N° d'ordre :

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE & POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR & DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE DJILLALI LIABES

FACULTE DES SCIENCES EXACTES

SIDI BEL ABBES

THESE DE DOCTORAT

Présentée par : **MOHAMMEDI Hanane Manel**

Domaine : *Science des matériaux*

Filière : *Physique*

Intitulé de la formation : *Physique appliquée : physique et application des semi-conducteurs et composants.*

Intitulée

Simulation des propriétés électroniques et optiques des semi-conducteurs absorbeurs de type Kesterites

Soutenue le……

Devant le jury composé de :

Président :	Pr. MEÇABIH Samira	Pr. UDL de Sidi Bel-Abbès
Examinateurs :	Pr. LITIMEIN Fatma	Pr. UDL de Sidi Bel-Abbès
	Dr. SEMARI Fatiha	MCA. Université de Mascara
Directeur de thèse :	Pr. CHIKER Fafa	Pr. UDL de Sidi Bel-Abbès
Co-Directeur de thèse :	Dr. BAKI Najet	MCA. UDL de Sidi Bel-Abbès

Année universitaire 2022/2023


بسم الله الرحمن الرحيم

Remercîments

Avant tout, je remercie Allah le tout puissant qui nous a données la force , la volonté et le courage Pour réaliser ce modeste travail.

Mes remercîments et ma reconnaissance s'adressent à monsieur Pr. H. KHACHAI, pour l'accueil au sein de son laboratoire, ainsi pour son suivie et son assistance au long de ce travail

A mon directeur de thèse, professeur Fafa CHIKER, qu'elle me soit permis de la remercier et de lui exprimer ma profonde reconnaissance pour son aide et ses encouragements au cours de ce travail, ses précieux conseils et la confiance dont elle a fait preuve à mon égard et surtout pour sa patience avec moi durant toutes ces longues années.

Je tiens également à remercier mon co-encadreur de thèse, Dr. Najet BAKI pour ses conseils, et sa disponibilité qui ont contribué à l'aboutissement de ce travail.

Je remercie tous les membres de jury qui ont accepté d'examiner ce modeste travail.

Enfin, je tiens à remercier toutes les personnes qui ont contribué de près ou de loin au succès de ce travail de thèse.

Dédicace

Je dédie ce modeste travail :

A ma mère

A ma famille

A toute personne proche…

Table de matières

Remercîments……ii

Dédicace……iv

Table de matière……v

Liste des figures……vii

Liste des tableaux……x

Introduction générale……1

CHAPITRE I : Les cellules solaires photovoltaïques, et généralités sur les matériaux CZTS.

I.1 Le problème de l'énergie……7

I.2 L'énergie solaire ……9

I.3 Cellule solaire photovoltaïque ……9

1- Historique ……9

2- Description ……10

I.4 Différentes technologies des cellules solaires photovoltaïques ……10

1- Première génération PV ……10

2- Deuxième génération PV ……12

3- Troisième génération PV ……13

I.5 Avantages et inconvénients de l'énergie photovoltaïques ……14

I.6 CZTS : Un nouvel absorbeur pour la réalisation des cellules photovoltaïques en couches minces ……15

1. Histoire et besoins de recherche ……15

2. Pourquoi les Kesterites ? ……16

I.7 Propriétés du CuZnSnS4 ……17

1. Propriétés structurales ……17

2. Propriétés électriques ……17

3. Propriétés optiques ……...18

I.8 Avantages et inconvénients des entités photovoltaïques à base de CZTS ……20

I.9 Les techniques de dépôt des couches minces de CZTS……..…….……21

I.10. Références…….23

Chapitre II : Théorie et méthode de calcul

II.1. Introduction……29

II.2. Equation de Schrödinger à un électron…….……...…..29

II.2.1. L'approximation de Born-Oppenheimer…….……...30

II.2.2. L'approximation de Hartree……..……..…31

II.2.3. L'approximation de hartree-Fock……..……...……..31

II.3. La théorie de la fonctionnelle de densité (DFT)……..……31

II.3.1. L'approximation de la densité locale (LDA)……...……...…….…32

II.3.2. L'approximation du gradient généralisé (GGA) ……...…..33

II.3.3.La méthode de Tran-Blaha du potentiel modifié de Becke-Johnson [TB-mBJ]……..……....34

II.3.4. Résolution des équations de Khon et Sham à une particule……..….35

II.4. Méthode de Calcul ……....38

II.5. La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW)…….....38

II.5.1. La méthode des ondes planes augmentées (APW)…….…….39

II.5.2. Ondes planes augmentées linéarités (LAPW)…….……41

II.6. La méthode LAPW+LO……..…….....42

II.7. La méthode APW+lo……...…43

II.8. Code Wien2k…….43

Références……...……..46

CHAPITRE III : résultats de simulation et discussion

Introduction……..……49

III. 1. Méthode de calcul …….……..49

III. 2. Résultats et discussion……50
III. 2. 1. Propriétés structurales……50
III. 2. 2. Propriétés électroniques……51
III. 2. 2. 1. Structure de bande……51
III. 2. 2. 2. Densité d'état ……54
III. 2. 2. Propriétés optiques……56
III. 2. 2. 1. La partie réelle de la fonction diélectrique……56
III. 2. 2. 2. La partie imaginaire de la fonction diélectrique ……57
III. 2. 2. 3. L'indice de réfraction……58
III. 2. 2. 4. Coefficient d'extinction……59
III. 2. 2. 5. Coefficient d'absorption……60
III. 2. 2. 6. La réflectivité ……61
III. 2. 3. Optique des couches minces……62
III. 2. 3. 1. Absorbance……63
III. 2. 3. 2. Transmittance ……64
III. 2. 3. 3. Réflectance……65
III. 2. 4. Propriétés thermoélectriques……66
III. 2. 4. 1. Coefficient Seebeck……66
III. 2. 4. 2. Conductivité électrique……68
III. 2. 4. 3. Conductivité thermique……69
III. 2. 4. 4. Figure de merit……70
Références……73
III. 3. Conclusion générale……76
Résumé……77

Liste des figures :

Figure I.1 Les grandes villes du monde avant / après le confinement mars 2020……..……5

Figure I.2 la diminution des niveaux de la pollution en chine (NASA) …….5

Figure I.3 Consommation mondiale d'énergie par carburant jusqu'en 2020 ……7

Figure I.4 Emissions de dioxyde de carbone par région ……7

Figure I.5 mouvement des porteurs de charges libres dans une cellule solaire à base d'une simple jonction PN……..9

Figure I.6 Statut et perspectives de la technologie photovoltaïque ….……10

Figure. I.7 Evolution de rendement record de cellules photovoltaïques obtenues en différents laboratoires. …..……..…….12

Figure I.8 Evolution de l'efficacité de conversion des cellules solaires à couches minces utilisant le CZTS comme une couche absorbante …..……..15

Figure I.9 Evolution du nombre de publications par an pour le CZTS jusqu'en septembre 2018..……15

Figure I.10 Abondance des éléments chimiques dans la croûte terrestre …..…….15

Figure I.11 schéma des structures cristallines a) chalcopyrite du composé CIS et b) këstéritedu composé CZTS…….…….16

Figure I.12(a) Le coefficient d'absorption optique α en fonction de l'énergie ħυ des photons incidents pour le CZTS ; (b) valeur typique d'énergie de gap …..……18

Figure. I.13 Différentes techniques de dépôt des couches minces de CZTS sous vide……21

Figure. I. 14. Le meilleur rendement photovoltaïque accomplir par différentes techniques de dépôt pour CZTS, CZTSe …..……..21

Figure II.1 Le Cycle auto-cohérent de la densité fonctionnelle……35

Figure II.2 Potentiel cristallin d'un réseau carré à deux dimensions:(a) potentiel total, et (b) potentiel muffin-tin…….37

Figure. II.3 Schéma de la répartition de la maille élémentaire en sphères atomiques et en région interstitielle…….38

Figure II.4 L'organigramme du code WIEN2K……43

Figure III.1 Structure Kesterite de Ag_2CdSnS_4……48

Figure III.2 Structure électronique des composés de type Kesterite Ag_2CdSnS_4 et $Ag_2CdSnSe_4$……..50

Figure III. 3 Densité d'état totale et partielle des composés $Ag_2CdSnS_4$and $Ag_2CdSnSe_4$…..52

Figure III. 4 La partie réelle de la fonction diélectrique dans les deux directions parallèle et perpendiculaire des composés Ag_2CdSnS_4 et $Ag_2CdSnSe_4$……..54

Figure III. 5 La partie imaginaire de la fonction diélectrique dans les deux directions parallèle et perpendiculaire des composés Ag_2CdSnS_4 et $Ag_2CdSnSe_4$……55

Figure III. 6 Indice de réfraction $n(\omega)$ dans les directions parallèle et perpendiculaire des composés Ag_2CdSnS_4 et $Ag_2CdSnSe_4$……..56

Figure III. 7 Coefficient d'extinction $\boldsymbol{k(\omega)}$des composés Ag_2CdSnS_4et $Ag_2CdSnSe_4$……57

Figure III. 8 Coefficient d'absorption$\alpha(\omega)$ des composés Ag_2CdSnS_4 et $Ag_2CdSnSe_4$…….58

Figure III. 9 La réflectivité $\boldsymbol{R(\omega)}$ des composés Ag_2CdSnS_4 et $Ag_2CdSnSe_4$……..59

Figure III. 10 Les spectres d'absorbance en utilisant trois épaisseurs et pour les deux cas de couches minces étudiés (couche suspendue sur un substrat transparent et couche autoportante) des deux composés Ag_2CdSnS_4 et $Ag_2CdSnSe_4$……61

Figure III. 11 Les spectres de transmittance des deux composés Ag_2CdSnS_4 et $Ag_2CdSnSe_4$ en utilisant trois épaisseurs et pour les deux cas de couches minces étudiés (couche suspendue sur un substrat transparent et couche autoportante)…….62

Figure III. 12 Les spectres de réflectance des deux composés Ag_2CdSnS_4 et $Ag_2CdSnSe_4$ en utilisant trois épaisseurs et pour les deux cas de couches minces étudiés (couche suspendue sur un substrat transparent et couche autoportante)……63

Figure III. 13 Le coefficient de Seebeck (S) en fonction de potentiel chimique à différentes températures pour les deux composes étudiés Ag_2CdSnS_4 and $Ag_2CdSnSe_4$……65

Figure III. 14 La conductivité électrique (σ/t) en fonction de potentiel chimique à différentes températures pour les deux composes étudiés Ag_2CdSnS_4 and $Ag_2CdSnSe_4$……66

Figure III. 15 La conductivité thermique en fonction de potentiel chimique à différentes températures pour les deux composes étudiés Ag_2CdSnS_4 and $Ag_2CdSnSe_4$……67

Figure III. 16 Figure de mérite ZT en fonction de potentiel chimique à différentes températures pour les deux composes étudiés Ag_2CdSnS_4 et $Ag_2CdSnSe_4$……68

Listes des tableaux :

Tableau. I.1. Les propriétés électriques des composés CZTS…….17

Table III. 1 : Paramètres de réseau de la structure kesterite et résultats des énergies de gap en utilisant les approximations GGA+mBJ pour Ag_2CdSnS_4 et $Ag_2CdSnSe_4$……..48

Table III. 2 les valeurs maximales de coefficient de Seebeck [$(10^{-4}$ $VK^{-1})$] aux points critiques du type p-/n- à ± 0.72 μ (eV) et ± 0.5 μ (eV) des deux composés étudiés à différentes températures……..68

Table III. 3: Les valeurs maximales de la conductivité électrique [(10^{19}) $(\Omega$ m $s)^{-1}$] à ±1.71 μ (eV) et ±1.4 μ (eV) Pour Ag_2CdSnS_4, et $Ag_2CdSnSe_4$ respectivement……69

Table III. 4: Les valeurs maximales de la conductivité thermique [(10^{15}) (W/Kms)] à ±1.75 μ (eV) et ±1.34 μ (eV) pour Ag_2CdSnS_4et $Ag_2CdSnSe_4$ respectivement…….69

INTRODUCTION GENERALE

L'augmentation de la population et le développement industriel ont contribué à une augmentation du besoin énergétique mondial [1]. Toujours l'énergie a été le moteur de l'activité humaine, ou elle joue un rôle très important dans la vie quotidienne et dans le développement du monde. Cette énergie, actuellement est produite à partir des sources fossiles non renouvelables comme le pétrole, le gaz et le charbon. En effet, la raréfaction et la pollution excitées par ces sources ainsi que la crise énergétique des années 70, ont amené les pays à grande consommation d'énergie à la recherche des sources alternatives [2]. A ce moment, pour répondre à ces préoccupations, de nombreuses voies de recherches se sont donc orientés vers l'exploitation des énergies renouvelables, notamment l'énergie solaire comme une source abondante et propre, produite par la conversion du rayonnement solaire en énergie électrique soit à voie thermique ou bien photovoltaïque. L'énergie solaire photovoltaïque PV s'effectue par conducteur des cellules PVs à base de semi-conducteurs [3]. Actuellement, plusieurs matériaux solaires ont été exploités dans la conversion photovoltaïque grâce à leurs propriétés optiques et électroniques [4]. La grande majorité du marché photovoltaïque est à base de silicium [5]. La filière silicium dite de première génération, utilise le silicium cristallin (monocristallin ou polycristallin) comme matériau absorbeur [5]. A ce jour, le rendement record de ces cellules est de 26.1% [6]. Au cours des dernières décennies, les couches minces dites de deuxième génération sont des alternatives intéressantes au silicium, elles sont développées dans le but d'augmenter les rendements et de réduire les coûts de fabrication [7]. Elles ont l'avantage d'avoir des matériaux à bande interdite direct et un coefficient d'absorption plus élevé [8]. Par conséquent, les composés les plus connus pour faire des cellules solaires en couches minces sont le tellurure de cadmium (CdTe) et le cuivre d'indium gallium diséléniure (CIGS) (le rendement record de 22 %) [5,7]. Actuellement, l'inconvénient majeur est la rareté et le cout élevé d'éléments tel que l'indium et le gallium qui ont provoqué des préoccupations au sujet des limites de production des cellules photovoltaïques [5,7]. Pour résoudre à ces problèmes, il est nécessaire de développer de nouveaux matériaux à base d'élément plus abondants et non toxiques afin de produire des cellules solaires qui respectent l'environnement [9]. Les matériaux à base des éléments chalcogènes ont émergé un grand intérêt dans le domaine photovoltaïque [7]. Pour cela, un grand nombre d'équipe de recherches élaborent d'autres matériaux en couches minces à base des éléments chalocogènes pour fabriquer des cellules solaires à moindre cout et plus performantes [3]. Parmi ces matériaux, il y a le CZTS

(Cu_2ZnSnS_4) qui est un semi-conducteur quaternaire qui cristallise dans une des deux structures kesterite ou stannite [5]. Ce dernier est candidat prometteur possédant des propriétés très importantes, il a l'avantage d'avoir une bande interdire directe de 1.5 eV, un coefficient d'absorption élevé ($> 10^4 cm^{-1}$) qui est convenable pour développer des cellules solaires en couches minces [10]. A ce jour, le rendement record pour une cellule réalisée à base de Cu_2ZnSnS_4 est de 12.6 % [5].

De nombreux groupes de recherche ont déployé des efforts considérables pour trouver d'autres matériaux quaternaires plus efficaces et prometteurs dans les systèmes hybrides photovoltaïques et thermoélectriques. Notre but dans ce travail est l'étude de deux composés quaternaires Ag_2CdSnS_4 et $Ag_2CdSnSe_4$ afin d'obtenir de nouveaux paramètres qui permettront d'améliorer les cellules solaires à couches minces et la puissance thermoélectrique et donc de nouvelles sources renouvelables d'énergie. Les composés Ag_2CdSnX_4 pour (X=S, Se) appartenant au groupe de cristaux I_2-II-IV-VI_4 [11-12], ont été généralement supposés adopter l'une des deux structures : stannite et wurtzite-stannite, comme revu dans le Landolt-Börnstein Handbook [13]. D'autres études expérimentales et théoriques récentes ont été réalisées sur ces composés [14-15] et ont révélé qu'ils peuvent également cristalliser dans la structure kesterite.

Ce manuscrit est structuré de la manière suivante :

- Le chapitre I est consacré à une étude bibliographique sur les cellules solaires photovoltaïques, un aperçu sur les propriétés fondamentales du CZTS, ainsi que leurs avantages et inconvénients.
- Le chapitre II, présente les outils de simulation que nous avons utilisé pour étudier les performances des deux matériaux choisis ; ainsi nous rappelons les principes fondamentaux de la théorie de la fonctionnelle de la densité(DFT), et FP-LAPW.
- Le chapitre III : présente la discussion de nos résultats des propriétés calculées structurales, optoélectroniques, optique de couche mince et thermoélectriques des deux composés Ag_2CdSnX_4 (X = S, Se) de type kesterite choisis.

Cette thèse se termine par une conclusion générale, où nous avons exposé l'essentiel des résultats obtenus.

Références :

[1] DARANFED Ouarda, « Elaboration et caractérisation de couches absorbantes des cellules solaires en couches minces à base de Cu2ZnSnS4 », Thèse de Doctorat en Science physique, université de MENTOURI de Constantine 1, 2013.

[2] OUSSIDHOUM Samira, « Etude comparative des performances des cellules solaire à jonctions simple et multiple », Mémoire de magister, Université MOULOUD MAMMERI Tizi-Ouzou, 2015.

[3] BOUGUERROUMA Kamel, « Etude des Chalcogénures de métaux de transition (MoS_2,WS_2, $MoSe_2$, WSe_2) en couches minces pour des applications photovoltaïques. », mémoire de Magister, Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou, 2016.

[4] MENASSEL Haloui Hafsia , « Contribution à la conception et modélisation d'un capteur solaire hybride photovoltaïque thermique à base de cellules solaires en couches minces .»,Thèse de doctorat, université d'Oum El Bouaghi, 2017.

[5] SLIMANI TLEMCANI Taoufik, « Etude expérimentale de films minces de Cu_2ZnSnS_4 élaborés par électrodéposition et spray ultrasonique : Application à la conversion photovoltaïque », Thèse de Doctorat, université Mohammed V–Rabat MAROC, 2016.

[6] NERL :http://WWW.nerl.gov/ncpv/images/efficiencey-chart.pdf

[7] ALPHOUSSEYNI Sagna, « Etude et élaboration par Close-Spaced Vapor Transport (CSVT), d'absorbeurs Cu_2ZnSnS_4 en couches minces polycristallines destinées à la réalisation de photopiles à faible coût.», thèse de doctorat, université de PERPIGNAN VIA DOMITIA, 2016.

[8] CHADEL Asma, « Optimisation et simulation numérique du profil de la couche absorbante et des différentes couches des cellules photovoltaïques à base de CIGS », thèse de doctorat, université de ABOU-BEKR BELKAID- Tlemcen, 2018.

[9] TEMGOUA Solange, « Optimisation et compréhension des dispositifs à base de $Cu_2ZnSn(S_x,Se_{1-x})_4$ pour applications photovoltaïques en couches minces. », thèse de doctorat, université Pierre et Marie Curie, France, 2016.

