $\text{CZTS}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$ utilisant les approximations GGAPBEsol, EV-GGA et la TB-mBJ suivent à peu près les équations du second degré données par

$$\begin{cases} E_{GGA-PBEsol}^{NR} = 1.602 \times 10^{-17} + 0.078x + 0.2x^2 \\ E_{EV-GGA}^{NR} = -1.602 \times 10^{-17} + 0.284x + 0.064x^2 \\ E_{TB-mBJ}^{NR} = 0.7725 + 0.429x - 0.066x^2 \end{cases} \quad (8)$$

$$\begin{cases} E_{GGA-PBEsol}^R = 0 \\ E_{EV-GGA}^R = 8.012 \times 10^{-18} - 0.032x + 0.064x^2 \\ E_{TB-mBJ}^R = 0.322 + 0.44x - 0.108x^2 \end{cases} \quad (9)$$

Nous avons remarqué que L'augmentation est presque linéaire, c'est-à-dire que le paramètre d'inclinaison de bande interdite (b) est très petit, comme montre la figure 32. Les valeurs d'inclinaison par la EV-GGA sont similaires aux deux structures relaxée et non-relaxée.

Comme nous avons déjà mentionné, les calculs ont été fait sur deux types de structures; relaxées et non relaxées. Pour la structure de bande et les densités des états électroniques (DOS), on a préféré de présenter seulement les calculs pour les structures électroniques, car ce sont elles les plus stables.

Une vue plus nuancée de la structure électronique des matériaux est souvent possible en examinant la structure de bande, qui représente l'énergie des états électroniques disponibles le long d'une série de lignes dans l'espace réciproque qui forment généralement une boucle fermée commençant et se terminant au point Γ . Les diagrammes de structure de bande peuvent être effectués par les calculs DFT[14]. Les figures 33, 34 et 35 représentent les structures de bandes électroniques calculées le long des lignes de hautes symétries en utilisant TB-mBJ pour les matériaux CZTSe, CZTS_{0.5}Se_{0.5}, CZTS, respectivement.

On définit le gap d'énergie comme la différence entre le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction. Nous vous remarqué que le maximum de la bande de valence (VBM : Valence band maximum) et le minimum de la bande de conduction (CBM : Conduction band minimum) sont situés au point Γ , ce qui prouve que l'alliage Cu₂ZnSn(S_xSe_{1-x})₄ sous-étude ont un gap d'énergie direct.

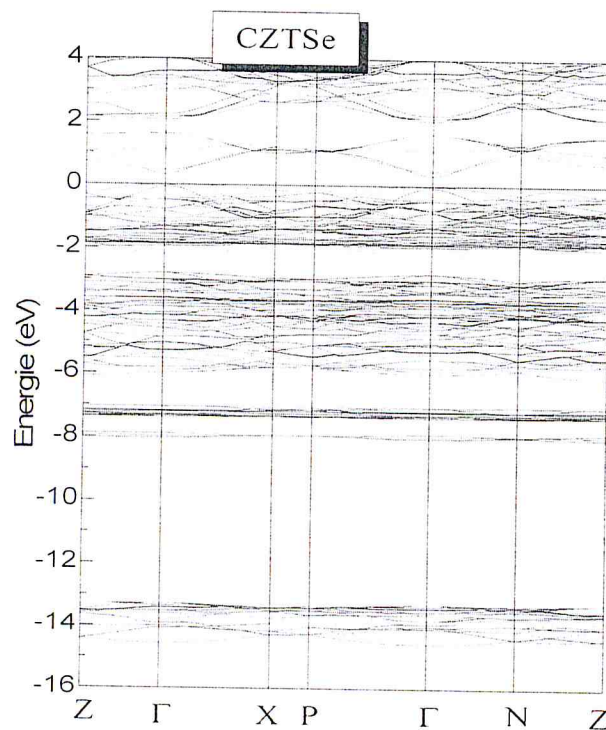


Figure. 33. Structure de bande relaxée de CZTSe obtenue par l'approximation TB-mBJ.

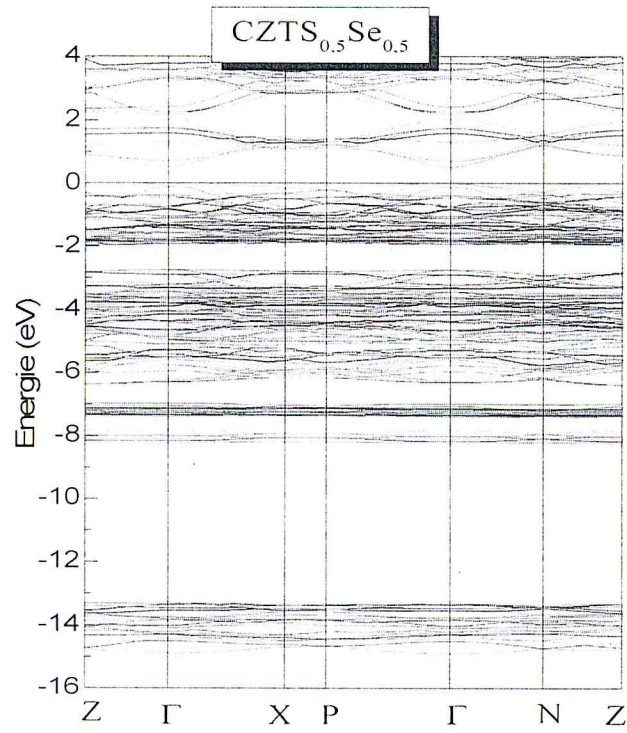


Figure. 34. Structure de bande relaxée de CZTS_{0.5}Se_{0.5} obtenue par l'approximation TB-mBJ.

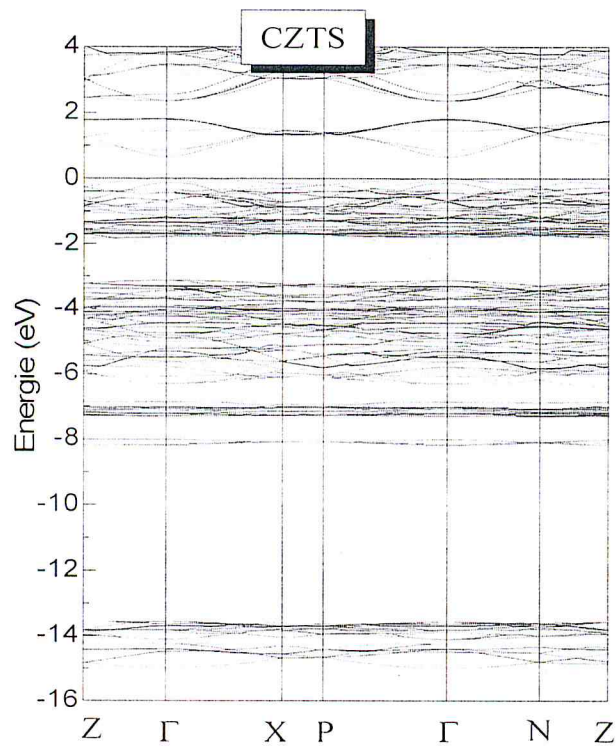


Figure. 35. La Structure de bande d'énergie de CZTS obtenue par l'approximation TB-mBj.

4.2. Densités d'états

Pour déterminer la nature de la structure électronique de bandes, nous avons calculé les densités d'états totales (TDOS) et partielles (PDOS) de nos matériaux CZTSe, CZTS_{0.5}Se_{0.5}, CZTS.

La densité d'état totale permet, par exemple, d'avoir accès aux propriétés de conduction électronique d'un matériau. De plus, pour chaque atome, les densités d'état partielles permettent de déterminer la contribution de chaque électron de valences à la création de la structure de bande électronique. L'unité des densités d'états électroniques est le « nombre d'états électroniques par unité formulaire ».