[10] GUITOUNI Samira, « Elaboration et étude de structures à base de couches minces de ZnO et de chalcogénures (CIS, CZTS) pour des applications photovoltaïques », Thèse de doctorat en physique énergétique, université de MENTOURI- Constantine1, 2017.

[11] E. Parthé, K. Yvon, R.H. Deitch, ActaCrystallogr., B 25, 1164–1174 (1969).

[12] O.V. Parasyuk, L.V. Piskach, Y.E. Romanyuk, I.D. Olekseyuk, V.I. Zaremba, V.I. Pekhnyo, J. Alloys Compd. 397 (1–2) 85–94 (2005).

[13] M. Bohm, G. Huber, A. MacKinnon, O. Madelung, A. Scharmann, and E.-G. Scharmer, Physics of Ternary Compounds Springer, New York, 1985.

[14] Shiyou Chen and X. G. Gong, Aron Walsh and Su-Huai Wei, Phys. Rev. B **79**, 165211 (2009).

[15] Saidi et al. Computational Materials Science 152, 291–299 (2018).

CHAPITRE I : Les cellules solaires photovoltaïques et généralités sur les matériaux CZTS.



Figure I.1 Les grandes villes du monde avant / après le confinement mars 2020**.**

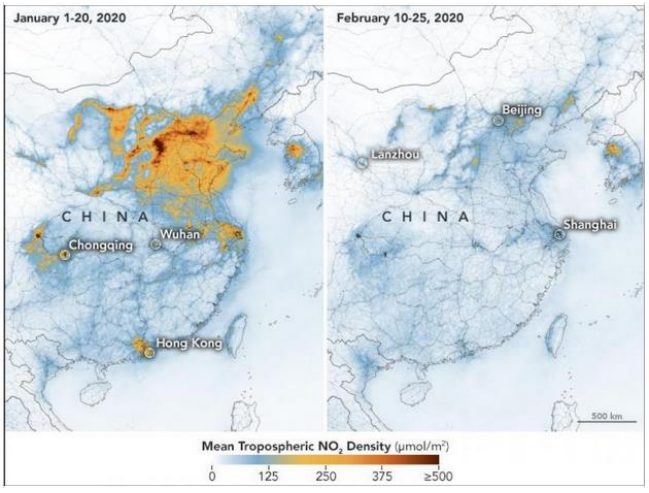


Figure I.2 la diminution des niveaux de la pollution en chine (NASA).

Dans La figure I.1, on voie que la pollution atmosphérique est quasiment disparu et le ciel s'est éclairci en raison de l'arrêt de la plus part des activités industrielles ainsi que les véhicules après le confinement survenu en mars 2020 à cause de l'épidémie de corona virus

dans tout le monde, cette disparition de la pollution est confirmé aussi par la NASA par des images satellite publiés montrant une **« baisse spectaculaire »** des niveaux de pollution en Chine. Les tâches marronnâtes et jaune ont laissé place à du bleu clair, symbole de la réduction des niveaux de dioxyde d'azote émis par les véhicules et les installations industrielles (Voir figure I.2) . De là on peut dire que cette épidémie a donné une leçon à l'humanité sur la nécessité de passer vers une énergie verte.

I.1 Le problème de l'énergie :

Selon des études récentes, la demande mondiale d'énergie devrait augmenter d'environ 50% au cours des 25 prochaines années. Les combustibles fossiles tels que le gaz naturel, le charbon et le pétrole représentent plus de 80% de la consommation mondiale d'énergie. Ces carburants produisent des gaz à effet de serre lors du leur combustion. De plus, l'énergie produite à partir de ces sources devient chère. La recherche d'alternatives durables est également motivée par la reconnaissance croissante de la demande d'énergie de l'humanité qui entraine déjà des changements climatiques qui auront de graves conséquences à long terme pour la planète. Par exemple, les émissions de gaz à effet de serre (GES) provenant des navires pourraient augmenter jusqu'à 250% d'ici 2050 par rapport à leur niveau de 2012. Les gaz à effet de serre les plus répandus sont le méthane et le dioxyde de carbone, ces gaz emprisonnent la chaleur dans l'atmosphère terrestre en absorbant le rayonnement infrarouge, ce qui contribue au réchauffement climatique. De plus, les émissions de polluants comme les oxydes d'azote et les oxydes de soufre, communs à de nombreuses sources de combustibles fossiles, ont des effets néfastes sur l'environnement et peuvent entrainer des problèmes tels que les pluies acides et le smog. Le fait que les ressources pétrolières devraient s'épuiser dans un délai relativement court, l'augmentation correspondante des prix des produits pétroliers, et l'utilisation des ressources de combustibles fossiles à des fins politiques affectera le développement social et économique dans le monde. Les centrales nucléaires posent également des problèmes liés au traitement du combustible et au déversement combustible irradié.

Ce qu'il faut pour lutter contre ces problèmes, c'est une véritable énergie renouvelable, c'est-à-dire des technologies basées sur une véritable énergie inépuisable. Ceux disponibles sur terre sont l'énergie géothermique, l'énergie de l'interaction de la terre et de la lune (forces de marée), et l'énergie solaire. Ces dernières peuvent être subdivisés en hydroélectricité, énergie éolienne, biomasse/ biocarburant et centrales thermiques photovoltaïques/ solaires/ systèmes des chauffages solaires (toutes ces formes d'énergie peuvent éventuellement être retracées jusqu'à la création par le soleil, c'est-à-dire l'énergie solaire).

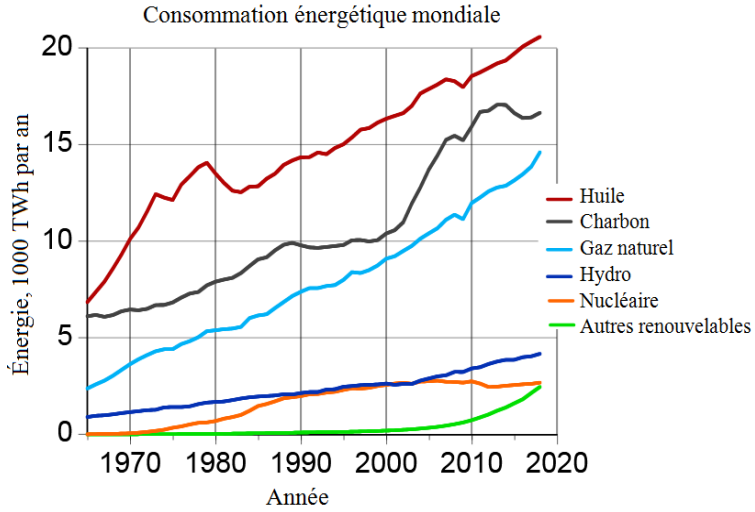


Figure I.3 Consommation mondiale d'énergie par carburant jusqu'en 2020.

Sur la base de l'examen statistique 2019 de l'énergie mondiale, les quantités sont mesurées en équivalence énergétique. Les « autres renouvellements » comprennent un certain nombre de types d'énergies renouvelables, notamment l'éolien, le solaire, la géothermie et la sciure de bois brulée pour fournir de l'électricité. Les biocarburants tels que l'éthanol sont inclus dans « pétrole ».

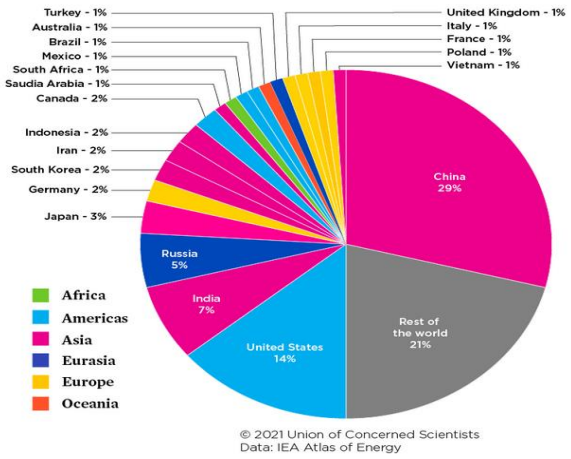


Figure I.4 Emissions de dioxyde de carbone par région.

La figure I.4 représente les pays du monde qui émettent des quantités très différentes de gaz piégeant la chaleur dans l'atmosphère. Ces données compilées par l'agence internationale de l'énergie, qui estime les émissions de dioxyde de carbone (CO_2) provenant de la combustion du charbon, du gaz naturel, du pétrole et d'autres combustibles, y compris les déchets industriels et les déchets municipaux non renouvelables.

I.2 L'énergie solaire :

Les tendances actuelles suggèrent que l'énergie solaire jouera un rôle vital dans le futur de la production d'énergie. En effet, l'énergie solaire à elle seule a la capacité de répondre à tous

les besoins énergétiques dans un avenir prévisible. Le soleil dépose 120 000 TW de rayonnement électromagnétique à la surface de la terre, dépassant de loin les besoins humains même dans les scénarios de demande d'énergie les plus agressifs. Couvrir seulement 0.16 % des terres sur terre avec des systèmes de conversion solaire efficaces à 10% fournirait 20 TW d'électricité, qui représente près du double du taux de consommation actuel de l'énergie fossile (qui est équivalent de 20 000 usines de fission nucléaire de 1-GWe) [1-2]. Ces comparaisons illustrent l'ampleur incroyable de la ressource solaire, fournissant un flux d'énergie beaucoup plus puissant que la technologie humaine actuelle ne peut atteindre.

Une source d'énergie solaire fournit des produits sans pollution, autonomes, fiables, fonctionnement silencieux, à long terme, sans entretien et tout au long de l'année, à un cout modéré. Malgré tous ces avantages des cellules solaires et près de 55 ans après leur invention, ce dispositif ne génère que 0.04 % de l'électricité du réseau mondial, principalement en raison du cout élevé des cellules solaires, ce qui en fait hors de portée du consommateur commun. D'après l'analyse statistique de la consommation mondiale d'énergie en 2007, 30% de l'énergie électrique est produite à partir du charbon, 16% du gaz naturel, 15 % des générateurs d'eau, 9% de pétrole, 4% des réacteurs nucléaires, et seulement 1% des cellules solaires [3].

Les pays occidentaux tels que les Etats-Unis, l'Allemagne, le Japon, le Brésil, l'Italie, l'Espagne, et de nombreux autres pays européens se tournent vers la production d'énergie électrique à partir de cellules solaires, en raison des investissements élevés en capital des rayonnements et des émissions de dioxyde de carbone au charbon. Centrales électriques, à base nucléaire, à base de gaz et à base de pétrole.

I.3 Cellule solaire photovoltaïque :

a-Historique :

L'effet photovoltaïque, qui signifie la capacité d'un matériau à convertir l'énergie contenue dans le rayonnement solaire en une énergie électrique, ce phénomène a été découvert en 1839 par le physicien Alexandre Edmond Becquerel [4]. Il observa qu'une différence de potentiel apparaissait entre deux électrodes plongées dans un électrolyte liquide lorsque le dispositif est sous éclairement. Le premier dispositif photovoltaïque a vu le jour en 1883 avec l'apparition de la première cellule solaire à base de sélénium, développée par Adam et Day. Ce phénomène n'a été assimilé qu'en 1905 quand Planck et Einstein [5] ont présenté la définition du photon et l'effet photovoltaïque. Il a fallu attendre 1954 pour que D. M. Chapin, C.S. Fuller, et G. L. Pearson annoncent la mise au point de la première cellule au silicium dont le rendement a atteint 6% [6], marquant ainsi véritablement la naissance de l'électricité photovoltaïque. Les

premières applications ont eu lieu dès 1958 avec l'équipement de satellites spatiaux avec la mise au point d'une cellule avec un rendement de 9%. Mais il faut attendre les années 70 pour que les gouvernements et les industries investissent dans la technologie photovoltaïque afin d'accentuer les efforts de réduction des couts de production pour permettre les applications terrestres.

b-Description :

L'énergie solaire apporte une solution alternative aux énergies conventionnelles. Elle est considérée comme étant une énergie à faible cout, propre et respectueuse de l'environnement. Une cellule solaire est un dispositif photovoltaïque qui permet à convertir l'énergie solaire (la lumière du soleil) en une énergie électrique, pour la fournir dans une charge adaptée de manière efficace [7]. La paire électron-trou photo-générée dans la couche de l'absorbeur est séparée par le gradient du champ électrique crée par la jonction PN avant qu'elle ne se recombine. Il est important que les semi-conducteurs choisis dans l'application photovoltaïques possèdent des propriétés électriques adéquates telles qu'une mobilité élevée, une longueur de diffusion importante et un coefficient d'absorption très élevé. La figure I.5 présente le mouvement des porteurs de charges libres dans une cellule solaire à base d'une simple jonction PN.

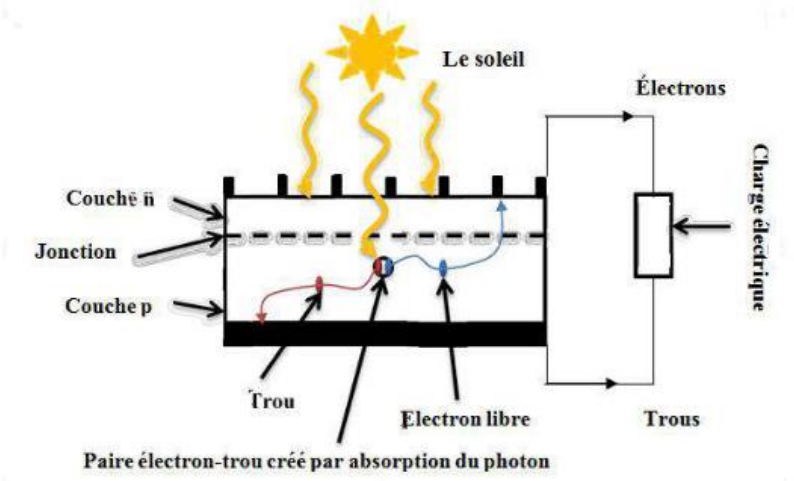


Figure I. 5 : mouvement des porteurs de charges libres dans une cellule solaire à base d'une simple jonction PN.

I.4 Différentes technologies des cellules solaires photovoltaïques :

Les cellules solaires photovoltaïques commerciales peuvent être divisées en deux grandes catégories : les cellules solaires à base de wafer en silicium cristallin (c-Si) et les cellules

solaires en couches minces. Actuellement, une représentation du marché mondial annuel est de (85-90)% pour la première et de (10-15)% pour la deuxième [8].

En outre, il existe une gamme de technologies actuellement émergentes, y compris les concepts de couches minces avancés, les concentrateurs PV, et les cellules solaires organiques et photo-électrochimiques. A long terme, de nouveaux concepts innovants sont envisagés, ceux-ci sont espéraient obtenir une augmentation significative des performances, et une réduction des couts par la mise en œuvre des nano-géométries, des effets plasmoniques et « up ou down » conversion, etc. [8]. La figure I.6 donne un aperçu sur les différentes technologies photovoltaïques et les concepts en cours de développement [9].

Pour donner un guide de l'évolution chronologique et topique de la R & D (recherche et développement) du PV, de nouveaux concepts ont été regroupés en fonction des développements technologiques par Geen en trois générations [10].

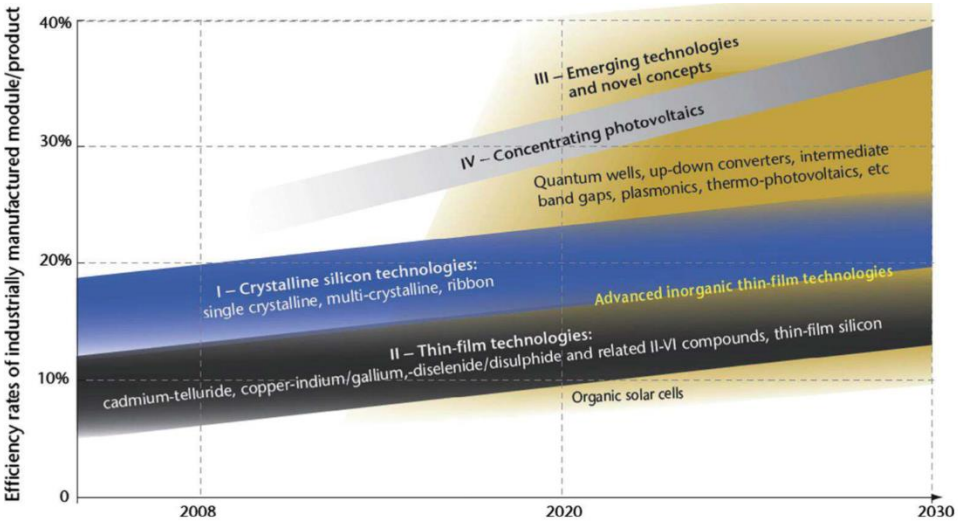


Figure I. 6 : Statut et perspectives de la technologie photovoltaïque [9].

a-Première génération PV :

Les cellules de première génération sont basées sur une seule jonction p-n et utilisent généralement le silicium sous forme cristalline comme matériau semi-conducteur. L'utilisation du silicium pour la fabrication de modules photovoltaïques se justifie par l'excellente connaissance physique de ce matériau surtout en micro-électronique, la maitrise parfaite de sa métallurgie, sa non-toxicité, sa stabilité chimique dans le temps et son abondance sur la croute terrestre [11].

b- Deuxième génération PV :

Les cellules en couches minces constituent une deuxième génération de cellules PVs véritablement prometteuses pour baisser les couts. On ne dépose que la quantité de matériau photosensible « efficace » pour absorber l'essentiel du rayonnement solaire (quelques micromètres d'épaisseur suffisent) et elles peuvent utiliser des substrats de faible cout tels que le verre ou flexible : leur fabrication est donc moins couteuse et permet de plus une mise en série directe des cellules sur le substrat [12]. Il est prévu que les technologies de couches minces (TF : Thin Films) devraient montrer plus de réduction des couts de production par unité de surface que celles à base du c-Si, et bénéficier de l'économie d'échelle obtenues avec des outils industriels de grande surface développée par les technologies d'affichage à écran plat [8]. Les célèbres matériaux absorbeurs de cette génération sont : le silicium amorphe hydrogéné (a-Si :H), le Silicium microcristallin hydrogéné (µc-Si :H), le Tellurure de Cadmium (CdTe), et le diséléniure de Cuivre, d'Indium et Gallium (CIGS). Le problème des cellules de deuxième génération est le faible rendement par rapport à la première génération, et la toxicité de certains éléments (comme le Cadmium Cd pour le CdTe et le CdS), et la rareté des autres (comme l'Indium In pour CIGS). Cependant, cette seconde génération a beaucoup d'avantages pour les marchés de niche comme les applications en modules flexibles, avec de faibles illuminations ou avec des températures élevées.

c- Troisième génération PV :

Afin de concurrencer avec le c-Si en termes de cout ajouté par watt, de nouveaux concepts et des techniques de fabrication peuvent être développées et ajoutées aux technologies de deuxième génération. Ces concepts sont souvent résumés comme étant les technologies de la troisième génération.