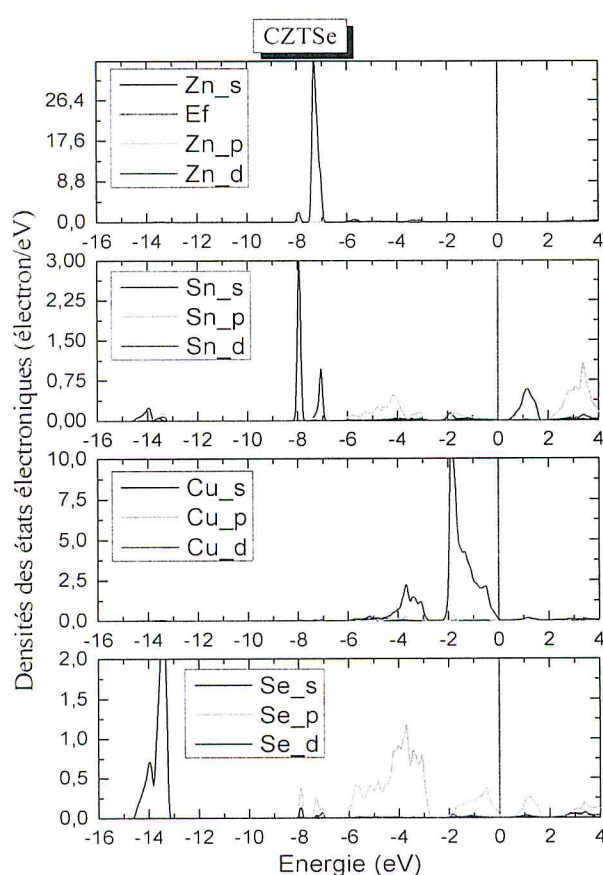


Figure. 36. Densité d'états partiels (PDOS) du composé CZTSe.

Dans ce calcul de la DOS, il est très important d'introduire un grand nombre de K_{point} qui sera nécessaire pour déterminer avec précision l'énergie totale de nos composés. De ce fait, nous avons utilisé 2000 K_{point} pour l'échantillonnage de la zone de Brillouin. Les calculs de densité partielle obtenus par l'approximation TB-mBj pour les structures relaxées sont représentés dans les figures 36, 37 et 38.

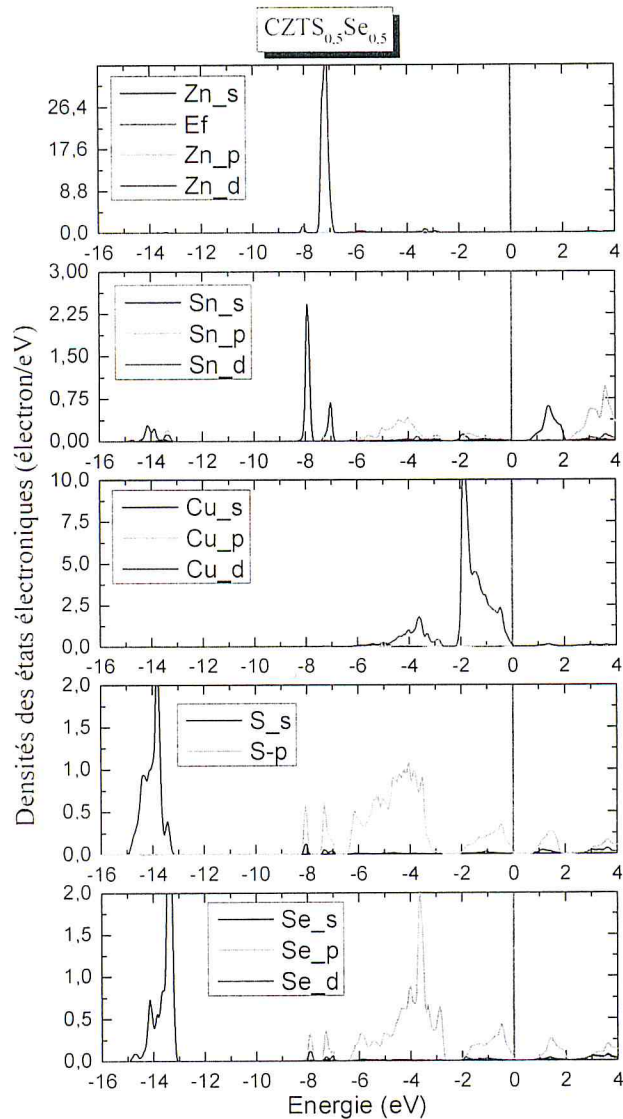


Figure. 37. Densité d'états partielle (PDOS) du composé $\text{CZTS}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$

Une simple observation de figures des densités partielles, est que la DOS pour tous nos composés est nulle à l'énergie de Fermi (le niveau Fermi²² est indiqué par une ligne rouge verticale), ce qui prouve que tous nos matériaux sont des semi-conducteurs. Nous pouvons distinguer aussi, à partir de la densité partielle trouvées par l'approximation TB-mBj, que pour tous nos composés, la DOS est presque similaire pour tous les cas étudiés. Cette similarité est attribuée au fait que le Sélénium (Se) et le Soufre (S) ont le même nombre d'électron de valence suivant la notation de Lewis (6 électrons pour chaque élément). La région de la bande de valence est divisée en trois groupes que nous appellerons bandes faible, moyen, et haute énergie.

²² Le niveau de fermi est l'énergie de l'état électronique occupée le plus élevé

Le premier groupe s'étend de presque -15.3 à -13 eV. Il est formé majoritairement par les orbitales de type « s » et nous trouvons que l'atome Se est responsable de cette organisation dans CZTSe, et l'atome S dans CZTS, et une mixture entre les deux atomes Se et S pour l'alliage CZTS_{0.5}Se_{0.5}. Le groupe intermédiaire dans la région -8.3 à -2.7 eV est divisé en trois sous-groupe, le premier entre -8 et -7.5 eV qui majoritairement formé par des états « s » d'atome Sn, le deuxième sous-groupe entre -7.5 et -7 eV qui est fait par des états « d » d'atome Zn avec une petite contribution provient des états « s » d'atome Sn, et le troisième sous-groupe entre -6 à -2.7 eV qui est dominé majoritairement par les états « d » d'atome Cu. Le dernier groupe nommé région à haute énergie se situe entre -2 à 0 eV, est formé par des états « d » d'atome Cu avec des petite contributions des états « p » d'atomes Se, S+Se et S, respectivement pour CZTSe, CZTS_{0.5}Se_{0.5} et CZTS.

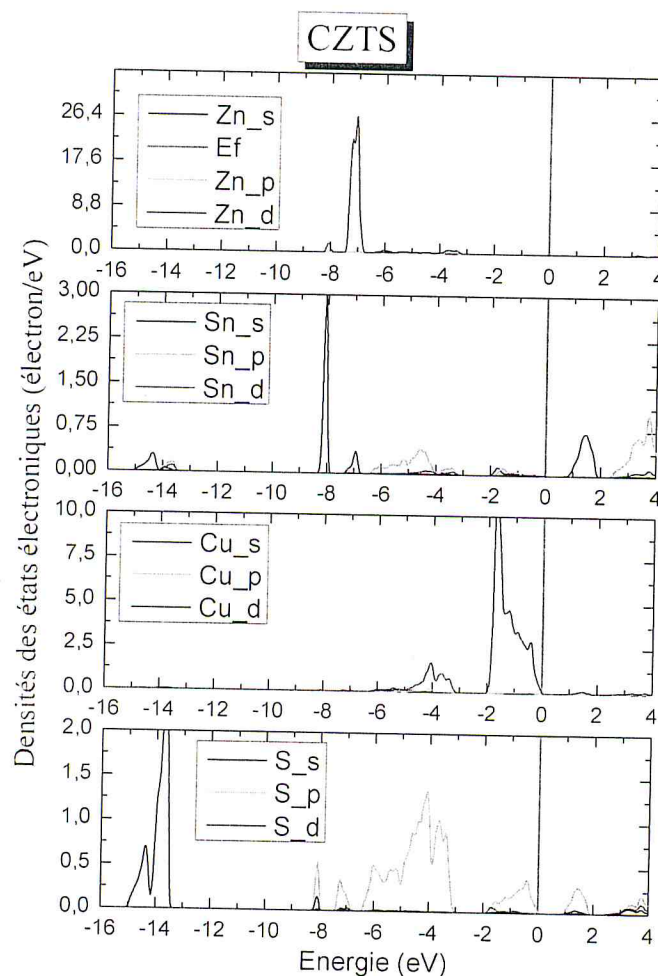


Figure. 38. Densité d'états partiels (PDOS) du composé CZTS

La bande de conduction qui ne contient pas d'électrons en l'absence d'excitation est faite par un mélange de tous les états électroniques des atomes Cu, Zn, Sn, S et Se. Le gap d'énergie est influencé par les états Sn_s et les états «p» d'atome Se, S+Se et S respectivement pour le CZTSe, CZTS0.5Se0.5 et CZTS.

5. Etude des propriétés optiques

5.1. Rappel théorique

L'étude des propriétés optiques des solides a un grand intérêt pour connaître les différentes manières dont la lumière interagit avec la matière dans la physique de l'état solide, par exemple l'absorption, la transmission, la réflexion, la diffusion et l'émission.

Dans cette partie, nous nous intéressons à l'étude des propriétés optiques caractérisant le système étudié. Ils sont aussi des paramètres importants dans la compréhension de la structure électronique et atomique de ces matériaux et dans la conception optoélectronique, tels que la constante diélectrique complexe $\varepsilon(\omega)$, la conductivité optique $\sigma(\omega)$, le coefficient d'absorption $\alpha(\omega)$, l'indice de réfraction $n(\omega)$, la réflectivité $R(\omega)$ et l'anisotropie des matériaux.

Nous commençons d'abord à calculer le tenseur diélectrique en tant que paramètre clé pour déterminer les autres paramètres optiques. Cette quantité est déterminée comme la réponse macroscopique des électrons d'un solide. Il ya deux fonctions diélectriques; la première fonction est une grandeur réelle (ε_1) et la deuxième est une fonction imaginaire (ε_2).

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega) \quad (10)$$

ω est la pulsation ou l'énergie photonique.

La partie imaginaire $\varepsilon_2(\omega)$ est calculée à partir des probabilités de transitions électroniques entre les bandes de valences et les bande de conduction (*transitions inter-bandes*), suivant la relation suivante [15]

$$\varepsilon_2(\omega) = \frac{e^2 \hbar}{\pi m^2 \omega^2} \sum_{c,v} \int_{BZ} |M_{cv}(k)|^2 \delta[\omega_{cv}(k) - \omega] d^3k \quad (11)$$

Avec $|M_{cv}(k)|$ est la matrice des moments pour les transitions directes entre la bande occupée et la bande inoccupée, ω_{cv} est la différence d'énergie entre les états de la bande de valence et les états de la bande de conduction, et e désigne le vecteur potentiel qui définit le champ électrique.

En utilisant la relation de Kramers-Kronig on peut calculer la partie réelle [16], par la relation suivante.

$$\varepsilon_1(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} p \int_0^{\infty} \frac{\omega' \varepsilon_2(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \quad (12)$$

Où p implique la valeur principale de l'intégrale.

On peut alors déduire les autres quantités optiques comme l'indice de réfraction complexe grâce à la relation qui combine les valeurs des parties réelles et imaginaires.

$$n^*(\omega) = n(\omega) + ik(\omega) = \sqrt{\varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega)} \quad (13)$$

Les grandeurs $n(\omega)$ et $k(\omega)$ sont appelées respectivement l'indice de réfraction et le coefficient d'extinction. Elles sont définies par les relations suivantes :

$$n(\omega) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\sqrt{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)} + \varepsilon_1(\omega) \right]^{1/2} \quad (14)$$

$$k(\omega) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\sqrt{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)} - \varepsilon_1(\omega) \right]^{1/2} \quad (15)$$

La conductivité, le coefficient d'absorption et la réflectivité nécessite la connaissance préalable de la partie imaginaire de la fonction diélectrique et de l'indice de réfraction complexe, respectivement. Les dernières grandeurs optiques peuvent être données comme suit [17]

$$\alpha(\omega) = \frac{2\omega}{c} k \quad (16)$$

$$\text{Re} \sigma(\omega) = \frac{\omega}{4} \varepsilon_2 \quad (17)$$

$$R(\omega) = \frac{(n(\omega) - 1)^2 + k(\omega)^2}{(n(\omega) + 1)^2 + k(\omega)^2} \quad (18)$$

c ici est la vitesse de la lumière dans le vide et ω la fréquence de l'onde électromagnétique $\omega = 2\pi\nu$.

5.2. La fonction diélectrique complexe

Pour bien représenter les propriétés optiques, il est nécessaire d'utiliser un échantillonnage le plus dense possible de la zone de Brillouin. Dans cette étude le calcul a été fait pour un maillage de 2000 k-points.

Les commandes utilisées pour calculer les propriétés optiques dans le code WIEN2k sont ; « x_optic -c » est nécessaire pour calculer les composantes de la matrice du moment dipolaire pour chaque point k et pour chaque combinaison de bande occupée / bande vide ; la commande « x_joint » qui intègre la densité jointe (joint density), nécessaire au calcul de la partie imaginaire de la fonction diélectrique ϵ_2 , la dernière commande est « x_kram » qui permet l'application de la formule de Kramers-Kronig pour le calcul de la composante réelle de la fonction diélectrique ϵ_1 . Généralement, les fonctionnelles DFT commettent des erreurs sur la représentation des constantes optiques. Pour remédier à cette situation, il faudrait inclure l'élargissement lorentzien connu en anglais par "half-width Lorentzian broadening". Il convient de noter ainsi qu'il est nécessaire de corriger non seulement l'élargissement mais aussi l'erreur due au décalage entre le gap trouvé par les approximations théorique et celui déduit expérimentalement. Pour cette raison une correction par l'utilisation de l'opérateur de ciseau (scissor operator en Anglais) est nécessaire afin d'obtenir des résultats comparables à l'expérience. A préciser, l'opérateur ciseau est une valeur qui représente la différence entre l'énergie du gap calculée théoriquement à celle trouvée par les méthodes expérimentales.

Pour décrire le comportement de nos matériaux soumis à l'effet d'une excitation extérieure (lumière), nous avons calculé la fonction diélectrique $\epsilon(\omega)$. Pour caractériser toutes ces propriétés optiques. La variation de la partie réelle et imaginaire de la fonction diélectrique en fonction de l'énergie par l'approximation TB-mBj pour les trois composés CZTSe, CZTS_{0.5}Se_{0.5} et CZTS et représentée sur la figure 39.

Les matériaux dans cette étude se cristallisent dans le système cristallin tétragonal, donc il ya deux composantes diélectriques suivant deux directions "x" et "z". $\epsilon_{xx}(\omega)$ représente les spectres de polarisation ordinaire le long de la direction x, ou le champ électrique est perpendiculaire à l'axe c ($E \perp c$ -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 ($E // c$ -axe).