Comme il a été prédit par Green, la troisième génération PV est envisagée de montrer un rendement plus élevé et/ou appliquer des substrats ou des méthodes de dépôt à faible cout pour dépasser les limites des dispositifs à mono-jonction. Cela peut conduire à des dispositifs de ultra-haut rendement présentant des couts de production similaire comparativement à la première ou deuxième génération PV [11]. La troisième génération PV inclut de nouvelles approches conceptuelles telles que [8] :

(i) Absorption par des multi-niveaux d'énergie basés sur des matériaux inorganiques (comme a-Si, les semi-conducteurs III-V, les couches minces ou les nanostructures) et des matériaux organiques ;

(ii) Les cellules de niveau intermédiaire comme il est suggéré pour les III-V, II-VI, et les systèmes chalcopyrite ;

(iii) Multiple porteur d'excitation dans les puits quantiques ;

(iv) Modulation du spectre par up ou down conversion ;

(v) Thermophotovoltaiques ou thermophotoniques ;

(vi) Cellules de porteurs chauds qui collectent les porteurs photogénérés avant qu'ils aient une chance de se thermaliser.

Mais aussi le PV en s'appuyant sur la concentration optique, le dépôt des systèmes de matériaux fixés sur de nouveaux substrats, ou l'utilisation des techniques de fabrication alternatives sont fréquemment représenté à la troisième ou à la prochaine génération photovoltaïque. Dans ce contexte, des concepts de dispositifs déjà pré-commercial ou commercialement réalisés tels que les cellules solaires photoéléctrochimiques à colorants dites aussi de Gräetzel ou (dye-sensitized DSSC) ou les cellules solaires photovoltaïques organiques à base de polymères (OPV) y compris les hybrides organiques-inorganique, sont encore fortement en dépendance avec la R & D, face à plusieurs défis [8].

La figure I.7 montre l'évolution des rendements record des principales filières PV actuelles. On s'aperçoit immédiatement de la multitude de filières de cellules PV affichant en 2016 des rendements allant de plus de 10.6 % (11.2% dans [13]) pour les cellules organiques à 46% pour les cellules à multijonctions [13].

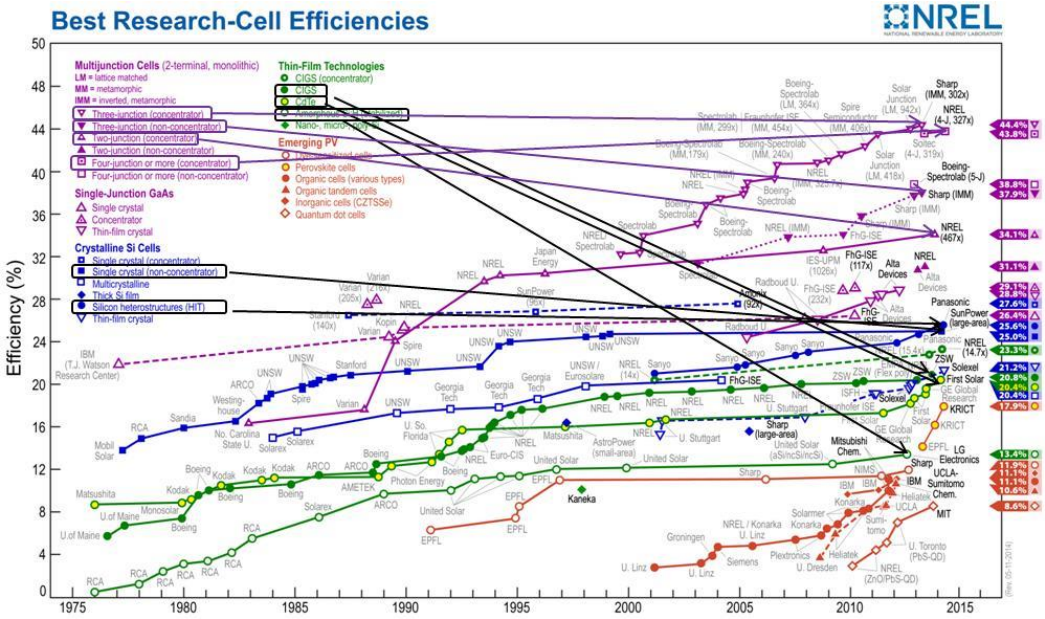


Figure. I.7 : Evolution de rendement record de cellules photovoltaïques obtenues en différents laboratoires. [14]

On pourra constater que le record de rendement de conversion des cellules Silicium monocristallin sans concentration fut obtenu en 1989 par M. Green de l'UNSW (Australie) avec

une valeur de 25 % pour une structure nécessitant une technologie de type micro-électronique appelée PERL (Passivated Emitter Rear Locally diffused structure) et celle en Silicium multicristallin est à 21.3% [14]. Du coté des couches minces, les cellules réalisées à partir de Silicium amorphe hydrogéné ont des rendements de l'ordre de 13.6 % [13], tandis que les technologies CIGS et CdTe ont des valeurs de rendement de 22.3% et 22.1 %, respectivement [13]. On pourra aussi distinguer les cellules photovoltaïques à jonctions multiples, conçues à l'origine pour les applications spatiales mais qui pourraient faire leur apparition au sol dans les prochaines années si leur prix de fabrication diminue.

I.5 Avantages et inconvénients de l'énergie photovoltaïques :

a- Les avantages [15, 16] **:** Nous pouvons citer quelques avantages de l'énergie photovoltaïque :

- La source de carburant est vaste, largement accessible et essentiellement infinie ;
- Pas d'émission, la combustion ou les déchets radioactifs ne contribuent pas sensiblement au changement climatique mondial ou de la pollution de l'air et d'eau ;
- Faible cout de fonctionnement vu les entretiens réduits, et pas de nécessité d'utiliser du transport, ni de personnel hautement spécialisé ;
- Pas d'usure, théoriquement éternelle ;
- Fonctionnement à température ambiante (pas de problème de corrosion ou de sécurité haute température) ;
- Haute fiabilité des modules solaires (les garanties des fabricants dépassent 30 ans) ;
- Production annuelle prédictible ;
- Le caractère modulaire des panneaux photovoltaïques permet un montage simple et adaptable à des besoins énergétiques divers. Ces systèmes peuvent être appliqué à des puissances allant du milliwatt au mégawatt ;
- Peut être intégré dans de nouveaux ou existants structures de construction ;
- Peut être installé très rapidement à presque tous les points d'utilisation.

b- Les inconvénients : Comme nous pouvons citer quelques inconvénients de l'énergie photovoltaïque :

- La source de carburant est diffusée (la lumière du soleil a une énergie relativement de faible densité) ;
- Le rendement réel de conversion d'un module est faible ;
- Le cout initial d'installation est élevé ;
- Le rendement horaire ou journalier imprédictible ;
- Manque de stockage d'énergie économiquement efficace ;

- L'occupation de l'espace pour les installations de grandes dimensions.

I.6 CZTS Un nouvel absorbeur pour la réalisation des cellules photovoltaïques en couches minces :

I.6.1. Histoire et besoins de recherche :

Les couches minces CZTS présentent une conductivité de type p, une énergie de gap 1.44-1.51 eV et absorption optique élevée atteint 10^4 cm^{-1}, la première preuve de l'effet PV dans les hétérojonctions CZTS a été signalée par Ito et Nakasawaen 1988 [17], utilisant un film mince Cu_2ZnSnS_4 déposé par pulvérisation cathodique par faisceau d'atomes. Après, de nombreux travaux ont été consacrés au développement de ce matériau en tant que couche absorbante et les recherches approfondies ont conduit à une amélioration rapide et continue des performances des cellules solaires CZTS. Un rendement de 6.7 % a été reporté en 2008 par le groupe japonais dirigé par Katagiri [18], en utilisant un film mince Cu_2ZnSnS_4 déposé par technique de co-pulvérisation. Une amélioration rapide a ensuite été démontrée : en 2011, le groupe IBM [20] a signalé une cellule solaire d'un rendement de 8.4 % obtenue à parti de CZTS co-évaporé, des sous-modules CZTS à base de dépôt sous vide (environ 5 x 5 cm^2) avec un rendement augmentant de 6.2 [21] à 8.6% [21] ont été rapportés par « Solar Frontier » entre 2011 et 2012 et un rendement de 9.2 % a été atteinte [22]. Puis à 8.6 % et 10.8 % en 2014 et 2015 respectivement [23, 24]. Le record mondial actuel du rendement des cellules solaires à couches minces à base de CZTS est de 11%, ce qui été rapporté par Rajun Sun et al. en 2018 [25]. L'évolution de l'efficacité de conversion de puissance des cellules solaires à base de CZTS est résumée dans la figure I.8. Selon la figure I.9, de nombreuses publications ont été publiées au cours des années dans le but d'améliorer l'efficacité des cellules solaires CZTS.

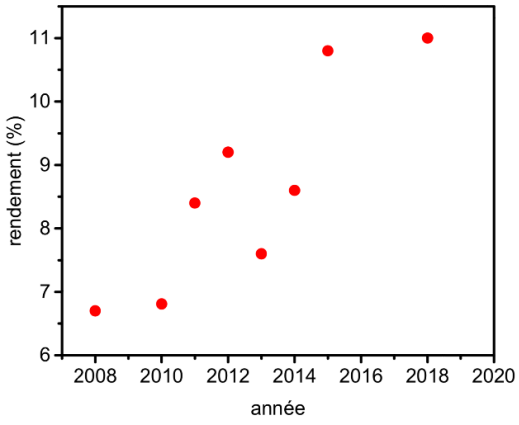


Figure I.8 Evolution de l'efficacité de conversion des cellules solaires à couches minces utilisant le CZTS comme une couche absorbante [26].

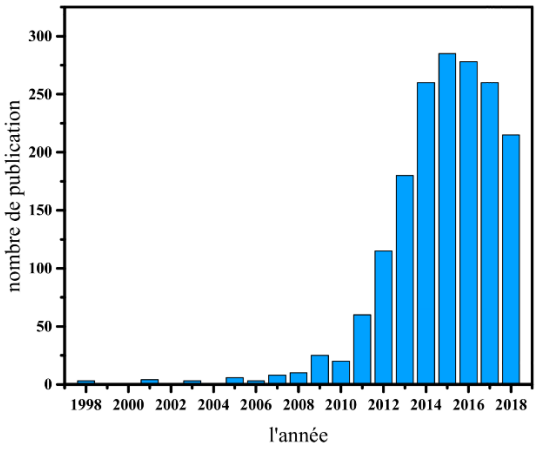


Figure I.9 Evolution du nombre de publications par an pour le CZTS jusqu'en septembre 2018 [26].

I.6.2. Pourquoi les Kesterites ?

Les kesterites sont des matériaux très prometteurs, étant composés d'éléments peu couteux, largement disponibles et non toxiques (bien que du sélénium soit parfois ajouté à l'alliage) et présentant des propriétés souhaitables pour les applications photovoltaïques en couches minces. Il est nécessaire de développer des matériaux alternatifs absorbant la lumière qui contiennent des constituants riches en terre. La figure I.10 illustre l'abondance des éléments dans la nature.

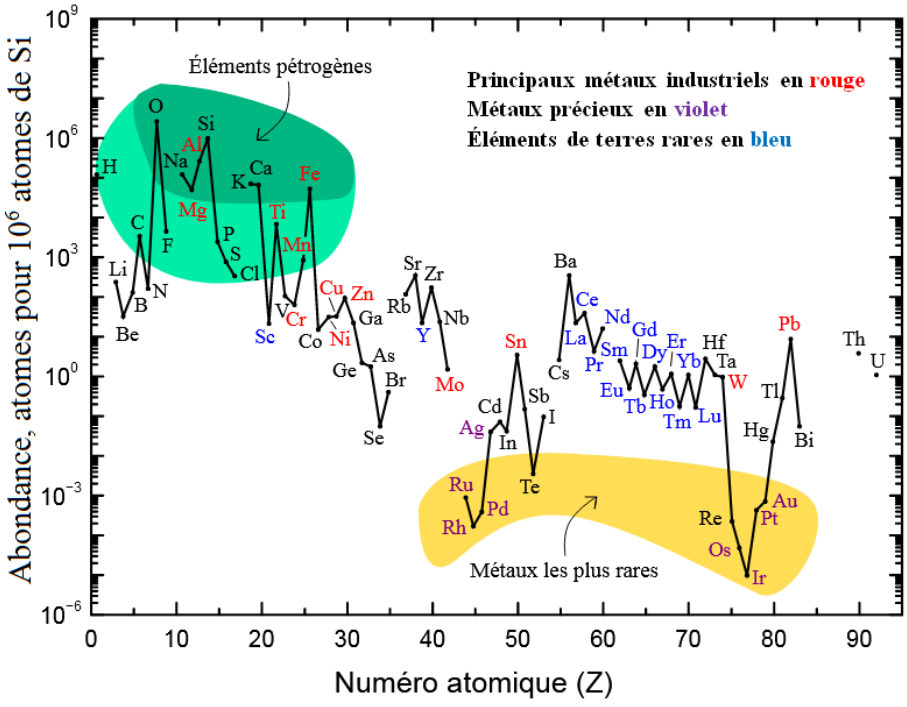


Figure I.10 : Abondance des éléments chimiques dans la croûte terrestre [27]

I.7 Propriétés du CuZnSnS4 :

1. Propriétés structurales :

Le matériau CZTS cristallise principalement dans une structure appelée Kesterite (groupe d'espace I-4). Cette structure est dérivée de la structure chalcopyrite dans laquelle cristallise le matériau CIS. Ces deux structures sont présentées à la figure I.11. Dans la structure kesterite, deux atomes d'Indium sont remplacés par un atome de Zinc et un atome d'étain. Les atomes de cuivre occupent toujours les mêmes positions. Le CZTS peut cristalliser dans une autre structure très proche, la stannite (groupe d'espace I-42m) où une partie des atomes de cuivre et de zinc est inversée. Ces deux structures ne sont pas différenciables par diffraction des rayons X. Néanmoins, des calculs théoriques DFT ont montré que la phase kesterite est plus stable que la phase stannite. Schorr et al. ont par la suite confirmé expérimentalement par diffraction de neutron que la structure kesterite est plus stable [28]. De plus, un désordre partiel des atomes de zinc et de cuivre dans le plan (001) pour z= 1/4 et a=3/4 a aussi été démontré. Cette phase est appelée kesterite désordonnée. Scragg et al. ont montré que la température de transition ordre désordre de la kesterite est proche de 260 °C [29].

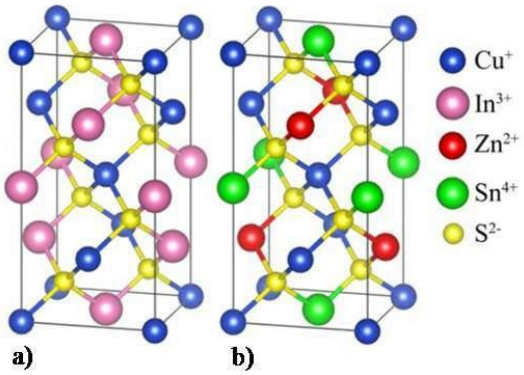


Figure **I. 11** – schéma des structures cristallines a) chalcopyrite du composé CIS et b) këwhile du composé CZTS.

2. Propriétés électriques :

Les principales caractéristiques électriques des matériaux semi-conducteurs résultent des déplacements des porteurs de charge sous l'effet d'un champ électrique, ou magnétique (conductivité électrique, effet Hall, photoconductivité, ⋯). Pourtant, ces déplacements sont gouvernés par les collisions de porteurs de charge avec les ions, les impuretés ou les défauts du réseau cristallin [30, 31].

La plupart des valeurs rapportées de la résistivité de CZTS varies de ~10^{-31} à 10^{-1} cm.Ω. Mais il y a aussi des valeurs de résistivité plus élevées que 10^{4} cm.Ω ont été également rapportés [32].

On a rapporté que la concentration des porteurs de charge varie entre 10^{16} cm^{-3} à 10^{21} cm^{-3}. Les résultats de mesure de l'effet de Hall ont prouvé que la mobilité dans les couches de CZTS a changé simplement de 0.1 $cm^2.V^{-1}.s^{-1}$ à 30 $cm^2.V^{-1}.s^{-1}$, alors que la plupart des valeurs éditées étaient dans la gamme de 1 à 10 $cm^2.V^{-1}.s^{-1}$. [33].

Composé	Densité de porteur (cm^3)	Mobilité (cm^2/Vs)	Résistivité (Ω.cm)	Méthodes	Références
CZTS	8.2×10^{18}	6.3	0.16	Pulvérisation cathodique	[34]
CZTS	8.0×10^{18}	6.0	0.13	Sulfuration	[35]

Tableau. I.1. Les propriétés électriques des composés CZTS.

3. Propriétés optiques :

Le Cu_2ZnSnS_4 dans sa phase Kesterite présente un gap de 1.5 eV et un coefficient d'absorption supérieur à $10^4 cm^{-1}$. Expérimentalement, on montre cependant que l'énergie du gap du matériau CZTS n'a pas une valeur précise fixe, mais dépend plutôt de la méthode d'élaboration et surtout de la pureté du composé final [36].

Le principe du processus d'absorption dans les semi-conducteurs dépend de l'énergie des photons incidents et de la structure de bande du composé [37]. Un semi-conducteur pure ne peut absorber un photon d'énergie hυ et exciter un électron d'énergie E_1 de la bande de valence vers la bande de conduction que s'il existe un niveau d'énergie E_2 tel que :

$$E_2 - E_1 = h\upsilon \quad \text{(I.1)}$$

L'énergie minimale du photon apte à réaliser cette transition est le seuil d'absorption optique. Cependant, pour un semi-conducteur, on peut observer des transitions pour des énergies inférieures lorsqu'il existe des états localisés dans la bande interdite. Les électrons qui peuvent participer aux processus d'absorption sont :

- Les électrons fortement liés au réseau cristallin (électron des couches profondes).
- Les électrons de valence.
- Les porteurs de charge libres (électrons ou trous).
- Les électrons liés à des impuretés ou à des défauts du cristal [38].

L'interaction avec les électrons des couches profondes correspond à des énergies élevées. Par contre les trois autres mettent en jeu des valeurs plus faibles et concernent des longueurs d'ondes allant de l'ultraviolet à l'infrarouge [38]. Les films du CZTS ont une transparence

optique faible. Plusieurs auteurs ont fait des études sur les propriétés optiques des films minces [37].

L'allure de spectre d'absorption est une caractéristique optique d'un matériau et évolue avec la composition, les défauts et son état de cristallinité. La probabilité d'absorption du photon détermine le coefficient d'absorption optique (hυ). L'énergie du gap est déterminée par plusieurs techniques de caractérisation, à savoir les spectres de transmission et de réflexion, l'électro réflectance et la photoluminescence, l'ensemble de ces techniques a montré que les transitions entre les bandes d'énergie peuvent être décrites par la relation suivante :

$$(\alpha h\upsilon)=A\,(h\upsilon-Eg)^{n} \quad (I.2)$$

Où hυ est l'énergie du rayonnement incidente, A est une constante et n=1/2, 3/2 ou 2 selon la nature de transition optique : transition directe permise, transition directe interdite et transition indirecte interdite permise respectivement [39]. Puis, la valeur de Eg peut être déterminée en extrapolant la ligne droite de la Eg est estimée par l'intersection avec l'axe d'énergie ($(\alpha h\upsilon)^2$ =0) (voir la figure I.5) [39, 40].

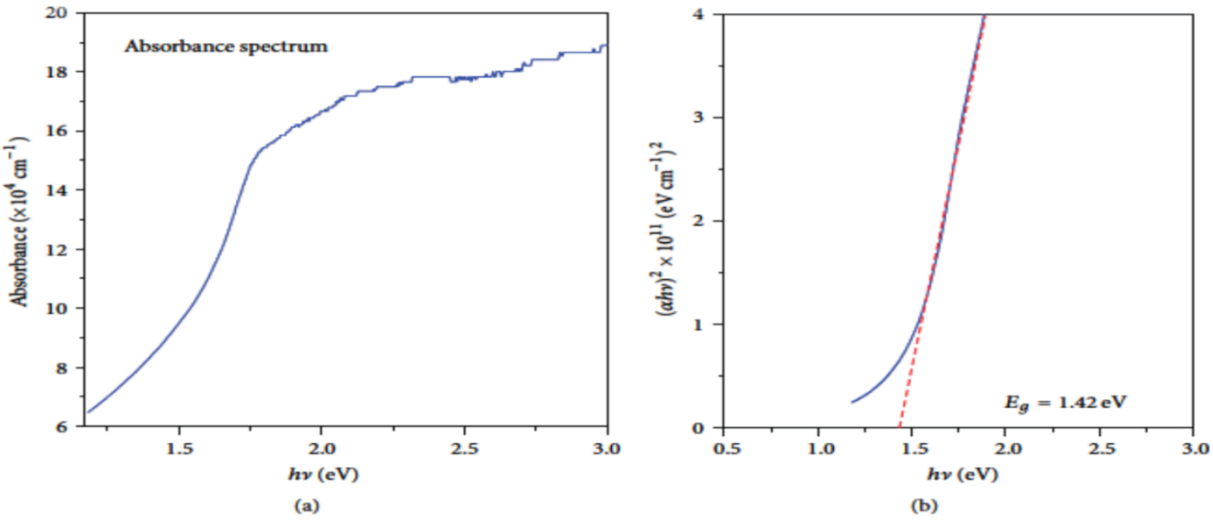


Figure. I.12(a) Le coefficient d'absorption optique α en fonction de l'énergie ħυ des photons incidents pour le CZTS ; (b) valeur typique d'énergie de gap [40].

Les couches minces de CZTS ont des bonnes propriétés optiques, mais elles sont toujours gouvernées par les conditions de préparation. Les principaux paramètres influents sur la valeur du gap dans les structures kesterite sont :

- La température.
- L'épaisseur de la couche.
- La composition de la couche [37-40].

1- Influence de la température :

Plusieurs considérations expérimentales ont été reportées sur la variation de l'énergie de gap de CZTS avec la température. Les mesures faites dans différents domaines de température montrent que dans tous les cas le gap diminue linéairement avec l'augmentation de la température [39].

2- Influence de la composition :

Pour toute application en optique, les couches minces doivent être les plus homogènes possibles surtout en composition car elle influe directement sur leurs propriétés optiques. Les études effectuées sur le CZTS par Kunihiko Tanaka et al. [38], révèlent que les échantillons pauvres en cuivre ont des énergies de gap calculées de l'ordre de 1.62 eV pour Cu/ (Zn+Sn) de 0.805 et Zn/Sn de 1.15. Les auteurs ont constaté aussi que l'augmentation de la concentration des défauts due à la variation de la composition chimique produit une diminution du gap optique [41].

3- Influence de l'épaisseur :

D'après la littérature, quelques travaux font état d'une variation du gap optique en fonction de l'épaisseur des couches minces de CZTS. Les mesures de l'énergie du gap de CZTS faites pour différentes épaisseurs montrent une diminution du gap lorsque l'épaisseur augmente [42]. A. V. Mohalkar et al, reportent des résultats qui montrent des valeurs élevées de l'énergie de gap pour des films très minces. Cette observation est probablement due à l'inhomogénéité et la déviation par rapport à la stœchiométrie durant la formation des couches, quand l'épaisseur augmente, on observe des états de queue de bande, ce qui cause la diminution du gap [39, 43].

I.8 Avantages et inconvénients des entités photovoltaïques à base de CZTS :

1. Les avantages de CZTS :

- Un gap de 1.5 eV [43].
- L'indice de réfraction est de 2.07 [44].
- Le coefficient d'absorption et de la photoconductivité est de l'ordre de $10^4 cm^{-1}$[45].
- Des éléments constituants de CZTS sont abondants et donc à faible cout et non-toxiques [46].
- Une efficacité de conversion énergétique est de 6.77 % [47].

2. L'inconvénient majeur :

- Seul le faible rendement des cellules CZTS pose actuellement le problème.

Technique d'élaboration des couches minces de CZTS :

Pour rappel, une cellule solaire est industrialisée et commercialisée si son rendement global dépasse les 10%, le CZTS pourrait déjà être employé à grande échelle, car en effet, le record d'efficacité actuellement de 12.6% montre que ce matériau a le potentiel d'être intégré dans diverses applications. Ce record est détenu par Solar Frontier (Japon), pour du CZTS obtenu par méthode Sol-Gel [56]. Le CZTS est connu depuis quelques années déjà, et a été synthétisé par de nombreuses méthodes. Nous distinguons deux grandes familles de procédés de fabrication : les méthodes de synthèse comprenant deux étapes, et celles en une étape.

Les méthodes de synthèse les plus couramment utilisées comportent deux étapes : le dépôt de précurseurs métalliques ou de composés sulfurisés, suivi par un traitement thermique en atmosphère sulfurisée (S ou H_2S) [48]. La première étape peut se réaliser par l'intermédiaire de différents procédés : l'électrodéposition, l'ablation laser (procédé PLD), par pulvérisation magnétron, ou par évaporation, la stœchiométrie du film est définie par la quantité de métal déposé sur le substrat. Ensuite, le matériau est recuit dans un four à haute température (≥ 400 °C) en présence de soufre solide qui se vaporise ou en présence d'H_2S [48].

I.9 Les techniques de dépôt des couches minces de CZTS :

Pratiquement, il y a deux grandes méthodes de dépôt de films minces sous vide : les méthodes physiques et les méthodes chimiques, on différencie les dépôts chimiques en phase vapeur (CVD) des dépôts physiques en phase vapeur (PVD) par le moyen utilisé pour produire la vapeur ; CVD : elle résulte d'une réaction chimique ou de la décomposition d'une molécule ; PVD : elle est produite par un phénomène purement physique (évaporation thermique, pulvérisation, …). La classification de méthodes est présentée sur le schéma de la figure I.13 [49].

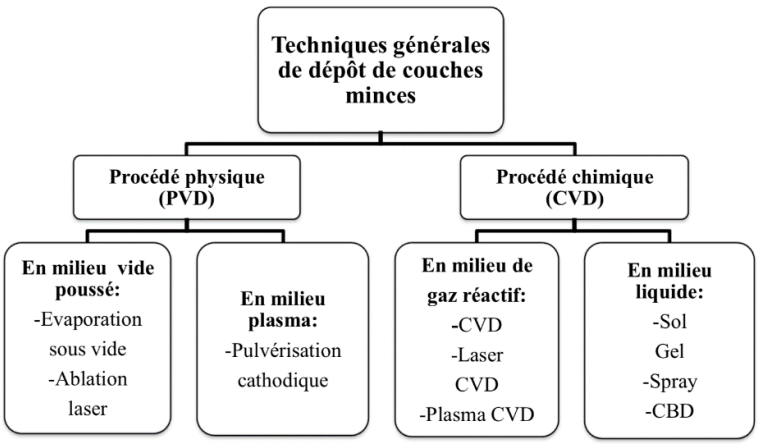


Figure. I.13 Différentes techniques de dépôt des couches minces de CZTS sous vide [50].

Les cellules CZTS peuvent être fabriquer sous vide en utilisant la pulvérisation catholique, la co-évaporation ou le dépôt laser pulsé (PLD pour Puled Laser Deposition, aussi appelé ablation laser pulsé) [50]. La technique sous vide d'évaporation a permis d'avoir un rendement de conversion record de 8.4 % [51].

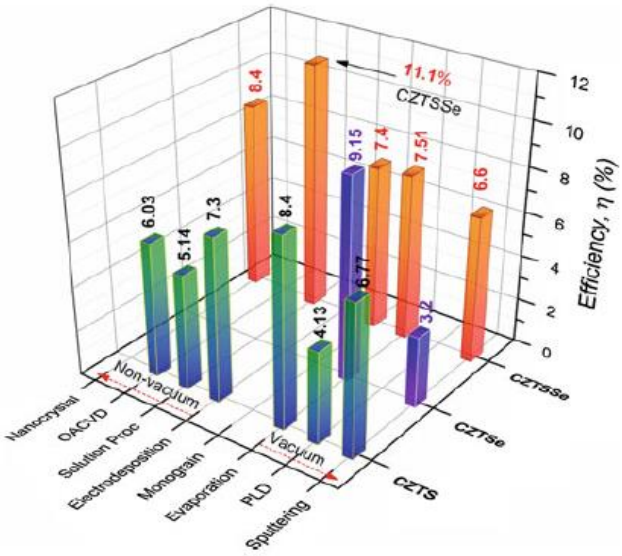


Figure. I. 14 Le meilleur rendement photovoltaïque accomplir par différentes techniques de dépôt pour CZTS, CZTSe [51].

Références :

[1] "Is It Time to Shoot for the sun" Published by AAAS SCIENCE VOL 309, 2005.

[2] Richard Eisenberg, and Daniel G. Nocera, Preface: Overview of the Forum on Solar and Renewable Energy, Inorg. Chem, 44, 6799-6801. 2005.

[3] A.R. Jha, Ph.D, Solar Cell Technology and Applications, International Standard Book Number-13: 978-1-4200-8178-7. 2009.

[4] Davidson, Michael W. "Pioneers in Optics: Alexandre Edmond Becquerel and William Henry Bragg." *Microscopy Today* 19.4: 42-44. 2011.

[5] Joachain, Charles Jean. "L'effet photo-électrique: d'Einstein à la physique multiphotonique." *Bulletins de l'Académie Royale de Belgique* 16.7: 243-268. 2005.

[6] P. Rappaport, "The photovoltaic effect and its utilization," Sol. Energy, vol. 3, no. 4, pp. 8–18, 1959.

[7] H. J. Hovel, "Semiconductors and semimetals. Volume 11. Solar cells," 1975.

[8] S. Abermann; Non-vacuum processed next generation thin film photovoltaics: Towards marketable efficiency and production of CZTS based solar cells ; Solar Energy, 94, 37–70. 2013.

[9] International Energy Agency (IEA), Technology Roadmap: Solar photovoltaic energy 2010.

[10] M. A. Green; Third-Generation Photovoltaics: Advanced Solar Energy Conversion. Springer, Berlin, 2006.

[11] Yannick Veschetti ; Modélisation, caractérisation et réalisation de nouvelles structures photovoltaïques sur substrat de silicium mince ; Thèse de doctorat, L'Université Louis Pasteur, Strasbourg I, 2005.

[12] Alain RICAUD ; Modules photovoltaïques – Filières technologiques ; Dossier Techniques de l'Ingénieur, 2005.

[13] M. A. Green, K. Emery, Y. Hishikawa, W. Warta and E.D. Dunlop; Solar cell efficiency tables (version 48) ; Prog. Photovolt: Res. Appl., 24, 905–913. 2016.

[14] National Renewebale Energy Laboratory (NREL). Site: http://www.nrel.gov

[15] A. Luque and S. Hegedus ; Handbook of Photovoltaic Science and Engineering ; John Wiley & Sons Ltd, The Atrium, Southern Gate, Chichester, West Sussex, PO19 8SQ, United Kingdom, 2011.

[16] A. Luque and S. Hegedus ; Handbook of Photovoltaic Science and Engineering ; John Wiley & Sons Ltd, The Atrium, Southern Gate, Chichester, West Sussex, PO19 8SQ, United Kingdom, 2011.

[17] Kentaro Ito and Tatsuo Nakazawa, Japanese Journal of Applied Physics, 27, pp. 2094-2097,1988.

[18] Hironori Katagiri, Kazuo Jimbo, Satoru Yamada, Tsuyoshi Kamimura, Win ShweMaw,TatsuoFukano, Tadashi Ito, and Tomoyoshi Motohiro, Applied Physics Express 1, 04120.2008.

[19] Byungha Shin, Oki Gunawan, Yu Zhu, Nestor A. Bojarczuk, S. Jay Chey and SupratikGuha,Prog.Photovolt:Res.Appl.2011.

[20] HomareHiroi, Noriyuki Sakai and Hiroki Sugimoto, Conference Paper · 2011.

[21] Takuya Kato, HomareHiroi, Noriyuki Sakai, Satoshi Muraoka, and Hiroki Sugimoto, 27thEuropean Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition, 2012.

[22] Gerardo Larramona, StephaneBourdais, Alain Jacob, Christophe Chone, Takuma Muto, Yan Cuccaro, Bruno Delatouche, Camille Moisan, Daniel Pere, and Gilles Dennler , J. Phys. Chem. Lett. 5, 3763-3767.2014.

[23] Hiroki Sugimoto, HomareHiroi, Noriyuki Sakai, Satoshi Muraoka and Takuya Katou, IEEE,978-1-4673-0066-7/12/$26.00,2011.

[24] Gerardo Larramona , SergiuLevcenko , StéphaneBourdais , Alain Jacob , Christophe Choné , Bruno Delatouche , Camille Moisan , Justus Just , Thomas Unold , and Gilles Dennler,Adv.EnergyMater.5,1501404.2015.

[25] Rujun Sun, Daming Zhuang, Ming Zhao, Qianming Gong, Mike Scarpulla, Yaowei Wei,Guoan Ren, Yixuan Wu, Beyond 11% efficient Cu2ZnSn(Se,S)4 thin film solar cells by cadmium alloying.Solar Energy Materials and Solar Cells 174 494–498.2018.

[26] Richard Eisenberg, and Daniel G. Nocera, Preface: Overview of the Forum on Solar andRenewable Energy, Inorg. Chem, 44, 6799-6801. 2005.

[27] O. Daranfed ; Elaboration et caractérisation de couches absorbantes des cellules solaires en couches minces à base de Cu2ZnSnS4 ; Thèse de Doctorat, Département de physique, Université Mentouri de Constantine 1, 2013.

[28] Joachim Paier, Ryoji Asahi, Akihiro Nagoya, and Georg Kresse. Cu2ZnSnS4 tovoas apotential pholtaic material: A hybrid Hartree-Fock density functional theorystudy. Physical ReviewB,79(11):115126,2009.

[29] Susan Schorr. The crystal structure of kesterite type compounds: A neutron and X-ray diffraction study. Solar Energy Materials and Solar Cells, 95(6):1482–1488, 2011.

[30] Leo Choubrac Jonathan J. S. Scragg. A low-temperature order-disorder transition inCu2ZnSnS4 thin films. Applied Physics Letters, 104 :041911, 2014.

[31] Sandip, Krishna, Mandal, «Earth-Abundant Cu2ZnSn(S, Se) 4 (CZTSSe) Solar Cells», Springer, 2016.

[32] Subba Kodigala, « Thin Film Solar Cells from Earth Abundant Materials Growth andCharacterization of Cu2ZnSn(SSe)4 Thin Films and Their Solar Cells», Université de California State , Northridge, CA, USA,2014.

[33]K.Wan,O.Gunawan, T.Todorov, B.Shin, S.J.Chey, N.A.Bojarzuk, D. Mitzi, S.Guha, pl.Phys.lett, 97,143508, 2010.

[34] Guitouni Samira, « Elaboration et étude de structures à base de couches minces de ZnO et de chalcogénures (CIS, CZTS) pour des applications photovoltaïques », Thèse de doctorat, université de Mentouri- Constantine1, 2017.

[35]Tanaka, Nagatomo, Kawasaki, « Preparation of Cu2ZnSnS4 thin films by hybrid sputtering », J. Phys.Chem, Solids 66, pp, 1978– 1981, 2005.

[36] Nouiri, Bouallem, « Etude de l'effet de la couche mince CdZnS dans la cellule solaire CZTS », Mémoire de master, Université Mohamed Boudiaf, M'sila ,2017.

[37] Ben Abderrazak Ghania, « Etude par simulation numérique de la Cellule solaire à base de CZTS par SCAPS », Mémoire de MASTER, Université Med Khider Biskra, 2014.

[38] guerra walid, « etude de la cellule solaireCZTS par AMPS SOFTWARE », mémoire de master, Universite Mohamed Boudiaf de M'sila, 2015.

[39] DARANFED Ouarda, « Elaboration et caractérisation de couches absorbantes des cellules Solaires en couches minces à base de Cu2ZnSnS4 », thèse de doctorat, Université Mentouri, Constantine, 2013.

[40] Muhunthan, Singh, Thakur, «Interfacial Properties of CZTS Thin Film Solar Cell », Volume, 2014.

[41]Moholkara, Shindea, «Synthesis and characterization of Cu2ZnSnS4 thin films grown by PLD: Solar cells», Journal of Alloys and Compounds 7439–7446, 2011.

[42]Tanaka, Fukui,, «Chemical Composition dependence of morphological and optical properties of Cu2ZnSnS4 thin Films deposited by sol–gel sulfurization and Cu2ZnSnS4 thin film solar cell efficiency», Solar Energy Materials & Solar Cells 95 838, 842, 2011.

[43] Haloui Hafsia, « Contribution à la conception et modélisation d'un capteur solaire hybride photovoltaïque thermique à base de cellules solaires en couches minces.», Thèse de Doctorat, Université d'OUM Elbouaghi.2017.

[44] D. S. Su and S. H. Wei, « Kesterites and Chalcopyrite: A Comparison of Close Cousins», Appl. Phys. Lett. 74, pp. 2483–2485, 1999.

[45]J. Jaffe, Zunger, «Theory of the band-gap anomaly in ABC2 chalcopyrite semiconductors », Phys. Rev., B 29, pp. 1882–1906, 1984.

[46] Ito, Nakazawa, « Electrical and optical properties of stannite-type quaternary Semiconductor thin films ». Jpn. J. Appl. Phys. 27, pp. 2094-2097, 1988.

[47] H. Katagiri, K. Jimbo, S. Yamada, T. Kamimura, W.S. Maw, T.Fukano, T. Ito, T. Motohiro, « Enhanced conversion efficiencies of Cu2ZnSnS4-based thin film solar cells by using preferential etching technique », Appl. Phys. Express 1 041201, pp. 2, 2008.

[48] Gravis David, « Synthèse de Cu2SnZnS4 par pulvérisation magnétron réactive : de la caractérisation du plasma à la conception de cellules solaires » Mémoire de master, université de MONS ,2015.

[49] Benghabrit Siham, «Elaboration et caractérisation de couches minces CdS par bain chimique CBD pour application photovoltaïque», thèse doctorat, Université des Sciences et de la Technologie, Oran, 2015.

[50]Oussidhoum Samira, «Etude comparative des performances des cellules solaires à jonctions simple et multiple », Mémoire de Magister, Université Mouloud Mammeri de Tizi-ouzou ,2015.