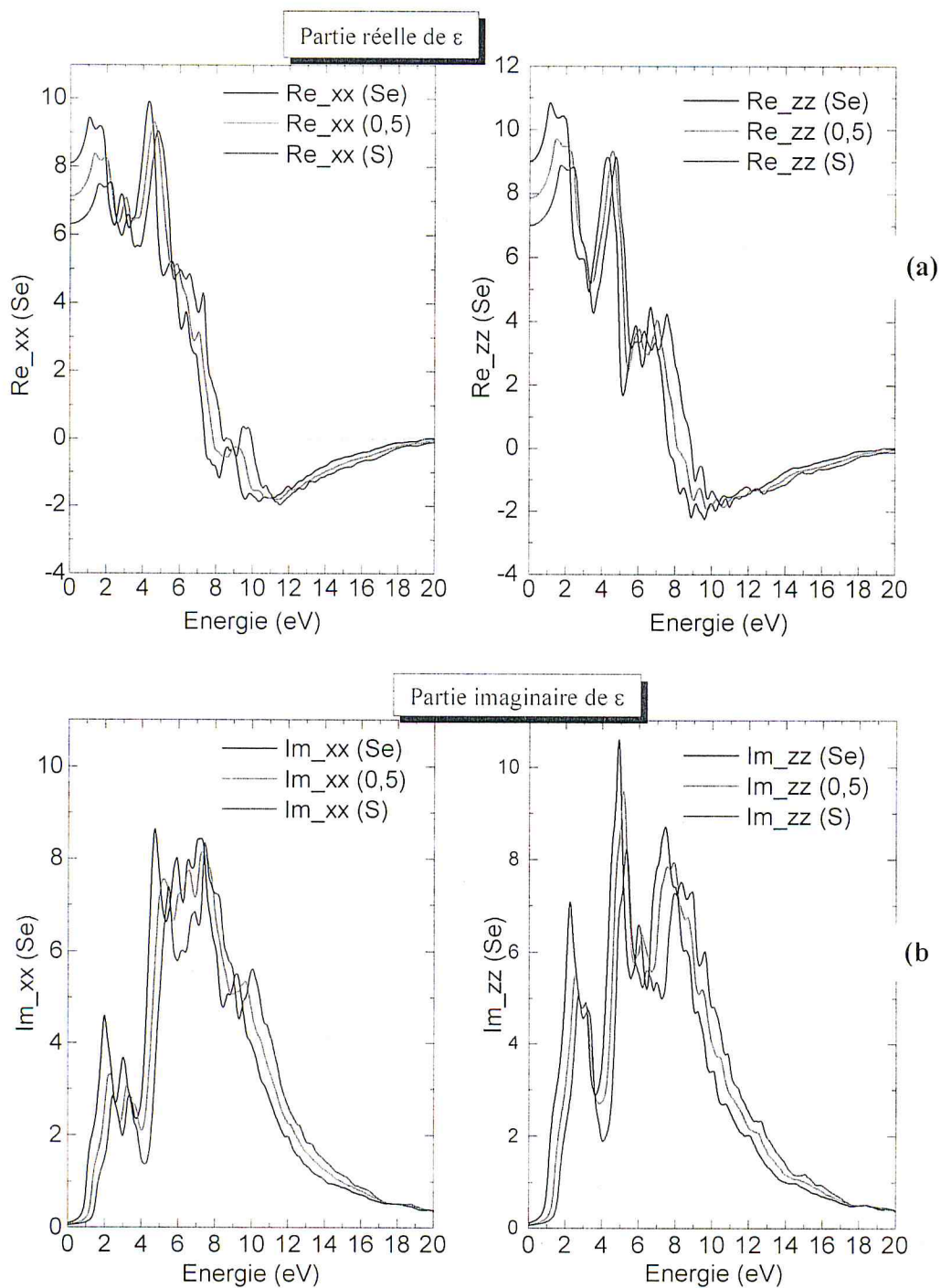


Figure.39. La fonction diélectrique complexe ; (a) la partie réelle et (b) la partie imaginaire.

Nous pouvons voir à partir des courbes de la figure 39 que la hauteur des pics dans les spectres optiques change de positions allant de 0 à 1. Pour les deux parties de la fonction diélectrique, le matériau CZTSe présente des pics élevés comparés à deux autres. Les spectres présentent ainsi trois pics majeurs. La largeur et les points critiques de la région d'absorption se déplacent vers une énergie plus élevée lorsque la concentration de S augmente de 0% à 100%.

La seuil de l'absorption optique peut être extraire de la partie imaginaire de la fonction diélectrique $\epsilon(\omega)$. La variation de ces seuils pour différentes concentrations de S peut être liée à la variation de la bande interdite car il représente la transition inter-bande entre la bande de valence et la bande de conduction, et plus la valeur de gap est élevée, plus le seuil de l'absorption augmente.

Il ressort des figures de la partie réelle de la fonction diélectrique que la constante diélectrique statique $\epsilon_1(0)$ dépend fortement de la largeur de la bande interdite de nos matériaux. Les valeurs calculées de $\epsilon_1(0)$ sont présentées sur la figure 40.

Avec l'augmentation des compositions x, la valeur statique de la fonction diélectrique diminue pour les deux directions, xx et zz. Ces données expliquent que plus la largeur de bande interdite est grande plus la valeur $\epsilon_1(0)$ devienne plus faible. Cette relation inverse entre le gap d'énergie et la valeur statique de la partie réelle est expliquée par le modèle de Penn [18]

$$\epsilon(0) = 1 + (\hbar\omega_p / E_g) \quad (19)$$

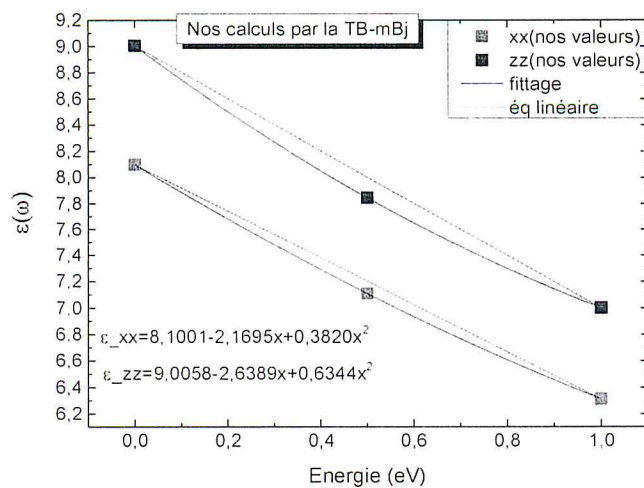


Figure. 40. La variation en fonction de la composition x de la fonction diélectrique statique pour l'alliage $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})$ en utilisant l'approximation TB-mBj . .

Les valeurs extraordinaires (suivant zz) pour la fonction diélectrique statique sont grandes par rapport aux valeurs ordinaires (suivant xx). Ainsi en traçant nos valeurs calculées suivant la fonction polynomiale de deuxième degré, nous trouvons que les valeurs suivant zz présentent une courbure négative (down ward bowing) un peu plus large par rapport aux valeurs suivant xx.

On remarque que les deux parties réelles et imaginaires suivant les deux directions x et z pour tous les matériaux sont caractérisés par trois pics, Le pic ayant l'intensité la plus élevée est noté pour le composé CZTSe autour de 4.35 eV pour la partie réelle et 4.8 eV pour la partie imaginaire; le pic moyenne intensité est observé pour le composé CZTS_{0.5}Se_{0.5} autour de 4.5 eV pour la partie réelle et 5.02 eV pour la partie imaginaire; et le faible intensité observé pour le composé CZTS autour de 4.7eV pour la partie réelle et 5.3eV pour la partie imaginaire.

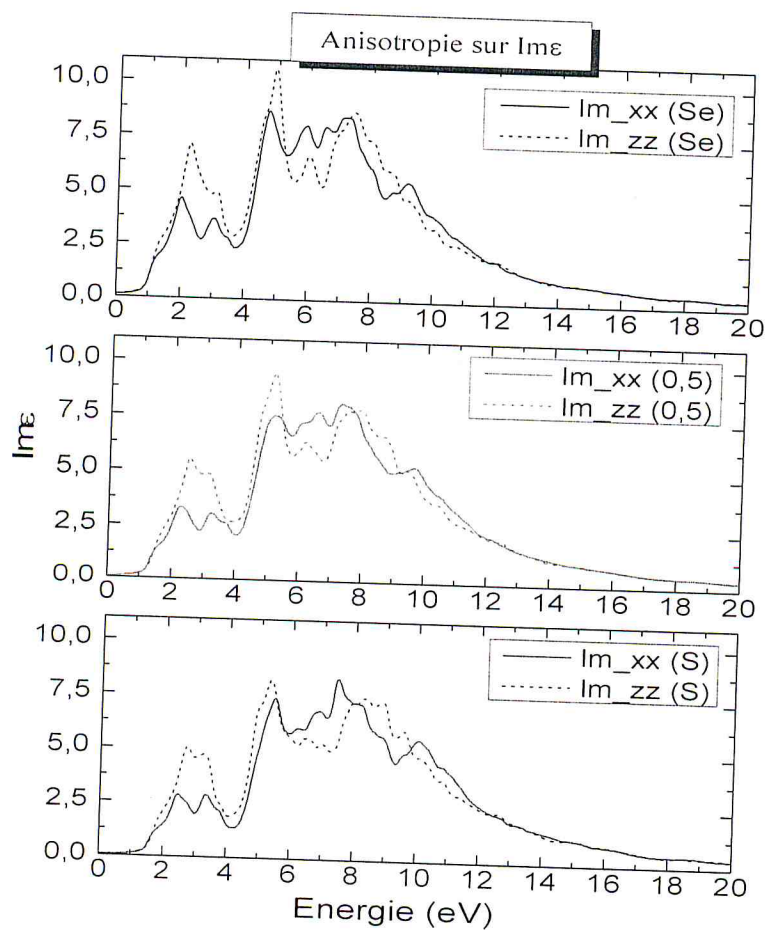


Figure.41. L'anisotropie des trois matériaux CZTSe, CZTS_{0.5}Se_{0.5}, CZTS.