[51] B. Shin, O. Gunawan, Y. Zhu, N. A. Bojarczuk, S. J. Chey and S. Guha," Thin film solar cell with 8.4% power conversion efficiency using an earth-abundant Cu2ZnSnS4 absorber", Progress in Photovoltaics: Research and Applications 21, 72-76, 2013.

CHAPITRE II : Cadre théorique

II.1. Introduction :

La physique de la matière condensée et la science des matériaux sont concernées fondamentalement par la compréhension et l'exploitation des propriétés des systèmes d'électrons et de noyaux atomiques interagissant. Ceci est bien connu depuis le développement de la mécanique quantique. Avec ceci vient la reconnaissance qu'au moins presque toutes les propriétés des matériaux peuvent être étudiées par des outils de calcul convenable pour résoudre ce problème particulier de la mécanique quantique. Malheureusement, les électrons et les noyaux qui composent les matériaux constituent un système à plusieurs corps fortement interagissant et ceci rend la résolution de l'équation de Schrödinger extrêmement difficile, et comme l'a déclaré Dirac (en 1929) le progrès dépend du développement des techniques approximatives suffisamment précises. Ainsi le développement de la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) pour décrire un matériau. Il faut savoir ses propriétés (électroniques, structurales, optiques, ...), et cela implique la connaissance des interactions entres les électrons et ions qui le constituent. Mais dans ce cas, la mécanique classique s'avère être insuffisante et il faut faire appel à la mécanique quantique dont la base est la résolution de l'équation de Schrödinger.

II.2. Equation de Schrödinger à un électron :

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

$$H\Psi = E\Psi \qquad (II.1)$$

Le problème général peut être posé sous la forme d'une équation du mouvement de toutes les particules présentes dans le cristal. L'hamiltonien exact du cristal (non relativiste) résulte de la présence des forces électrostatiques d'interaction : Répulsion ou attraction suivant la charge des particules (ions, électrons). L'hamiltonien H d'un système à N électrons et M noyaux représente la somme des différentes contributions énergétiques à l'énergie totale : énergies cinétiques (électrons et noyaux) et énergies potentielles (électrons-noyaux, noyaux-noyaux, électrons-électrons).

L'opérateur Hamiltonien correspondant à cette énergie totale est :

$$H_{Tot}=T_{él}(r)+T_{noy}(R)+V_{él\text{-}él}(r)+V_{noy\text{-}noy}(R)+V_{noy\text{-}él}(r,R) \qquad (II.2)$$

Avec $T_{él}$ et T_{noy} les opérateurs énergie cinétique des électrons et des noyaux, $V_{él\text{-}él}$ et $V_{noy\text{-}noy}$ les potentiels d'interaction entre les électrons et entre les noyaux, $V_{noy\text{-}él}$ le potentielle d'attraction noyaux-électrons.

La solution de l'équation (II.1) avec H_{Tot} conduit à la résolution d'un problème à N corps. A ce stade, l'opérateur hamiltonien dépend de (N + M) particules en interaction, ce qui rend la résolution analytique de l'équation (II.2) est impossible, il faut donc faire des approximations. Dans ce qui suit, nous allons présenter différentes approximations qui vont nous permettre de s'affranchir de cette difficulté.

II.2.1. L'approximation de Born-Oppenheimer :

L'approximation de Born-Oppenheimer [1] a été introduite pour la première fois en 1927, c'est une approximation qui néglige le mouvement des noyaux par rapport à ceux des électrons (approximation adiabatique). Cette idée suppose qu'il y a une grande différence de masse entre les noyaux et les électrons et une différence d'échelle de temps entre les mouvements électroniques et nucléaires. De ce fait, on néglige ainsi l'énergie cinétique T_{noy} des noyaux et l'énergie potentielle noyaux-noyaux $V_{noy\text{-}noy}$ devient une constante qu'on peut choisir comme la nouvelle origine des énergies. Donc (II.2) s'écrit :

$$H_{Tot}=T_{él}+V_{noy\text{-}él}+V_{él\text{-}él} \qquad (II.3)$$

Et Il est possible aussi de découpler le mouvement des noyaux de celui des électrons et d'écrire la fonction d'onde comme le produit de deux fonctions d'onde, l'une nucléaire et l'autre électronique :

$$\Psi(\vec{r},\vec{R}) = \Psi_{nuc}(\vec{R})\Psi_{él}(\vec{r}) \qquad (II.4)$$

Avec:

$\Psi_{nuc}(\vec{R})$:La fonction d'onde nucléaire.

$\Psi_{él}(\vec{r})$: La fonction d'onde électronique.

R et r étant respectivement la position du noyau et de l'électron. La position des noyaux devient alors un paramètre et le problème consiste à résoudre l'équation de Schrödinger électronique dans le champ des noyaux supposés fixes. Ce qui nous a facilité l'équation car l'espace est réduit, on passe d'un espace de N électrons et M noyaux à un espace de N électrons ressentant le potentiel de M noyau.

L'approximation de Born-Oppenheimer n'est valable que lorsque les couplages des mouvements électroniques et nucléaires sont négligeables, c'est-à-dire quand la fonction d'onde$\Psi_{él}$ ne subit pas de variations brusques lorsque les noyaux varient. Elle atteint ses limites lorsque l'on traite par exemple des problèmes de collisions ou bien des problèmes de croisements de surfaces d'énergie potentielle. La solution d'un tel problème ainsi que son éventuelle représentation analytique s'annonce une tâche difficile compte tenu de la mémoire limitée des outils informatiques. Cependant, il est possible de reformuler le problème en employant les théorèmes et les approximations adaptés.

II.2.2. L'approximation de Hartree :

L'approximation de Hartree [2] consiste à trouver les fonctions propres de l'hamiltonien du système sous la forme :

$$\Psi=\psi_1(r_1)\cdot \psi_2(r_2)\cdot \psi_3(r_3) \ldots. \psi_N(r_N) \qquad \text{(II.5)}$$

Cette approximation est basée sur l'hypothèse des électrons libres ce qui revient à ne pas tenir compte du spin. Ceci a deux conséquences importantes :

1-La surestimation de la répulsion coulombienne totale V_{ee} du système électronique.

2-Le principe d'exclusion de Pauli n'est pas respecté.

II.2.3. L'approximation de hartree-Fock :

L'approximation de Hartree-Fock [3] constitue la base de presque toutes les méthodes de chimie quantique, *ab-initio* et semi-empiriques. Elle respecte le principe de Pauli en tenant en compte le spin des électrons dans la résolution de l'équation de Schrödinger. L'énergie moyenne électronique est obtenue par la minimisation de l'opérateur hamiltonien par la méthode variationnelle :

$$< H >= \frac{<\psi|H|\psi>}{<\psi|\psi>} \qquad \text{(II.6)}$$

L'approximation de Hartree-Fock néglige les effets de corrélation entre les électrons. Il existe une méthode plus moderne qui tient compte des effets de corrélation, c'est la théorie de la fonctionnelle de densité.

II.3. La théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) :

Le concept fondamental de la théorie de la fonctionnelle de la densité 'DFT' est que l'énergie d'un système électronique peut être exprimé en fonction de sa densité. C'est en fait une idée ancienne qui date des travaux de Thomas [4] et Fermi [5]. La DFT a été développé en deux temps, en 1964 par Hohenberg et Kohn et en 1965 par Kohn et Sham [6-7].

La théorie de la fonctionnelle de la densité est basé sur le théorème de Hohenberg et Kohn**[6]** qui stipule que l'énergie totale E d'un système d'électrons à spin non polarisés en interaction, dans un potentiel externe, est une fonctionnelle unique de la densité ρ : E=E(ρ).

Ils ont montré aussi que la densité exacte de l'état fondamental est celle qui minimise E(ρ), et que les autres propriétés de l'état fondamental sont aussi fonctionnelle de cette densité :

$E(\rho_0)=\min E(\rho)$.

Malheureusement, le théoréme de Hohenberg-Kohn [6] ne donne pas l'expression de E(ρ),la tache de la DFT est donc de proposer la meilleur fonctionnelle possible, pour cela, Kohn et Sham [7] ont utilisé une méthode variationnelle pour obtenir l'énergie de l'état fondamental. Ils ont écrit l'énergie totale comme suit:

$$E(\rho) = T_s(\rho) + E_{ei}(\rho) + E_H(\rho) + E_{ii}(\rho) + E_{xc}(\rho) \qquad \text{(II-7)}$$

$T_s(\rho)$: l'énergie cinétique d'une particule unique

$E_{ei}(\rho)$: l'énergie d'interaction électron-noyau (de nature Coulombienne)

$E_{ii}(\rho)$: l'énergie d'interaction électron-électron

$E_H(\rho)$: l'énergie de Hartree.

$$E_H(\rho) = \frac{e^2}{2}\int d^3r d^3r' \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} \qquad \text{(II- 8)}$$

$E_{xc}(\rho)$:l'énergie d'échange et de correlation

Le terme d'échange et de corrélation est une fonctionnelle de la densité, la forme analytique de cette fonctionnelle n'est pas connue d'où l'utilisation d'approximations.

II.3.1. L'approximation de la densité locale (LDA) :

L'approximation de la densité locale (Local Density Approximation *LDA*) [8-9] consiste à considérer $E_{xc}(\rho)$ comme une fonctionnelle locale de la densité électronique $\rho(\mathbf{r})$, c'est-à-dire qu'elle dépend de la densité en **r.** L'énergie d'échange et de corrélation s'exprime de la manière suivante :

$$E_{XC}^{LDA}(\rho) = \frac{e^2}{2}\int \rho(r)\varepsilon_{xc}(\rho(r))\, d^3r \qquad \text{(II-9)}$$

$\varepsilon_{xc}(\rho)$: l'énergie d'échange et de corrélation d'un gaz homogène d'électrons.

La LDA suppose que $\varepsilon_{xc}(\rho)$ est purement locale, cette énergie est dévisée en deux contributions : l'énergie d'échange et l'énergie de correlation :

$$\varepsilon_{xc}(\rho)=\varepsilon_x(\rho)+\varepsilon_c(\rho) \qquad \text{(II-10)}$$

La fonctionnelle $\varepsilon_{xc}(\rho)$ est déterminée par des procédures de paramétrage comme celles de Kohn et Sham [8], Wigner [10], Hedin et Lundqvist[11] , Ceperly et Alder [12],Perdew et Zunger [13], et Perdew et Wang [14].

II.3.2. L'approximation du gradient généralisé (GGA) :

L'approximation du gradient généralisé (GGA) [15-16] est apparue à l'origine comme une amélioration de la LDA, et ceci pour rendre compte de certains résultats expérimentaux non expliqués par cette dernière. La GGA utilise la même relation (II-7) mais avec $\varepsilon_{xc}(\rho)$ remplacée par une fonction locale de la densité et de son gradient, $\varepsilon_{xc}(\rho,|\nabla\rho|)$.

$$E_{XC}^{GGA}(\rho) = \frac{e^2}{2}\int \rho(r)\varepsilon_{xc}(\rho,|\nabla\rho|)\ d^3r \qquad \text{(II-11)}$$

$$E_{XC}^{GGA} = E_C^{GGA} + E_X^{GGA} \qquad \text{(II-12)}$$

où $\varepsilon_{xc}(\rho,|\nabla\rho|)$ représente l'énergie d'échange et de corrélation par électron dans un système d'électrons en interaction mutuelle de densité non uniforme.

La fonctionnelle PBE :

En 1996, Pedrew, Burke and Ernzerhof ont proposé une fonctionnelle d'échange et de corrélation nommé PBE, le terme d'échange et de corrélation est donné comme suit :

$$E_C^{GGA} = \int \rho(r)\left[\varepsilon_C^{LDA}(\rho,\xi) + H[\rho,\xi,t]\right]d\boldsymbol{r} \qquad \text{(II-13)}$$

avec

$$H[\rho,\xi,t] = (e^2/a_0)\gamma\phi^3 ln\left\{1+\frac{\beta}{\gamma}t^2\left[\frac{1+At^2}{1+At^2+A^2t^4}\right]\right\} \qquad \text{(II-14)}$$

où, $t = |\nabla\rho(\boldsymbol{r})|/(2\phi k_s\rho)$ et $\phi(\xi) = \left[(1+\xi)^{\frac{2}{3}} + (1-\xi)^{\frac{2}{3}}\right]/2$

$\beta = 0.066725\ et\gamma = 0.031091$, la fonction A a la forme suivante :

$$A = \frac{\beta}{\gamma}\left[e^{-\varepsilon_C^{LDA}[\rho]/(\gamma\phi^3e^2/a_0)} - 1\right]^{-1} \qquad \text{(II-15)}$$

L'énergie de corrélation d'un gaz libre de densité uniforme paramétré par Perdew et Zunger [13] dans un spin polarisé est donnée sous la forme suivante :

$$\varepsilon_C^{LDA} = \begin{cases} -0.048 - 0.0116r_s + 0.0311\, lnr_s + 0.002r_s \ln r_s & r_s \leq 1, \\ -0.1423/(1 + 1.0529\sqrt{r_s} + 0.3334r_s) & r_s > 1. \end{cases} \text{(II-16)}$$

L'énergie d'échange associée à la fonctionnelle GGA, s'exprime sous la forme

$$E_X^{GGA} = -C_x \int F(s(\vec{r}))\rho^{4/3}(\vec{r})d\vec{r} \quad \text{avec} \quad s(\vec{r}) = \frac{|\nabla\rho(\vec{r})|}{(2\rho\, k_F)},\ k_F = (3\pi^2\rho)^{1/3} \text{(II-17)}$$

F(s) est le facteur d'amélioration, la fonction F(s) qui correspond à la fonctionnelle PBE est donnée par :

$$F^{PBE}(s) = 1 + \kappa - \frac{\kappa}{1 + \frac{\mu}{\kappa}s^2} \quad \text{avec } \kappa=0.804 \text{ et } \mu=0.21951.$$

Il y a différentes paramétrisations pour la *GGA*, dont celles de *Perdew et al* (*1991*) [15] , *Perdew (1991)* [16], mais celle de Burke et Ernzerhof (1996) (PBE)[17] et celle de Wu-Cohen (2006) [18] sont plus utilisées.

II.3.3. La méthode de Tran-Blaha du potentiel modifié de Becke- Johnson [TB-mBJ]:

La fonctionnelle de Tran et Blaha [20] notée (mBJ) est une version modifiée de la fonctionnelle de Becke et Johnson [21]. Cette dernière a prouvé rapidement son efficacité par rapport aux modes de calculs le plus souvent utilisés tel que LDA ou PBE (la version du GGA pour les solides). Tran et Blaha proposent dans leur article une version modifiée de la fonctionnelle de Becke et Johnson sous la forme :

$$v_{xc}^{MBj}(r) = cv_{x;\sigma}^{BR}(r) + (3c-2)\frac{1}{\pi}\sqrt{\frac{5}{12}}\sqrt{\frac{2t_\sigma(r)}{\rho_\sigma(r)}} \qquad \text{(II. 18)}$$

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

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

$v_{x;\sigma}^{BR}(r)$ est le potentiel Becke-Roussel.

Le potentiel de Becke-Roussel proposé ici est à peu près équivalent au potentiel de Slater utilisé dans Becke et Johnson. Pour les atomes ils sont quasiment identiques.

Le paramètre c :

La modification principale se trouve au niveau de l'apparition du paramètre dans la formule de la fonctionnelle. Notons que si on prend c = 1 on retombe sur la fonctionnelle de Becke et Johnson [21]. Ce paramètre a été choisi pour dépendre linéairement de la racine carrée de la moyenne de $\frac{|\Delta\rho(r)|}{\rho(r)}$.

La forme proposée est la suivante :

$$C = \alpha + \beta\left(\frac{1}{v_{cell}}\int_{cell}\frac{|\nabla\rho(r)|}{\rho(r)}d^3r'\right)^{1/2} \qquad \text{(II. 19)}$$

Où α et ß sont deux paramètres libres, V_{cell} est le volume de la cellule unitaire du système. Dans l'article, la minimisation de l'erreur sur les gaps donne :

α = -0.012 (sans unités).

ß = 1.023 $bohr^{1/2}$

Nous allons à présent nous intéresser à l'influence de la variation de c sur les gaps électroniques. Pour c = 1 on retrouve Becke et Johnson, donnant un meilleur gap que LDA, mais toujours moins bon que le gap expérimental. Pour c >1, les gaps augmentent de manière monotone si bien qu'on obtient de meilleur gap que pour Becke et Johnson. Il faut trouver des valeurs de fonctionnement optimales. Pour les solides avec de petits gaps (Ge par exemple), cette valeur est comprise entre 1.1 et 1.3 (sans unités). Pour les solides avec de grands gaps (LiF par exemple), cette valeur est comprise entre 1.4 et 1.7 (sans unités).

II.3.4. Résolution des équations de Khon et Sham à une particule :

Le modèle de Kohn-Sham permet d'aboutir à un ensemble d'équations de Schrödinger mono-électroniques connues sous le nom de Kohn-Sham, qui doivent être résolues numériquement selon un processus itératif. De manière à pouvoir résoudre ces équations de manière numérique, un certain nombre de représentations de la densité, le potentiel et surtout les orbitales de Kohn-Sham doivent être envisagées. Le choix de la représentation est fait pour minimiser le temps de calcul, en maintenant suffisamment la précision. Les orbitales de Kohn-Sham sont donnés par :

$$\Psi_i(r) = \sum_\alpha C_{i\alpha}\Psi_\alpha(r) \qquad \text{(II. 20)}$$

Où $\Psi_\alpha(r)$sont les fonctions de bases, et les $C_{i\alpha}$ sont les coefficients de l'expansion.