La figure 41 montre les spectres de la partie imaginaire de la fonction diélectrique suivant x et z. Les spectres en lignes intermittente représentent la partie imaginaire suivant l'axe « z » et les spectres en lignes continues représentent la partie imaginaire suivant l'axe « x ». Les spectres nous indiquent que l'évolution de la fonction diélectrique n'est pas identique suivant les deux axes x et y et la figure montre clairement la nature anisotrope de la structure tétragonale. Il ressort également de la figure 41

que l'anisotropie diminue avec l'augmentation de l'énergie des photons incidents. Le matériau devient isotrope pour les photons de haute énergie.

5.3. Indice de réfraction complexe

La propagation de la lumière est généralement présentée selon un formalisme optique avec lequel les propriétés du milieu sont décrites par deux paramètres essentiel, la partie réelle et imaginaire de l'indice de réfraction complexe. Une connaissance de ces deux dernières quantités est suffisante pour prédire ce qui arrivera à une surface d'un matériau. La réponse optique est généralement référée à la fonction diélectrique complexe ou à l'indice de réfraction complexe. Le développement de dispositifs optoélectroniques des matériaux exige une connaissance détaillée des constantes optiques sur une plage d'énergie photonique bien déterminée.

Quand la lumière est incidente à une telle surface, une partie est réfléchié mais la plupart est réfractée à la surface et traversée dans le nouveau milieu. Physiquement, la valeur de la vitesse du rapport de la lumière dans les deux milieux donne l'indice de réfraction absolu. Dans l'étude des propriétés optiques des matériaux il est très important d'expliquer la réfraction du rayonnement en terme de grandeur liée à $\epsilon(\omega)$. L'indice de réfraction est donné par la relation 14.

Les valeurs calculées des parties réelle et imaginaire de l'indice complexe $n(\omega)$ pour nos matériaux sous l'étude avec les configurations relaxées sont, respectivement, données par les figures 42 et 44 sur une plage d'énergie de photon allant jusqu'à 20 eV. D'après les spectres de la partie réelle de l'indice de réfraction complexe montrés sur la figure 42, une similarité de forme a été remarquée avec des différences notées sur la hauteur des pics.

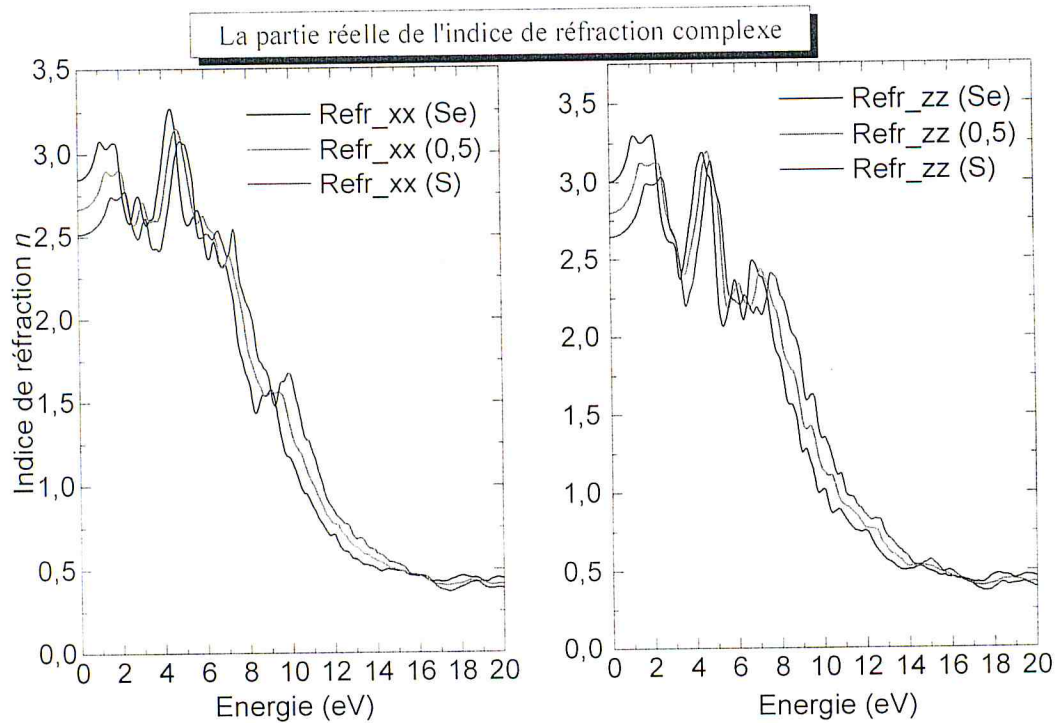


Figure.42. La partie réelle de l'indice de réfraction complexe $n_{réelle}(E)$ pour les composés CZTSe, CZTS_{0,5}Se_{0,5} et CZTS.

Les tracés spectrales de l'indice de réfraction sur la figure 42 montrent quatre pics principaux suivant l'orientation xx et 3 sur l'orientation zz. Le premier pic le plus élevé survient à 4.39 eV d'énergie photonique et il est pour le composé CZTSe suivant l'axe xx. Avec l'augmentation de la composition x, la hauteur de ce pic intense diminue et il se décale vers l'énergie de forte. Les valeurs statiques de la partie réelle de l'indice de réfraction complexe (n) à une pulsation nulle suivant l'axe xx sont 8.10019, 7.11092 et 6.31269, respectivement pour CZTSe, CZTS_{0,5}Se_{0,5} et CZTS. Suivant l'axe zz, nous notons les valeurs suivantes; 9.00582, 7.84495 et 7.00131 pour CZTSe, CZTS_{0,5}Se_{0,5} et CZTS, respectivement. Le milieu uniaxial comme dans le cas de nos matériaux, est caractérisé par deux indices de réfraction différents, suivant l'axe xx (indice ordinaire) et suivant l'axe zz (indice extraordinaire). La différence entre eux $\Delta_n = n_{extraordinaire} - n_{ordinaire}$ représente une quantité optique appelée biréfringence. Le calcul de la biréfringence optique pour nos matériaux est +0,1549, +0.13426 et +0.1335 pour le CZTSe, le CZTS_{0,5}Se_{0,5} et le CZTS respectivement. Les résultats indiquent que les trois matériaux ont une

biréfringence positive et que cette dernière diminue avec l'augmentation de la composition x .

Les variations graphiques de la partie réelle de l'indice de réfraction pour l'alliage quinaire CZTS $_x$ Se $_{1-x}$ avec les compositions x égales à 0, 0.5 et 1, sont données sur la figure 43. De cette figure, nous avons remarqué que la variation de l'indice de réfraction réelle avec la composition x , fait une déviation négative par rapport à la variation linéaire avec un paramètre de courbure égale à +0.0507 et +0.0904, respectivement suivant l'axe xx et zz , obtenue par interpolation des valeurs calculés avec la fonction quadratique polynomiale.

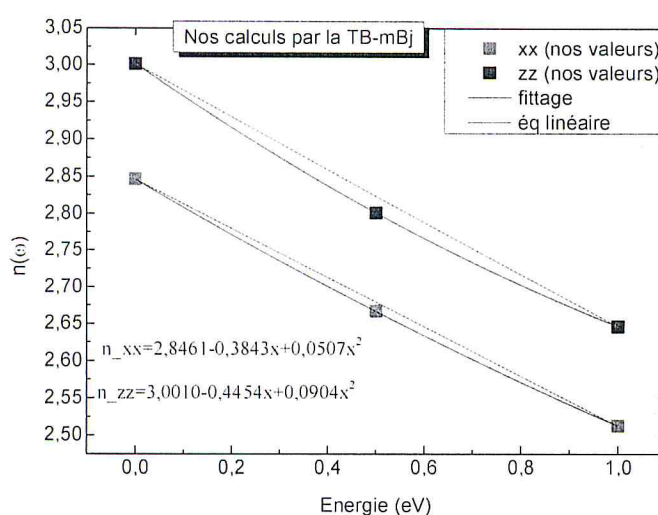


Figure. 43. La variation en fonction de la composition x de la partie réelle de l'indice de réfraction pour l'alliage $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$ en utilisant l'approximation TB-mBj.

En utilisant encore à la fois, la partie réelle et la partie imaginaire de la fonction diélectrique, on peut facilement déterminer d'autre paramètre optique linéaire important, tel que le coefficient d'extinction, appelé aussi l'indice d'absorption ou constante d'absorption. Le coefficient d'extinction, est lié à la décroissance exponentielle de l'onde qui passe dans le milieu. L'équation définie la relation mathématique du coefficient d'extinction $k(\omega)$ est donnée par l'équation 15.

Les coefficients d'extinction calculés sont représentés sur les spectres de la figure 44. Dans cette dernière, nous avons tracé l'évolution du coefficient d'extinction en fonction de composition x suivant les deux axes de propagation de la lumière xx et zz .

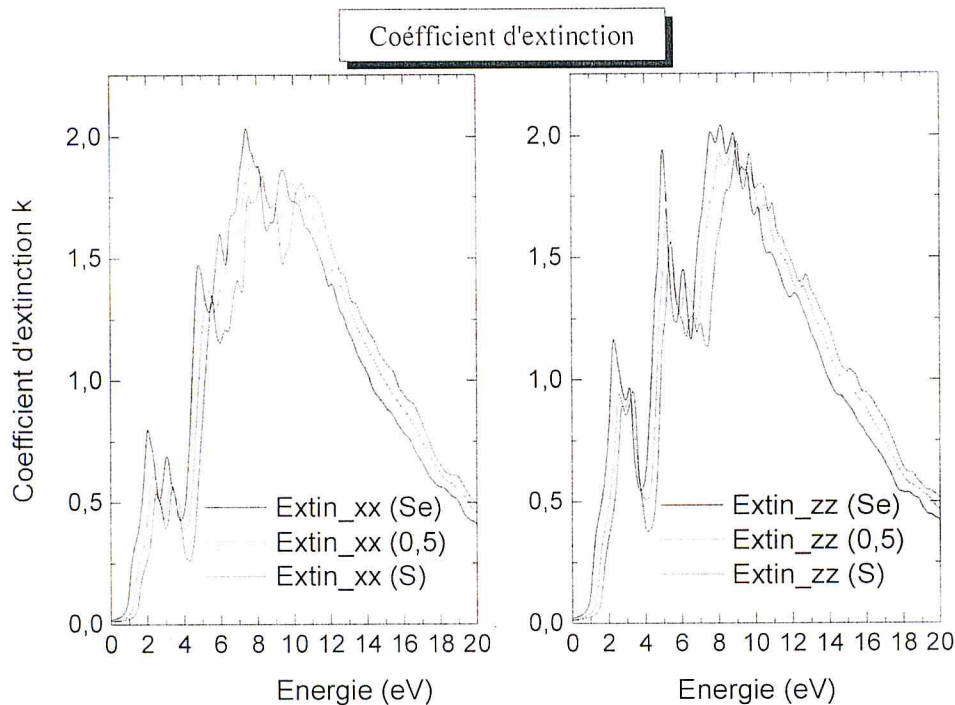


Figure. 44. La partie imaginaire (k) de l'indice de réfraction complexe $n_{\text{imaginaire}}(E)$ pour les composés CZTSe, CZTS_{0.5}Se_{0.5} et CZTS.

Une inspection plus poussée de la figure 30 révèle que le composé CZTSe a de meilleures propriétés d'extinction dans la région visible que les deux autres matériaux, CZTS et CZTS_{0.5}Se_{0.5}. Le coefficient d'extinction pour les trois composés augmente lentement, à partir de leurs bandes passantes respectives, et atteint son maximum dans la région de l'ultraviolet lointain (FUV UV-C). Ainsi, l'ajout du Soufre à l'alliage quinaire, diminue typiquement le coefficient d'extinction.

5.4. La conductivité optique et Réflectivité

Comme nous l'avons dit précédemment, la détermination de la conductivité optique est effectuée à partir de l'indice de réfraction complexe.

La figure 45 illustre les spectres de la conductivité optique en fonction de l'énergie des photons incidents pour les composés CZTS, CZTS_{0.5}Se_{0.5} et CZTS suivant les deux directions xx et zz. Les calculs ont été faits sur une gamme d'énergie photonique variée allant jusqu'à 20 eV, calculée par approximation TB-mBJ pour la structure relaxées.

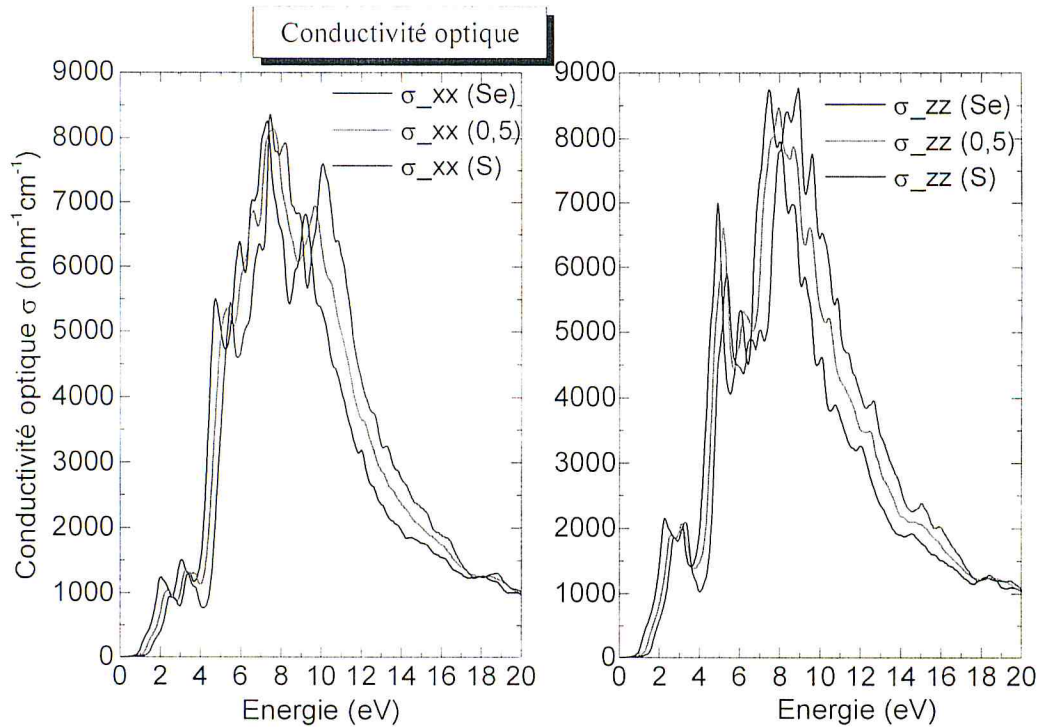


Figure. 45.La conductivité optique des trios matériaux.

Comme résultat, les courbes calculées à partir de la partie imaginaire de la fonction diélectrique montrent que pour les trois matériaux il n'y a pas de conduction optique dans la région où les photons possèdent une énergie inférieure à l'énergie de la bande interdite (dans l'infrarouge). La conductivité optique croît régulièrement quand l'énergie des photons incidents dépasse la largeur de bande interdite, et c'est dans le visible, a atteint son maximum dans l'ultraviolet.