La résolution self-consistante des équations de KS revient à déterminer les $C_{i\alpha}$ pour les orbitales occupées qui minimisent l'énergie totale. L'énergie est réécrite en utilisant les valeurs propres à une particule, pour éliminer la fonctionnelle inconnue $T_s[\boldsymbol{\sigma}]$.

$$E(\rho) = E_{ii}(\rho) + \sum_{occ}\varepsilon_i + E_{xc}(\rho) - \int d^3r\rho(r)(V_{xc}(r) + \frac{1}{2}V_H(r)). \qquad \text{(II-21)}$$

Où la sommation est porté sur les orbitales occupées, avec

$$\rho(r) = \sum_{occup}\psi_i^*(r)\psi_i(r) \qquad \text{(II-22)}$$

$$V_H(r) = e^2\int d^3r'\frac{\rho(r')}{|r-r'|} \qquad \text{(II-23)}$$

et

$$V_{xc}(r) = \frac{\delta E_{xc}(\rho)}{\delta\rho(r)} \qquad \text{(II.24)}$$

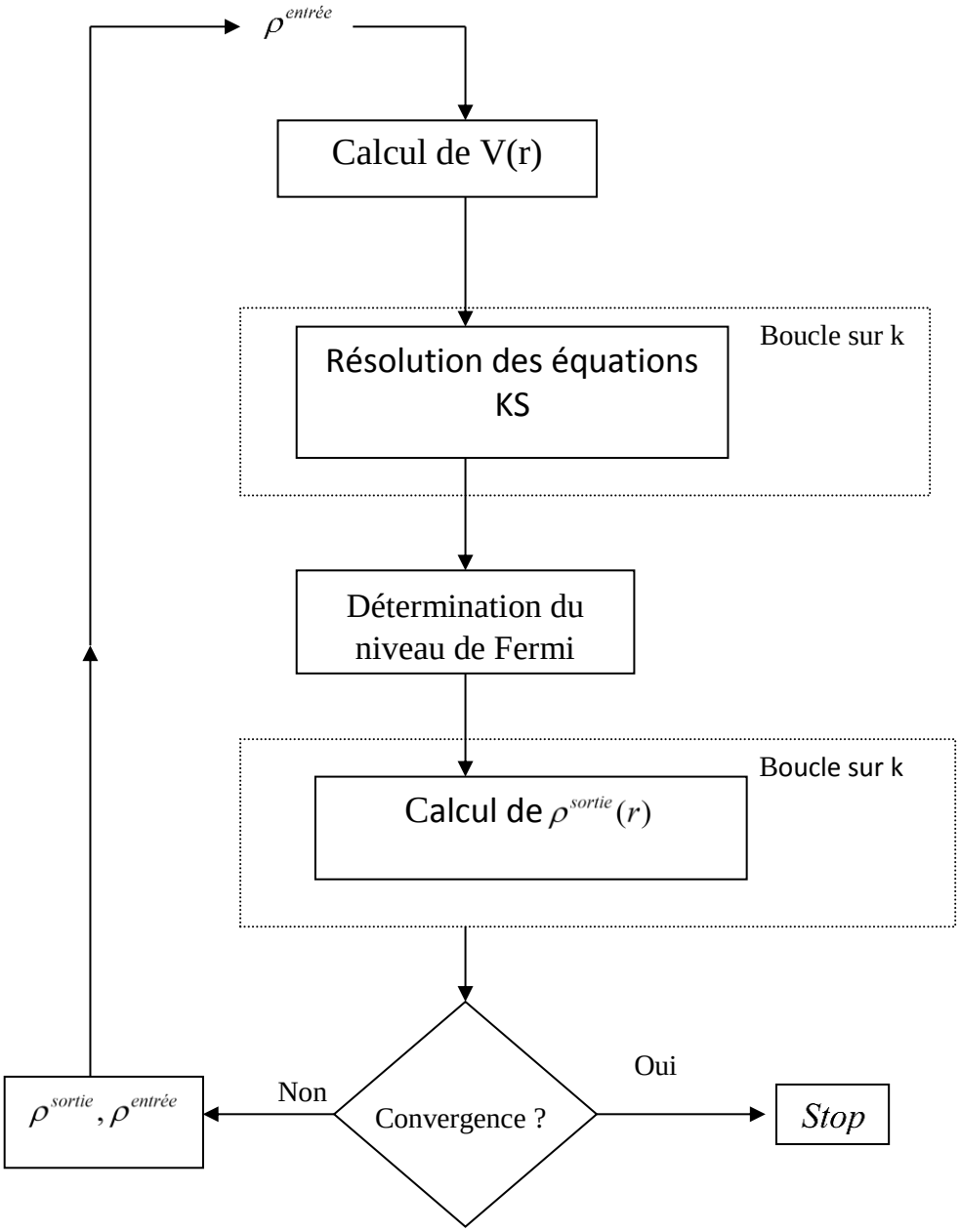


Figure II.1 : Le Cycle auto-cohérent de la densité fonctionnelle.

II.4. Méthode de Calcul :

Il existe plusieurs méthodes de calculs des structures de bandes, qui sont classées en trois principaux types selon qu'ils nécessitent des résultats expérimentaux ou des données fondamentales :

- ✓ Les méthodes empiriques pour lesquelles les calculs nécessitent des résultats expérimentaux.
- ✓ Les méthodes semi-empiriques pour lesquelles les calculs nécessitant à la fois des résultats expérimentaux et des données fondamentales.
- ✓ Les méthodes ab-initio pour lesquelles les calculs nécessitent seulement les données fondamentales.

Ces dernières années, les chercheurs ont développé des méthodes basées sur des concepts théoriques appelées les méthodes de premier principe, parmi lesquelles on peut citer trois groupes de méthodes pour la résolution de l'équation de Schrödinger et basées sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) :

- ✓ Les méthodes basées sur une combinaison linéaire d'orbitales atomiques (LCAO) [22-23], utilisables, par exemple, pour les bandes « d » des métaux de transition.
- ✓ Les méthodes dérivées des ondes planes orthogonalisées (OPW) [23-24] mieux adaptées aux bandes de conduction de caractère « s-p » des métaux simples.
- ✓ Les méthodes cellulaires du type ondes planes augmentées (APW) [25] et la méthode de la fonction de Green de Korringa, Kohn et Rostoker (KKR) [26-27] applicables à une plus grande variété de matériaux.

Les méthodes linéarisées mises au point par Andersen [28] : Ondes planes augmentées linéarisées (LAPW) et orbitales « Muffin-Tin » linéarisées (LMTO), permettent de gagner plusieurs ordres de grandeur dans les temps de calcul.

II.5. La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) :

En 1937, Slater [25] a développé la méthode de l'onde plane augmentée (APW). Après plusieurs modifications faites par Anderson [28]. Cette méthode devienne la méthode des ondes planes augmentées linéairement (FP-LAPW). Pour décrire le potentiel cristallin, Slater introduit l'approximation du potentiel Muffin-tin. Ce potentiel est représenté dans Figure I.3 et Figure I.4. Selon cette approximation, le potentiel est

sphériquement symétrique à l'intérieur des sphères atomiques du rayon $\vec{r_s}$[U (r)= U (|r|)] et assumé constant à l'extérieur [U(r) =U_0]. Pour plus de simplification, l'énergie à l'origine calculée peut être choisie de telle façon que U_0 soit nulle [U_0=0]. Donc, le potentiel s'écrit sous la forme :

$$U(r) = \begin{cases} U(r), & r \leq r_0 \\ 0, & r > r_0 \end{cases} \qquad \text{(II.25)}$$

Avec : r=| r |

Avant d'entamer cette nouvelle méthode, en commençant tout d'abord par décrire la méthode (APW) et les motivations derrière le développement de la méthode (FP-LAPW).

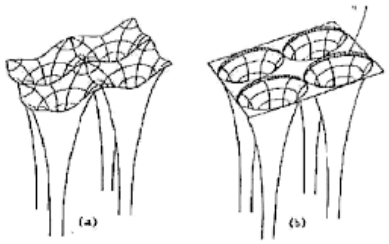


Figure. II.2 : Potentiel cristallin d'un réseau carré à deux dimensions:(a) potentiel total, et (b) potentiel muffin-tin.

II.5.1. La méthode des ondes planes augmentées (APW) :

Slater considère que l'espace est devisé en deux types de régions (voir Figure .I.4): région de cœur et région interstitielle; La région près du noyau a un potentiel et une fonction d'onde similaire à ceux d'un atome isolé (alors, le potentiel varie fortement). Cette région est limitée par une sphère atomique (S) de rayon r_0 et le potentiel possède la symétrie sphérique. Dans la région interstitielle les fonctions d'ondes sont planes et le potentiel est constant. Donc la fonction d'onde s'écrit sous la forme :

$$\varphi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+k)r} & r < r_0 \\ \sum_{lm} A_{lm} U_{lm}(r) y_{lm}(r) & r \geq r_0 \end{cases} \qquad \text{(II.26)}$$

Où $r_0$représente le rayon de la sphère MT, Ω le volume de la cellule, $C_G$et A_{lm}les coefficients du développement en harmoniques sphériques y_{lm}.

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

$$\left\{-\frac{d^2}{dr^2}+\frac{l(l+1)}{r^2}+V(r)-E_l\right\}rU_l(r)=0 \qquad \text{(II.27)}$$

Ou V(r) représente le potentiel Muffin-Tin et E_l l'énergie de linéarisation.

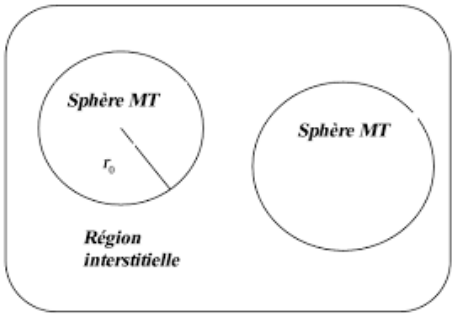


Figure. II.3 : Schéma de la répartition de la maille élémentaire en sphères atomiques et en région interstitielle.

Les fonctions radiales définies par l'équation précédente sont orthogonales à tout état propre du cœur. Cette orthogonalité disparaît en limite de sphère [29] comme le montre d'équation suivante, en région interstitielle :

$$(E_1-E_2)rU_1U_2=U_2\frac{d^2rU_1}{dr^2}-U_1\frac{d^2rU_2}{dr^2} \qquad \text{(II.28)}$$

Ou $U_1 et\ U_2$sont des solutions radiales pour les énergies E_1 etE_2.

Slater a fait un choix particulier pour les fonctions d'ondes, il montre que les ondes planes sont les solutions de l'équation de Schrödinger dans un potentiel constant. Tandis que, les fonctions radiales sont la solution dans le cas du potentiel sphérique.

Donc, il prouve que E_l est égale à la valeur propre E .Cette approximation est très bonne pour les matériaux à structure cubique à faces centrées, et de moins en moins satisfaisante avec la diminution de symétrie du matériau. Pour assurer la continuité de la fonction φ(r)à la surface de la sphère MT, les coefficients A_{lm} doivent être développés en fonction des coefficients C_G des ondes planes existantes dans les régions interstitielles. Ainsi:

$$A_{lm}=\frac{4\pi i^l}{\frac{1}{\Omega^2}U_l(rl)}\sum_G C_G J_l(|K+j|r_0)y^*_{lm}(K+j) \qquad \text{(II.29)}$$

J_l: La fonction de Bessel

Où l'origine est prise au centre de la sphère et r est son rayon, Ainsi les **A_{lm}** sont complètement déterminés par les coefficients des ondes planes, et le paramètre d'énergie E_l

sont des coefficients variationnales dans la méthode (APW). Les fonctions d'ondes se comportent comme des ondes planes dans la région interstitielle, et elles augmentent dans la région de cœur et se comportent comme des fonctions radiales. Pour l'énergie E_l les fonctions APWs sont des solutions de l'équation de Schrödinger, avec E_l est égale à la bande d'énergie indicée par G. Ceci signifiait que les bandes d'énergie ne peuvent pas être obtenues par une simple diagonalisation, et ceci implique de traiter le déterminant séculaire comme une fonction de l'énergie. La fonction $U_l(r)$ qui apparaît dans l'équation (II.28) et peut devenir nulle à la surface de la sphère MT, cela conduit à la séparation entre les fonctions radiales et les ondes planes. Pour résoudre ce problème, plusieurs modifications ont étés apportés sur la méthode APW. Parmi ces dernières, on cite le travail d'Anderson [28], ainsi que celui de Koelling et Abrman [30]. La modification consiste à représenter la fonction d'onde à l'intérieur de la sphère par une combinaison linéaire des fonctions radiales $U_l(r)$ de leurs dérivées $U_l(r)$ par rapport à l'énergie.

II.5.2. Ondes planes augmentées linéarités (LAPW) :

Dans la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW : Linearized augmented plane wave), les fonctions de base à l'intérieur de la sphère « Muffin-tin » sont une combinaison linéaire des fonctions radiales $U_{lm}^{\alpha}(r)Y_{lm}(\hat{r})$ et leurs dérivées par rapport à l'énergie $\grave{U}_{lm}^{\alpha}(r)Y_{lm}(\hat{r})$.Les fonctions$U_{lm}^{\alpha}(r)Y_{lm}(\hat{r})$sont définies comme dans la méthode APW , mais l'énergie E_l est fixe et les fonctions $U_{lm}^{\alpha}(r)Y_{lm}(\hat{r})$doivent satisfaire la condition suivante :

$$\left\{\frac{d^2}{dr^2}+\frac{l(l+1)}{r^2}+V^{\alpha}(r)^2-E_l\right\}r\grave{U}_{lm}^{\alpha}(r)=rU_{lm}^{\alpha}(r) \qquad \text{(II.30)}$$

Les fonctions de bases sont données par :

$$\varphi(\mathrm{r})=\begin{cases}\frac{1}{\Omega^{1/2}}\sum_G C_G e^{i(G+k)r} & r>\mathrm{r}_0\\ \sum_{lm}\left[A_{lm}^{\alpha}U_l^{\alpha}+B_{lm}^{\alpha}\grave{U}_l^{\alpha}\right]Y_{lm}(r) & r\le \mathrm{r}_0\end{cases} \qquad \text{(II.31)}$$

Où les coefficients B_{lm}correspondent à la fonction U_l et sont de même nature que les coefficients A_{lm}. Les fonctions LAPWs sont des ondes planes uniquement dans les zones interstitielles comme dans la méthode APW. Dans la méthode LAPW on utilise les ondes planes dans la région interstitielle. Alors que dans la région des sphères « Muffin-tin » on utilise les ondes planes augmentées linéarisées. En résumant quelques avantages de la méthode LAPW par rapport à la méthode APW, on note :

- Dans la méthode LAPW, les énergies des bandes au point k sont obtenues avec une seule diagonalisation. Alors que dans la méthode APW, il est nécessaire de calculer l'énergie pour chaque bande ;

- Le temps de calcul est réduit car les énergies des bandes à un point donné (k) sont obtenues avec une seule diagonalisation, ce qui n'est pas le cas de la méthode APW ;

- La convergence est devenue plus rapide dans LAPW en comparaison avec la méthode APW ;

- Le problème de l'asymptote dans LAPW est éliminé par l'introduction de la dérivée de la fonction par rapport à l'énergie qui garantit le nom découplement des ondes planes avec les fonctions radiales, en comparaison avec la méthode APW.

II.6. La méthode LAPW+LO :

Les états électroniques sont classés en trois catégories : les états de cœur, les états de semi-cœur et les états de valence. Les états de cœur sont complètement enfermés à l'intérieur de la sphère « Muffin-tin », ils sont caractérisés par le fait qu'ils ne participent pas directement dans la liaison chimique avec les autres atomes et ils sont traités comme étant dans un atome libre mais soumis à un potentiel extérieur dû aux états de valence. Les états de valence sont situés à l'extérieur de la sphère «Muffin-tin » et participent à la liaison chimique. Les états semi-cœur sont des états intermédiaires entre les états de cœur et de valence, ils ont une énergie plus haute que celle des états de cœur avec un nombre quantique principal plus faible que celui des états de valence. On peut citer à titre d'exemple les états p du cuivre : une option est de traiter les états de faible énergie 3p comme des états de cœur en construisant un bas incluant les états 4p dans la valence. Cependant, il existe, dans ce cas, une fraction de charge en dehors de la sphère atomique « Muffin-tin » dans la mesure où les états 3p sont d'énergie trop élevée pour être confinés dans cette sphère. Ce problème est rencontré notamment lorsque les faibles distances de liaison ne permettent pas d'agrandir suffisamment la sphère « Muffin-tin », en particulier lorsque le composé est étudié en fonction de la pression ou lorsque les atomes sont déplacés de leurs positions d'équilibre afin d'étudier les vibrations du réseau. Une autre possibilité serait d'envisager le traitement des états 3p et 4p dans la région de valence mais

la base manquerait alors de flexibilité pour traiter une telle situation. Pour résoudre ce problème, Singh [31] a proposé une combinaison linéaire de deux fonctions radiales correspondant à deux énergies différentes et de la dérivée par rapport à l'énergie de l'une de ces fonctions c'est ce qu'on appelle le concept des orbitales locales (LOs).

II.7. La méthode APW+lo :

Le problème rencontré dans la méthode APW concernait la dépendance de la base vis à vis de l'énergie. Cette dépendance a été éliminée dans la méthode LAPW+LO mais au prix d'une base de taille plus importante, de sorte que les méthodes APW et LAPW+LO sont toutes les deux caractérisées par une limitation importante. Sjöstedt, Nordström et Singh [32] ont apporté une amélioration supplémentaire en réalisant une base qui combine les avantages de la méthode APW et ceux de la méthode LAPW+LO. Cette méthode est appelée « APW+lo » et correspond à une base indépendante de l'énergie (comme l'était la méthode (LAPW+LO) mais qui ne requiert malgré tout qu'une énergie de coupure d'ondes planes très faiblement supérieure à celle nécessaire dans le cadre de la méthode APW. Elle consiste à utiliser une base APW standard mais en considérant maintenant $U_l(r)$ pour une énergie E_l fixée de manière à conserver l'avantage apporté par la linéarisation du problème aux valeurs propres. Etant donné qu'il a été démontré précédemment qu'une base d'énergies fixes ne fournit pas une description satisfaisante des fonctions propres, on y ajoute également des orbitales locales qui permettent d'assurer une flexibilité variationnelle au niveau des fonctions de base radiales.

II.8. Code Wien2k :

La méthode FP-LAPW a été implémentée dans le code WIEN2K [33], un ensemble de programmes élaborés par Blaha, Schwarz et leurs collaborateurs [34]. Ce code a permis de traiter avec succès les systèmes supraconducteurs à hautes températures [36], les surfaces des métaux de transition [36], les oxydes non ferromagnétiques [37] ainsi que le gradient du champ électrique.

L'organigramme de celui-ci est représenté schématiquement dans la figure II.2 Les différents programmes indépendants que comprend le code WIEN2K sont liés par le C-SHELL SCRIPT. Ils peuvent être exécutés en utilisant soit une architecture séquentielle ou parallèle. La procédure de calcul passe par trois étapes :

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

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

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

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

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

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

2- Calcul auto-cohérent (ou self-consistant) : dans cette étape, les énergies et la densité électronique de l'état fondamental sont calculées selon un critère de convergence (énergie, densité de charge, force). Les sous programmes utilisés sont :

LAPW0 : il détermine le potentiel.

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

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

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

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

3- Détermination des propriétés : une fois le calcul auto-cohérent achevé, les propriétés de l'état fondamental (structure de bandes, densité de charges, propriétés optiques… etc.) sont alors déterminées.

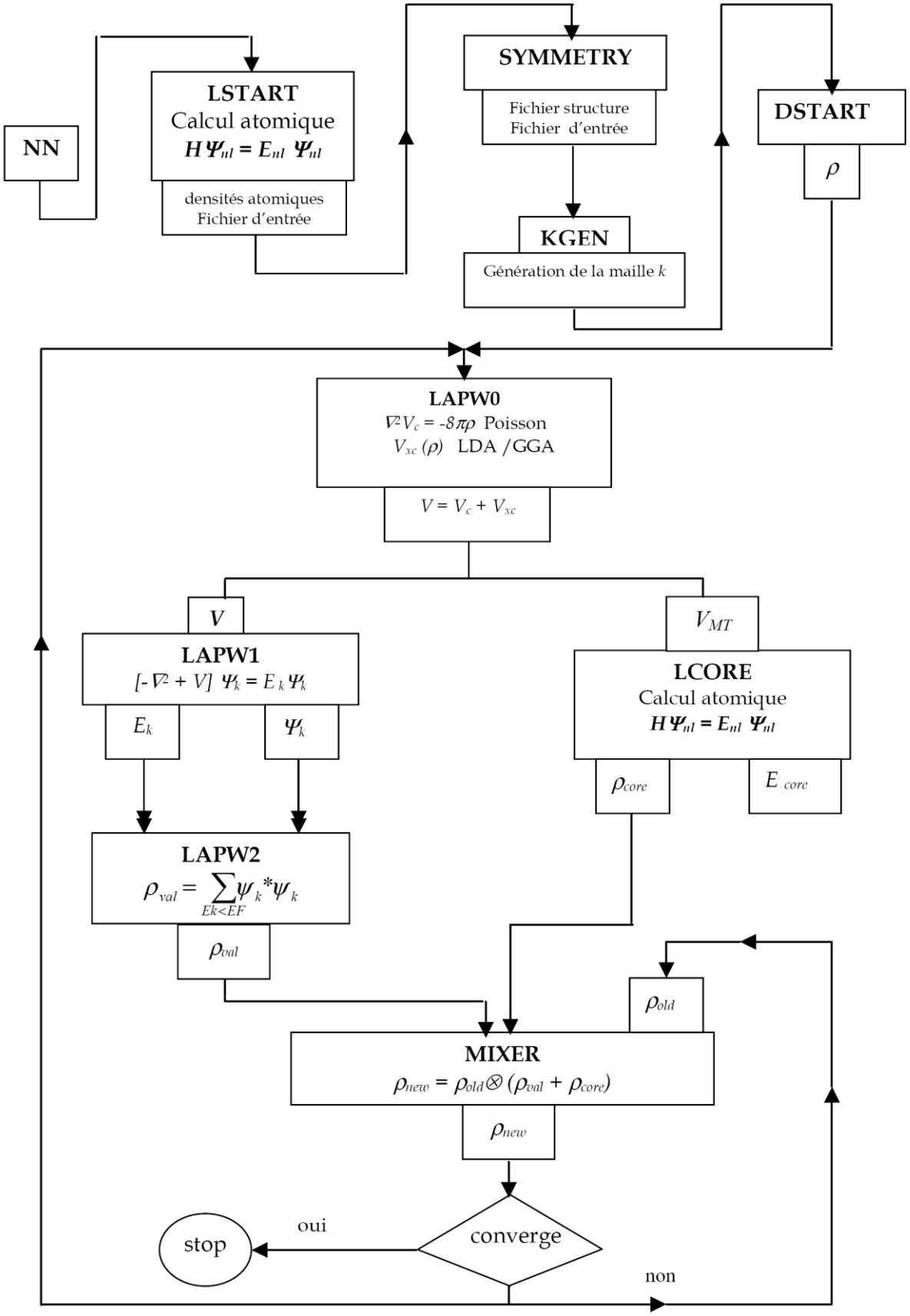


Figure II.4 L'organigramme du code WIEN2K.

Références :

[1] M. Born, J.R. Oppenheimer, Ann. Phys. **87**, 457, 1927.

[2] D. R. Hartree, proccombridge philos. Soc. **24**, 89,1928.

[3] A. Szabo and N. S V .Fock, Z. Physic. **61,**126 (1930); **62,** 795, 1930.

[4] L. H. Thomas, Proc. Cambridge Philos. Soc. **23**, 542, 1927.

[5] E. Fermi, Z. Phys. **48**, 73, 1928.

[6] P. Hohenberg, W. Kohn. Phys. Rev. **B 136**, 864, 1964.

[7] W. Kohn, L.J. Sham. Phys. Rev. **140**, A1133, 1965.

[8] K. Schawarz and P. Blaha: Lecture notes in Chemistry **67**, 139, 1996.

[9] R. M. Dreizler and J. Pronvincia, "*Density Functional Methods in physics*", Plenum New York, 1985.

[10] E. Wigner, *Phys. Rev.* **46**, 1001, 1934.

[11] L. Hedin and B. Lundqvist, *J. Phys*. C **4**, 2064, 1971.

[12] D. M. Ceperly and B. J. Alder, *Phys. Rev. Lett*. **45**, 566, 1980.

[13] J. P. Perdew and A. Zunger, *Phys. Rev*. B **23**, 5048, 1981.

[14] J. P. Perdew and Y. Wang, *Phys. Rev.* B **45**, 13244, 1992.

[15] J. P. Perdew, J. A. Chevary. S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pederson ; D. J. Singh, and C. Fiolhais, Phys. Rev. B **46**, 6671 (1992) ; 48, 4978 (E) 1993.

[16] J. P. Perdew, in electronic structure of solids 91, edited by P. Zeische and H. Eschrig , p.11 1991.

[17] Y.R. Ryu, T.S. Lee, H.W. White, J. Crystal Growth **261,** 502, 2004.

[18]J. P. Perdew, S. Burke and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865, 1996.

[19] Z. Wu and R. E. Cohen, Phys. Rev. B **73**, 235116, 2006.

[20] Tran F, Blaha P and Schwars K, J. Phy. Condens. Matter 19, 196208, 2007.

[21]Becke A D and Johnson E R, J. Chem. Phys. 1 24, 221101, 2006.

[22] F. Bloch, *Z. Phys.* **52**, 555, 1928.

[23] J.C. Slater, « *Quantum Theory of Molecules and Solids* », V2, Ch. 8, 1965.

[24] C. Herring, *Phys. Rev.* **57**, 1169, 1940.

[25] J.C. Slater, *Phys. Rev.* **51**, 846, 1937.

[26] J. Korringa, *Physica***13**, 392, 1947.

[27] F.S. Ham, B. Segall, *Phys. Rev.* 124, 1786, 1961.

[28] O.K. Andersen, *Phys. Rev.* B 12, 3060, 1975.

[29] These de doctorat of Fouad EL HAJ HASSAN, « contribution à l'étude des propriétés electroniques et structurales des composés à base de bore et de cuivre », 2000.

[30] D.D. Koelling and G.O. Arbman, J. Phys. F 5, 2041, 1975.

[31]D. Singh, Planes Waves, Pseudopotential and the LAPW, Method, KluweAcademie.

[32]E. Sjöstedt, L. Nordström et D. J. Singh, Solid State Commun, 114, 15, 2000.

[33] P. Blaha, K. Schwarz and R. Augustyn, *Computer Code WIEN93,* Technical University

[34] K. Schwarz, C. Ambrosch-Draxl and P. Blaha, *Phys. Rev. B*, 42, 2051, 1990.

[35] B. Kohler, P. Ruggerone, S. Wilke and M. Scheffler, *Phys. Rev. Lett*., 74, 1387, 1995.

[36] X. G. Wang, W. Weiss, Sh. K. Shaikhutdinov, M. Ritter, M. Petersen, F. Wagner, R. Schlögl and M. Scheffler, *Phys. Rev. Lett*., 81, 1038, 1998.

[37] P. Dufek, P. Blaha and K. Schwarz, *Phys. Rev. Lett*., 75, 3545, 1995.

CHAPITRE III : Résultats de la simulation et discussions

Introduction :

Avec le développement récent dans la physique de la matière condensée, beaucoup d'efforts ont été déployé pour une meilleure compréhension du comportement de matériaux. Comprendre la physique d'un matériau nécessite la connaissance fondamentale de ces diverses propriétés physco-chimiques. Pour cela, il faut utiliser des techniques d'investigations expérimentales et théoriques. La simulation joue un rôle important dans la détermination de ces propriétés, cette dernière fait minimisée les dépenses des expériences coûteuses, dangereuse où même inaccessible au laboratoire et modéliser les phénomènes difficile ou impossible a réalisés expérimentalement [1]. Parmi ces méthodes de simulation, on a utilisé la méthode FP-LAPW [2] implémentée dans le code Wien2k [3].

Notre étude a porté sur la recherche des propriétés structurales, optoélectroniques, thermoélectriques et optiques des couches minces des matériaux afin de comprendre comment investir ces propriétés pour des applications optoélectroniques et surtout en photovoltaïques [1].

III. 1. Méthode de calcul :

Dans ce mémoire les calculs sont effectués avec le code de calcul WIEN2K [3]. Ce dernier est une implémentation dans le cadre de la DFT et basé sur la méthode des ondes planes augmentées linéarisées avec un potentiel total (FP-LAPW) [4]. Pour déterminer le potentiel d'échange-corrélation, on a choisi d'utiliser l'approximation GGA-PBE [5] pour calculer les propriétés structurales. De l'autre côté, et pour extraire des propriétés optoélectroniques, on a choisi d'utiliser l'approximation développée par Tran et Blaha titrée « TB m-BJ » [6]. Les fonctions d'onde ; des densités électroniques et le potentiel sont développés en combinaisons harmoniques sphériques autour des sites atomiques, c'est-à-dire dans les sphères Muffin-tin avec un cuttoff (rayon de coupure ou R_{mt}), et en série de Fourier dans la région interstitielle avec un cutoff (du vecteur d'onde pour les ondes planes) [7].

La première étape dans ce genre de calculs consiste à préciser les valeurs des paramètres importants, qui influent sur le temps et la précision du calcul [8]. La valeur de l'énergie de séparation du cœur et de valence choisis dans le calcul vaut 7.5 pour les deux matériaux étudiés. Ce choix est effectué afin d'assurer l'intégration de la majorité des électrons du cœur dans la sphère (Muffin-tin) et d'éviter le chevauchement des sphères (Muffin-tin). Le paramètre de coupure $R_{mt} \times K_{max}$ ou R_{mt} est le plus petit rayon de la sphère MT et K_{max} la norme du plus grand vecteur d'onde utilisé pour le développement en ondes planes des fonctions propres [9]. $G_{max} = 12\ (Ry)^{1/2}$ est la norme du plus grand vecteur d'onde utilisé pour le développement en ondes

planes de la densité de charges. Il est impératif de tester la convergence des paramètres numériques de la méthode FP-LAPW implantée dans le code Wien2k [10].

Dans cette méthode il existe deux paramètres essentiels qui doivent être raffinés afin de décrire parfaitement les systèmes étudiés. Le premier paramètre est le produit entre le rayon muffin tin moyen R_{mt} et le vecteur K_{max} ($R_{mt}\times K_{max}$). Ce produit représente le plus grand vecteur d'onde dans l'extension des ondes planes décrivant la région interstitielle [11]. Le deuxième paramètre est le nombre des points spéciaux utilisés pour l'intégration dans la zone de Brillouin. Cette intégration consiste en l'évaluation de la somme sur les états occupés en utilisant les opérations de symétrie pour réduire le nombre d'intégrale nécessaire au calcul des quantités physiques qui nous intéressent (densité électronique, énergie totale…). Les équations de Khon-Sham sont résolues dans l'espace réciproque en prélevant des points spéciaux discrets dans la zone de Brillouin. Le choix des points doit être désigné soigneusement pour obtenir une bonne représentation de la fonction d'onde. Pour ce faire, nous avons évalué l'énergie totale en faisant varier le nombre de points-k spéciaux pour les deux matériaux, dont on a déduit qu'une mèche de 4×4×4 points k-spéciaux dans la zone irréductible de Brillouin sont suffisants pour assurer une bonne convergence et une bonne description des propriétés structurale et électronique, tandis qu'une large mèche de 27×27×27 points k-spéciaux dans la zone irréductible de Brillouin sont nécessaires afin de bien décrire les propriétés optique, thermoélectriques.

III. 2. Résultats et discussion :

III. 2. 1. Propriétés structurales :

La structure kesterite qui appartient au groupe d'espace # 82 /$S_4^2(I\bar{4})$ est présentée dans la Figure III. 1 pour les deux composés Ag_2CdSnX_4 (X=S, Se). Dans la maille conventionnelle, les positions de Wyckoff sont les suivants : quatre atomes d'Ag aux positions 2a (0, 0,0) et 2c (0, ½,¼), deux atomes de Cd aux positions 2d (0, ¼,¾), et deux atomes de Sn positionnés en 2b (0, 0, ½), tandis que huit atomes de Se occupent des positions 8g. Le groupe de symétrie de la position du cation est S4, alors que Se a une symétrie C1, cependant, l'anion occupe une position générale (x, y, z), et ainsi chaque atome de Se a quatre liaisons équivalentes avec les cations X = Ag (1), Ag (2), Cd et Sn. Les propriétés structurales calculées, incluant les paramètres du réseau (*a* et *c*), le module de compressibilité (*B*) et sa dérivée (*B'*), calculées à l'aide des approximations GGA+mBJ sont données dans le tableau III.1. Les résultats présentent un bon accord avec d'autres valeurs théoriques [12] et données expérimentales [13-14].

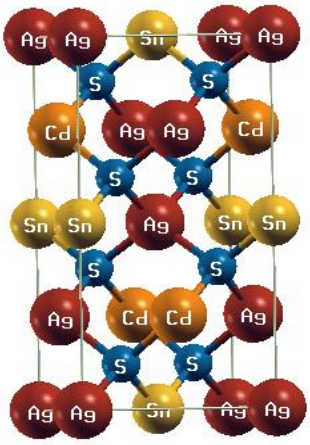


Figure III. 1 Structure Kesterite de Ag_2CdSnS_4

Composé		a(Å)	c(Å)	V_0(Å^3)	B(GPa)	B`	E_g (eV)
Ag_2CdSnS_4	Notre étude	5.943	11.54	1381.522	56.027	5.133	1.36
	Ref. **[15]** ^{theo}	5.943	11.54	-	-	-	1.86
	Ref. **[16]** ^{exp}	5.918	11.55	1365.128	51.894	6.260	0.974
$Ag_2CdSnSe_4$	Notre étude	6.211	12.11	1577.298	46.818	4.903	0.82
	Ref. **[15]** ^{theo}	6.179	12.11	-	-	-	1.20
	Ref. **[16]** ^{exp}	6.178	12.10	1559.889	46.744	5.025	0.586

Table III. 2 : Paramètres de réseau de la structure kesterite et résultats des énergies de gap en utilisant les approximations GGA+mBJ pour Ag_2CdSnS_4 et $Ag_2CdSnSe_4$.

III. 2. 2. Propriétés électroniques :

III. 2. 2. 1. Structure de bande :

L'importance des propriétés électroniques d'un matériau réside dans le fait qu'elles nous permettent d'analyser et de comprendre la nature électronique du matériau et les liaisons qui se forment entre les différents éléments de ce matériau. Ces propriétés comprennent la structure de bandes et la densité d'états électroniques [17]. La figure (III.2) représente la structure des bandes électroniques selon les directions de haute symétrie de la zone de brillouin. L'étude des propriétés électronique pour les deux composants Ag_2CnSnX_4 (X=S, Se) est réalisée en utilisant la méthode GGA+mBJ. L'analyse de la figure III. 2 montre que les deux composés ont des structures de bandes électroniques similaires, avec un gap direct au centre de la zone de Brillouin, c'est-à-dire au point Γ. Les valeurs des gap d'énergie estimés sont E_g= 1.36 eV pour Ag_2CdSnS_4, et 0.82 eV pour $Ag_2CdSnSe_4$. La diminution de la bande interdite lors du remplacement de l'atome S par Se est rapportée au fait que l'atome Se est plus électronégatif

que l'atome S, en plus d'être un atome lourd par rapport à l'atome S, ce qui entraîne une énergie de gap plus grande, avec une différence de Eg=0.54 eV entre les deux composés étudiés. En comparant nos résultats à d'autres études théoriques données par S. Chen et al [18], un petit désaccord dans l'énergie de gap est remarqué pour les deux composés en discussion, ce qui est dû aux différentes méthodes de calcul utilisées.

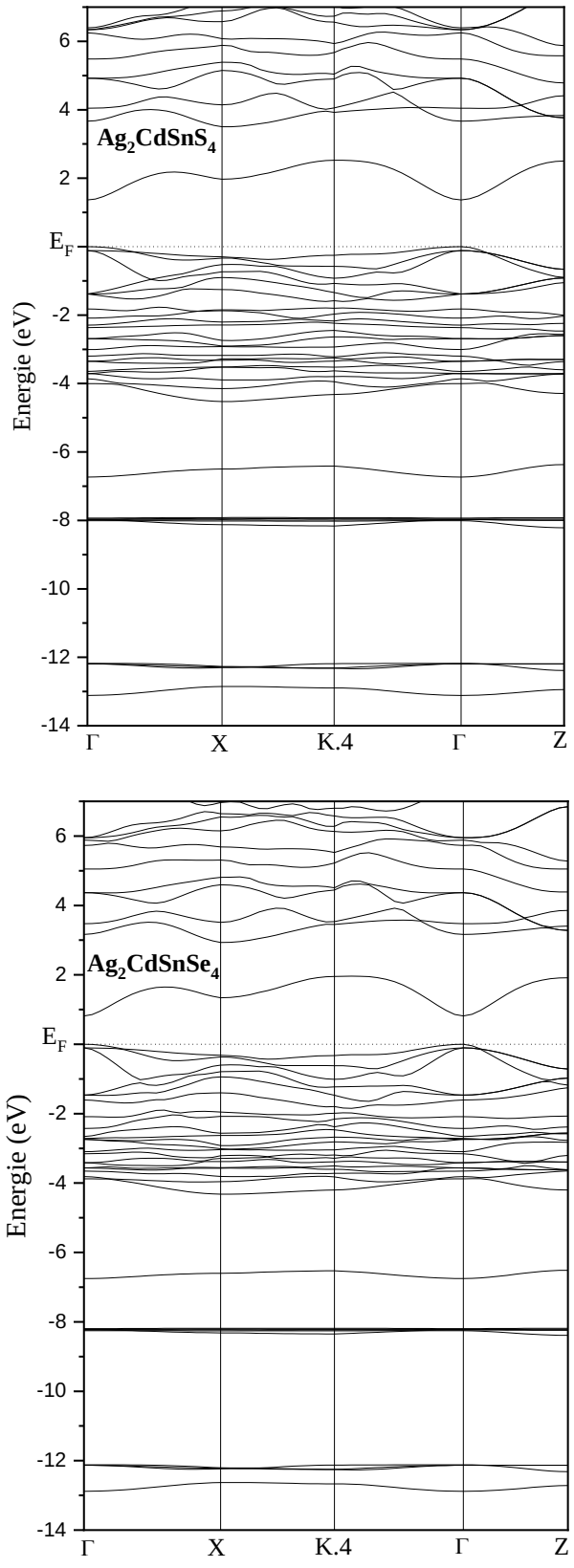


Figure III. 2: Structure électronique des composés de type Kesterite Ag_2CdSnS_4 et $Ag_2CdSnSe_4$.

III. 2. 2. 2. Densité d'état :

Les propriétés électroniques d'un matériau reposent sur la contribution de différents états électroniques dans les bandes de valence et de conduction. La contribution de chaque orbitale des atomes des composés Ag_2CdSnX_4(X= S, Se) peut être analysée à l'aide de la variation de densité d'états. La figure III. 3 affiche la densité d'états partielle et totale calculée pour les composés Ag_2CdSnX_4(X= S, Se). Dans l'ensemble, les deux composés étudiés présentent des états assez similaires correspondant à la distribution d'énergie. La bande de valence (VB) de Ag_2CdSnS_4 et $Ag_2CdSnSe_4$ se compose de trois parties. Du côté gauche de la figure 3, on remarque que la partie la plus basse de la bande de valence, qui s'étend de -13 eV à -12 eV est principalement composée des états s du composé S (ou Se pour $Ag_2CdSnSe_4$). La seconde bande à partir de -8 eV présente une forte hybridation des états d de l'atome Cd, alors qu'autour de -6 eV la contribution des états s de l'atome Sn est clairement visible. Enfin, la bande de valence supérieure qui est confinée entre -4 eV et le niveau de Fermi (EF) provient principalement des états d de l'atome Ag avec une incorporation des états p de l'atome S (ou Se pour le composé $Ag_2CdSnSe_4$) et un petit mélange d'états p de Ag. En passant de l'autre côté (au-dessus du niveau de Fermi), on constate que la bande de conduction (CB) est principalement contribuée par l'hybridation des états sp des atomes Ag et Cd et une petite contribution des états p de l'atome Sn.