La conductivité optique maximale à environ 7.30(7.496)eV s'est notée pour le composé CZTSe, 7.57(8.91)eV pour le CZTS_{0.5}Se_{0.5} et 7.44(8.93) eV pour le CZTS, dans les deux directions xx et zz respectivement. (Les valeurs zz sont entre parenthèses). Nous pouvons voir aussi qu'une différence de conductivité optique s'est notée suivant les deux axes xx et zz. Le matériau qui montre la plus forte conductivité optique est le CZTS suivant l'axe zz, puis CZTSe et CZTS_{0.5}Se_{0.5}, respectivement. Comme la partie imaginaire de la fonction diélectrique, la conductivité optique est caractérisée par trois pics majeurs, et le pic le plus intense se trouve dans la région ultraviolette. La valeur maximale de conductivité pour le CZTS suivant l'axe xx est d'environ 8350.12 $\text{ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}$ et suivant l'axe zz est d'environ 8755.04 $\text{ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}$. Ainsi le déplacement de ces

pics majeurs se fait vers les énergies les plus fortes allant de la composition $x=0$ à 1. Aussi dans la région visible, la conductivité optique suivant les deux axes optiques est un peu plus forte pour le CZTSe que pour le CZTS et CZTS_{0,5}Se_{0,5}. Ayant une connaissance sur la fonction diélectrique avec ses deux parties, réelle et imaginaire, nous pouvons maintenant discuter les spectres de la réflectivité pour nos matériaux, CZTSe, CZTS_{0,5}Se_{0,5}, CZTS. Le calcul a été fait par l'approximation TB-mBJ sur une gamme d'énergie photonique variée allant jusqu'à 20 eV. Ceci peut être vu sur figure 46. Là encore on observe que la réflectivité augmente avec l'augmentation de l'incidence normale de la lumière sur le matériau jusqu'à le maximum puis diminue pour les fortes énergies photonique. Cependant, nous remarquons d'après les courbes de la figure 46, que la réflectivité atteint son maximum à presque 45%, dans la région ultraviolet (UV) pour les trois matériaux suivant la direction xx. Suivant l'axe zz le maximum de la réflectivité a été noté pour le matériau CZTSe. Nous pouvons aussi dire que le CZTSe est le matériau le plus réfléchissant de la lumière par rapport aux deux autres matériaux dans les deux directions dans l'intervalle [gap-maximum de R] et en augmentant l'énergie photonique, le CZTS devient plus réfléchissant de la lumière que les autres.

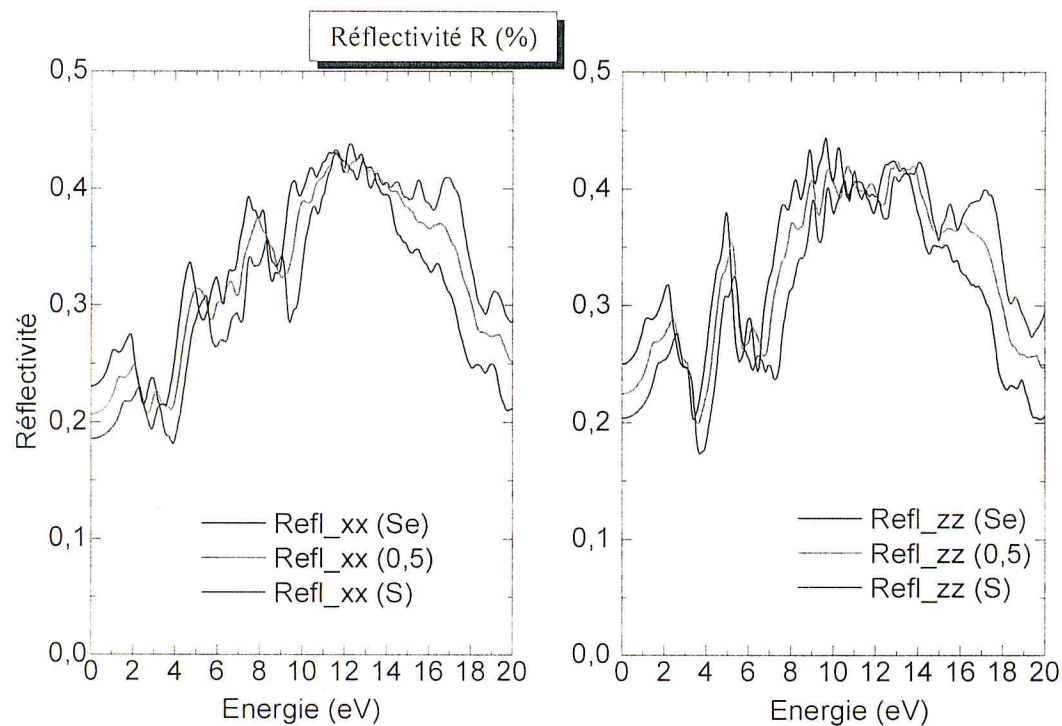


Figure.46. Réflectivité en fonction de l'énergie photonique pour les trois composés CZTSe, CZTS_{0,5}Se_{0,5}, CZTS.

Une autre grandeur liée à la réflectivité pour décrire le milieu est la valeur statique. La réflectivité lorsque le photon énergie égale à zéro ($\omega=0$) correspond à une valeur dite valeur statique et symbolisé par « R_0 ». Les valeurs de R_0 que nous avons trouvées par l'approximation TB-mBJ sont respectivement 23.04%(25.01) pour le CZTSe, 20.66%(22.45) pour le CZTS_{0.5}Se_{0.5}, et 18.54% (20.03) pour le CZTS [les valeurs entre parenthèse c'est des valeurs suivant l'axe z].

Comme nous venons de le voir, le même raisonnement du changement de la valeur statique de la partie réelle de la fonction diélectrique s'applique pour la réflectivité. La même diminution de $\epsilon_1(0)$ induit donc une diminution de R_0 lorsque ω égale ou tends vers 0. Ceci illustre bien l'effet du gap d'énergie sur la réflectivité.

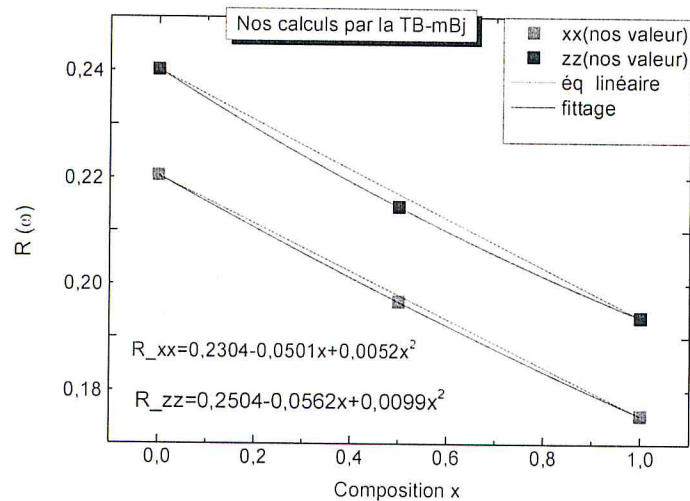


Figure. 47. La variation en fonction de la composition x de la réflectivité statique pour l'alliage $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})$ en utilisant l'approximation TB-mBJ.

5.5. Le coefficient d'absorption

Le coefficient d'absorption indique le pourcentage d'atténuation de l'intensité lumineuse durant la propagation à travers une distance d'unité, est lié à la fois à l'indice d'extinction et à la partie imaginaire de la fonction diélectrique [17].

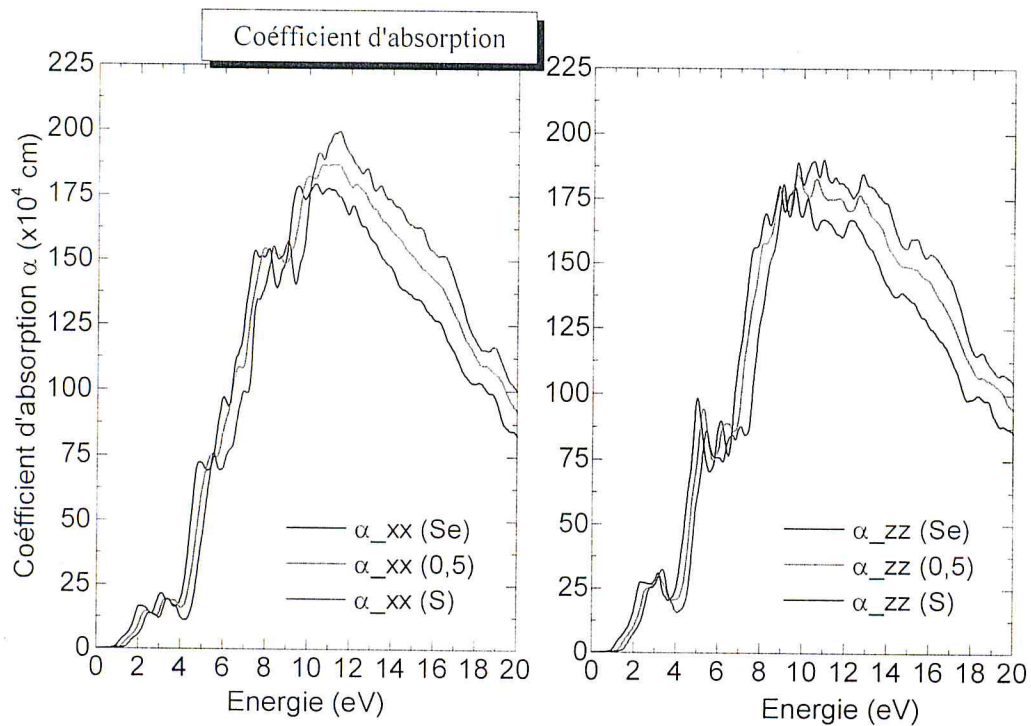


Figure. 48. Coefficient d'absorption en fonction de l'énergie photonique pour l'alliage $\text{CZTS}_x\text{Se}_{1-x}$ suivant les deux axes xx et zz.

Les spectres sur la figure 48 représentent les spectres du coefficient d'absorption suivant la polarisation ordinaire le long de la direction x, où le champ électrique est perpendiculaire à l'axe c ($E \perp c$ -axe) et suivant la polarisation extraordinaire zz pour nos matériaux tétragonaux dans la structure de la Stannite. Il est temps d'observer qu'il existe de légères différences, mais pertinentes, de coefficient d'absorption entre CZTS, CZTS0.5Se0.5 et CZTSe. Elles diffèrent en ce qui concerne l'absorption maximale. De même, on peut conclure de la figure 48 que le seuil de l'absorption pour CZTSe est inférieur à celui du CZTS0.5Se0.5 et CZTS. L'énergie de seuil d'absorption est en accord avec la valeur du gap au point gamma. Il y a une absorption non remarquable dans toute la région des spectres IR car il n'y a pas de transitions électroniques appropriées et toute la majorité de la lumière est transmise dans ces basses énergies. Le coefficient d'absorption est très faible dans la zone visible et atteint sa valeur maximale à courte longueur d'onde dans la région ultraviolette.

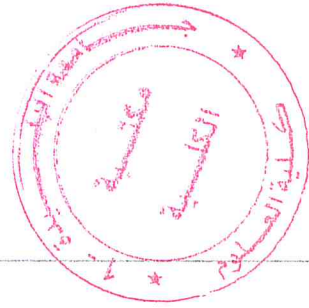
Les matériaux ayant un gap d'énergie inférieur à 3 eV fonctionnent bien dans les dispositifs à lumière visible, tandis que ceux avec un gap d'énergie supérieur à 3 eV peuvent être utilisés dans les dispositifs UV. Les variations importantes dans la

région d'absorption optique avec des bandes interdites de l'alliage CZTS_xSe_{1-x} confirment son aptitude au fonctionnement comme dispositif optique dans les parties principales du spectre: visible et UV.

Références Bibliographiques

- [1] Bennacer Hamza, contribution au développement des nouvelles cellules solaires à base des semi-conducteurs composés, thèse de doctorat à l'université de Sidi Bel Abbes, 2015.
- [2] Akira Nagaoka et al. Journal of Crystal Growth 386 (2014) 204-207
- [3] Jun He et al., Journal of Alloys and Compounds 529 (2012) 34-37
- [4] Akira Nagaoka et al, Preparation of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ single crystals from Sn solutions, Journal of Crystal, 341 (2012) 38–41.
- [5] Hazi imene, Etude par la méthode ab-initio des propriétés fondamentales des composés chalcogénures, Université de Blida, Mémoire de Master II, 2017.
- [6] L. Vegard, Die Konstitution der Mischkristalle und die Raumfüllung der Atome, Zeitschrift für Physik, 5, 1, 17-26, 1921
- [7] F. D. Murnaghan, Proc. Natl. Acad. Sci. USA, 30, (1944) 5390
- [8] Akira Nagaoka et al, Growth and characterization of $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})$ alloys grown by the melting method, Journal of Crystal 386(2014)-207.
- [9] L.Guen, Electrical, Magnetic, and EPR Studies of the Quaternary Chalcogenides $\text{Cu}_2\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{IV}}\text{X}_4$ Prepared by Iodine Transport, Journal of solid state chemistry 35,10-21(1980).
- [10] Heng-Rui Liu et al, First-principles study on the effective masses of zinc-blend-derived $\text{Cu}_2\text{Zn-IV-VI}_4$ (IV=Sn, Ge, Si and VI= S, Se), Journal of applied physics 112,093717(2012).
- [11] Shiyu Chen, Crystal and electronic band structure of $\text{Cu}_2\text{ZnSnX}_4$ (X=S and Se) photovoltaic absorbers: First-principles insights, Journal applied physics letters 94, 041903(2009).
- [12] Jun He et al, Composition dependence of structure and optical properties of $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S,Se})_4$ solid solutions: An experimental study, Journal of Alloys and Compounds, 511(2012) 129-132.
- [13] A. H. Reshak^{1,2}, Structural, Electronic and Optical Properties in Earth-Abundant Photovoltaic Absorber of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ and $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ from DFT calculations, International Journal of Electrochemical Science, 9 (2014) 955 – 974.
- [14] 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 Sidi Bel Abbés, 2015.
- [15]** Mohamed Issam Ziane et al, First principles study of structural, electronic and optical properties of indium gallium nitride arsenide lattice matched to gallium arsenide, journal Elsevier 30(2015)181–196
- [16]** M. Othman, E. Kasap, N. Korozlu, Ab-initio investigation of structural, electronic and optical properties of $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$, $\text{GaAs}_{1-y}\text{Py}$ ternary and $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_{1-y}\text{Py}$ quaternary semiconductor alloys, Journal of Alloys and Compounds 496 (2010) 226–233.
- [17]** Mohamed Issam Ziane et al, Optoelectronic properties of the new quaternary chalcogenides $\text{Zn}_2\text{CuInTe}_4$ and $\text{Cd}_2\text{CuInTe}_4$: Ab-initio study, journal Elsevier 157 (2018) 248–258
- [18]** D. Penn, Phys. Rev. 128 (1962) 2093.



CONCLUSION

Dans ce travail, et à l'aide de la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées FP-LAPW, implémentée dans le code de calcul WEN2k, nous avons étudié les propriétés structurales, électroniques, optiques de l'alliage $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$ pour des compositions distinctes $x=0, 0.5, 1$.

Comme résultat, une fonctionnelle d'une bonne représentation du terme d'échange et de corrélation trouve dans de nombreux cas une bonne estimation des propriétés fondamentales. Les résultats obtenus pour des propriétés structurales comme le paramètre du réseau, le module de compressibilité isothermique et sa première dérivée avec l'approximation GGA-PBEsolse concordent bien avec les données théoriques et expérimentales disponibles dans la littérature pour ces compositions de x . La meilleure approximation pour l'optimisation du volume et les calculs d'énergie totale donne une description adéquate du système sous l'étude. Les résultats obtenus diffèrent en termes de précision, et un bon accord s'est trouvé sous une super cellule assez grande.

Dans la partie électronique, les approximations les plus simples tels que la LDA et la GGA connaissent des déficiences dans la prédiction de la bande interdite pour cette classe de matériaux par rapport à l'approximation TB-mBJ. Nos calculs indiquent que la bande interdite dans les deux matériaux est directe suivant la direction $\Gamma \rightarrow \Gamma$, et cette quantité, comme nous l'avons montré, dépend de façon critique de la relaxation structurale. Le gap d'énergie diminue en augmentant la composition x . En augmentant la quantité du soufre, le minimum de la bande de conduction s'est déplacé vers les énergies les plus faibles, ce qui diminue le gap d'énergie pour cet alliage. Une investigation de la densité des états électronique de obtenue à partir de calculs du premier principe FP-LAPW a été faite pour évaluer la contribution de chaque état électronique de valence à la fabrication de la structure de bande de nos matériaux.

Les propriétés optiques sont indispensables pour déterminer l'utilité et l'applicabilité de cette classe de matériaux dans les dispositifs optoélectroniques. Le calcul de propriétés optiques se traduit par l'étude de la fonction diélectrique,

l'indice de réfraction, coefficient d'extinction, coefficient d'absorption, conductivité optique et la réflectivité.

Selon cette étude optique, il pourrait être intéressant de dire non seulement que les trois matériaux soient utilisés dans des applications photovoltaïques grâce à leur coefficient d'absorption fort, mais ils pourraient également être considérés comme les bons candidats pour la conception de dispositifs optoélectroniques opérant dans le visible et l'ultraviolet.