L'analyse du DOS ainsi que la structure de la bande électronique montre que la partie la plus basse de la bande de conduction (1-3 eV) est une bande fortement dominée par l'atome Ag est en fait une caractéristique commune de CZTS et CZTSe, mais aussi différente des composés de chalcopyrite CIGS et CIGSe [19].

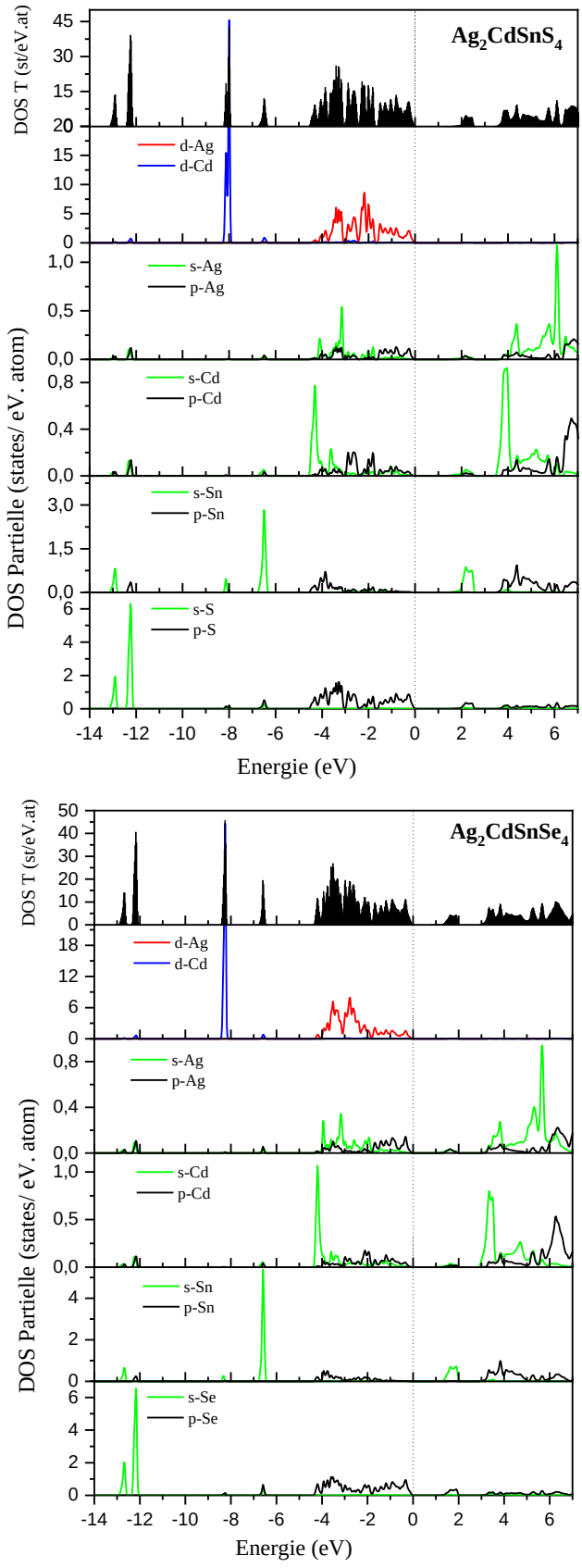


Figure III. 3 Densité d'état totale et partielle des composés $Ag_2CdSnS_4$and $Ag_2CdSnSe_4$.

III. 2. 3. Propriétés optiques

Il est impératif de connaître les différentes façons dont la lumière interagit avec les solides telles que l'absorption, la diffusion et l'émission, afin d'exposer leur potentiel pour leurs applications dans les photo-détecteurs, l'optoélectronique, le photovoltaïque, etc. En raison de la symétrie tétragonale des composés étudiés, tous les spectres optiques ont été tracés pour le vecteur champ électrique E des rayonnements incidents polarisés à la fois parallèlement et perpendiculairement à l'axe c (c.a.d l'axe optique) du cristal ($\vec{E} \perp c$ et $\vec{E} \parallel c$).

Pour prédire les propriétés optiques d'un matériau, la fonction diélectrique complexe $\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega)$ joue un rôle fondamental dans la description de la réponse de polarisation du matériau correspondant à un champ électrique appliqué de l'extérieur [20]. La partie réelle de la fonction diélectrique $\varepsilon_1(\omega)$ correspond à la dispersion des photons incidents par le matériau considéré, tandis que la partie imaginaire $\varepsilon_2(\omega)$ fournit l'énergie absorbée par le matériau. Figues. III. 4 et 5 montrent les changements dans les parties réelle et imaginaire du $\varepsilon(\omega)$ dans la gamme d'énergie de 0 - 14 eV pour les deux composés Ag_2CdSnS_4 et $Ag_2CdSnSe_4$. On peut voir que la structure des spectres des deux cristaux est similaire à l'exception de quelques écarts spectraux mineurs.

III. 2. 3. 1. La partie réelle de la fonction diélectrique :

La partie réelle de la fonction diélectrique est évaluée à l'aide des relations intégrales de Kramers-Kronig [21], et les dispersions des paramètres $\varepsilon_1^{\perp}(\omega)$ et $\varepsilon_1^{\parallel}(\omega)$sont présentées sur la figure III. 4. On note que la partie réelle de la fonction diélectrique a atteint un niveau élevé aux faibles énergies de photons, puis a diminué par la suite avec l'énergie, indiquant qu'à une énergie suffisamment élevée, aucune interaction du matériau avec les photons incidents ne se produit [22]. De plus, les spectres montrent une anisotropie considérable dans les deux directions perpendiculaires et parallèles à l'axe c, à l'exception de la gamme de basse énergie. La constante diélectrique statique $\varepsilon_1(0)$ est obtenue en prenant une fréquence nulle, et elle correspond à la constante diélectrique liée au comportement du matériau. Nos résultats calculés de la constante diélectrique statique dans les deux directions de polarisation de la lumière ($\varepsilon_1^{\perp}(0)$ et $\varepsilon_1^{\parallel}(0)$) sont de 5.31, 5.2 eV pour Ag_2CdSnS_4 et 6.85, 6.79 eV pour $Ag_2CdSnSe_4$, respectivement. On remarque que le matériau avec la composition Se a une constante diélectrique à haute fréquence plus grande conformément à la plus petite énergie de bande interdite Eg

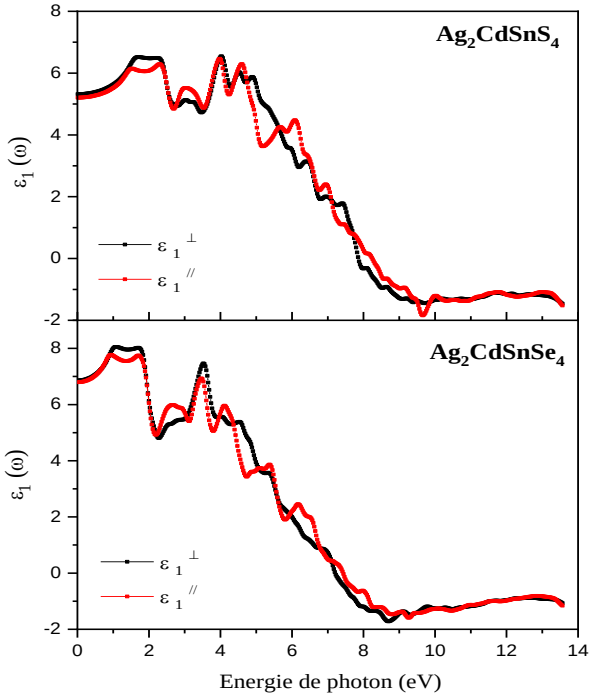


Figure III. 4: La partie réelle de la fonction diélectrique dans les deux directions parallèle et perpendiculaire des composés Ag_2CdSnS_4 et $Ag_2CdSnSe_4$.

III. 2. 3. 2. La partie imaginaire de la fonction diélectrique :

Pour la partie imaginaire de la fonction diélectrique $\varepsilon_2(\omega)$ (voir Figure III. 5), l'énergie de seuil (E_0) apparaît d'abord à environ 1.36 eV pour Ag_2CdSnS_4 et à 0.82 eV pour $Ag_2CdSnSe_4$, montrant l'énergie fondamentale de gap optique. Ensuite, les spectres des deux composés étudiés montrent environ deux groupes de pics forts, le premier groupe se situe entre 1.5 et 3.5 eV et provient principalement des transitions électroniques des états de valence occupés par Ag-d à la bande de conduction des états s de Cd et les états p des atomes S (Se) et Sn. Alors que le deuxième groupe va de 4.0 à 8.0 eV, ce qui est principalement dû aux transitions électroniques vers les états s et p inoccupés des atomes Ag et Cd respectivement. De plus, on peut voir l'apparition d'une grande anisotropie pour les deux matériaux ($\varepsilon_2^{\perp}(\omega)>\varepsilon_2^{\parallel}(\omega)$). Nos spectres de propriétés optiques sont en accord avec ceux de la même famille de composés Cu_2ZnSnS_4 et $Cu_2ZnSnSe_4$ étudiés par C. Persson et al. [23-24].

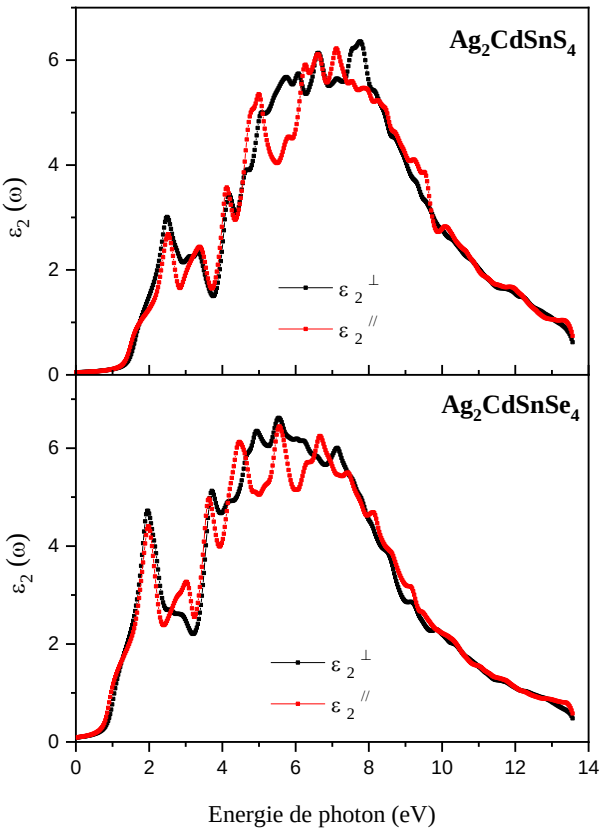


Figure III. 5 La partie imaginaire de la fonction diélectrique dans les deux directions parallèle et perpendiculaire des composés Ag_2CdSnS_4 et $Ag_2CdSnSe_4$.

III. 2. 3. 3. L'indice de réfraction :

La réfraction, ainsi que l'absorption d'un milieu, peuvent être décrite par la relation d'indice de réfraction complexe $[\tilde{n}(\omega) = n(\omega) + ik(\omega)]$, où la première partie n(ω) est la partie réelle de l'indice de réfraction, et la deuxième partie k(ω) définit le coefficient d'extinction. La figure III. 6 montre l'indice de réfraction n(ω) en fonction de l'énergie des photons. Premièrement, les spectres des deux composés montrent une anisotropie considérable dans les directions parallèles $n^{\parallel}(\omega)$ et perpendiculaire $n^{\perp}(\omega)$ de l'indice de réfraction. On note également que pour chaque composé, l'indice de réfraction dans les deux sens de polarisation de la lumière $\left(n^{\parallel}(\omega) \text{ et } n^{\perp}(\omega)\right)$ augmente progressivement avec l'augmentation de l'énergie photonique correspondant à la partie visible du spectre atteignant leurs valeurs maximales. Ensuite, à une énergie de photon plus élevée, les spectres de $n^{\parallel}(\omega)$ et $n^{\perp}(\omega)$ ont diminué progressivement pour les deux composés. Les indices de réfraction statique calculés $(n^{\parallel}(0) \text{ et } n^{\perp}(0))$ sont respectivement de 2.28 et 2.3 pour Ag_2CdSnS_4, et 2.6, 2.62 pour $Ag_2CdSnSe_4$, ces valeurs ont montré un comportement d'augmentation en changeant l'atome S avec l'atome Se entre les deux

matériaux étudiés, cela est lié à la différence de leur numéro atomique et donc à leurs énergies de gap.

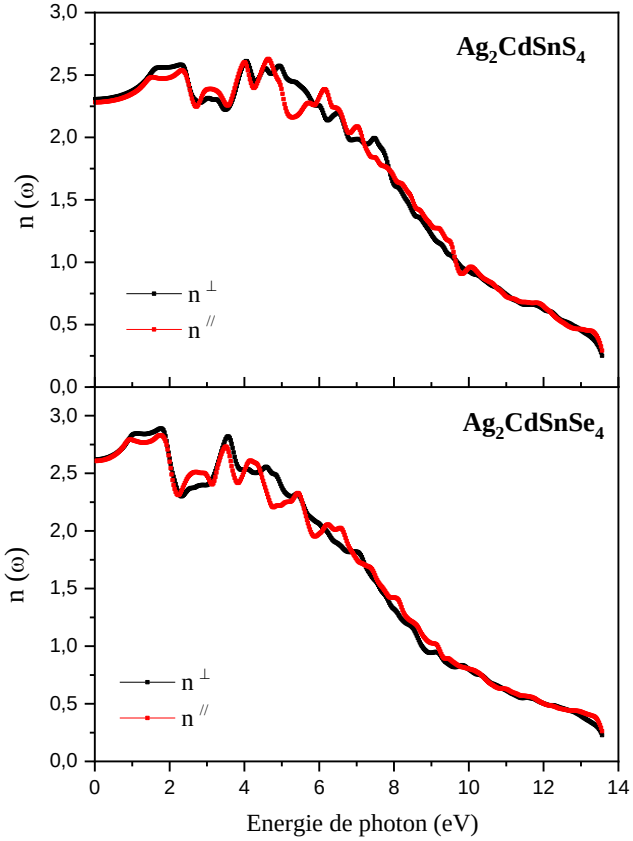


Figure III. 6: Indice de réfraction $\boldsymbol{n(\omega)}$ dans les directions parallèle et perpendiculaire des composés Ag_2CdSnS_4 et $Ag_2CdSnSe_4$.

III. 2. 3. 4. Coefficient d'extinction :

Le coefficient d'extinction k(ω) est présenté sur la figure III. 7 dans les deux directions parallèles et perpendiculaires ($k^{\parallel}(\omega)$ et $k^{\perp}(\omega)$) pour les deux composés étudiés en fonction de l'énergie des photons. Au-dessus des énergies de seuil de k(ω) pour les composants mentionnés précédemment (1.34 eV pour Ag_2CdSnS_4 et 0.74 eV pour $Ag_2CdSnSe_4$), le coefficient d'extinction augmente progressivement dans les deux sens de polarisation de la lumière (⊥ et ∥), atteignant des valeurs maximales à environ 8 eV de l'énergie de photon. Autour de cette énergie, les deux matériaux étudiés Ag_2CdSnX_4 (X= S, Se) démontrent une absorption maximale de l'énergie. Ensuite, à des énergies de photon plus élevées, les spectres de coefficient d'extinction diminuent le long des deux directions de polarisation de la lumière (⊥ et ∥) pour les deux composés.

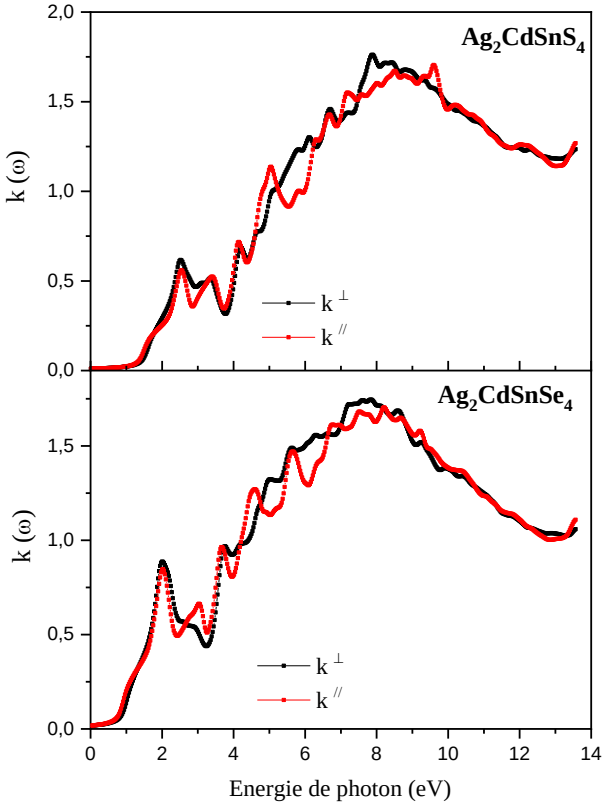


Figure III. 7 Coefficient d'extinction $\boldsymbol{k(\omega)}$des composés Ag_2CdSnS_4et $Ag_2CdSnSe_4$.

III. 2. 3. 5. Coefficient d'absorption :

Dans les applications photovoltaïques, le coefficient d'absorption α(ω) est le paramètre le plus essentiel pour les matériaux de la couche absorbante. Il est défini comme la fraction d'énergie perdue par les photons de rayonnement incident par unité de longueur d'onde lors de leur passage à travers le matériau. La figure III. 8 représente les spectres calculés du coefficient d'absorption des composés kesterite Ag_2CdSnX_4 (X= S, Se). Comme on sait que le coefficient d'absorption est obtenu à partir de la partie imaginaire de la fonction diélectrique complexe **[20]**, les similitudes dans la réponse de polarisation se reflètent dans le coefficient d'absorption des deux composés. Par conséquent, les deux matériaux présentent une absorption comparable malgré le début de l'énergie d'absorption des photons différente (énergie de gap électronique). L'analyse des spectres de α (ω) a d'abord montré une augmentation de l'intensité à une énergie de photon plus élevée, puis commençait à diminuer légèrement avec l'augmentation de l'énergie. Deuxièmement, les deux composés étudiés (Ag_2CdSnS_4 et $Ag_2CdSnSe_4$) présentent des intensités d'absorption plus élevées couvrant essentiellement les spectres visibles conformément aux composés CZTS et CZTSe, dont ils ont prouvé un coefficient d'absorption élevé, supérieur à 10^4 cm^{-1} dans la région visible [23]. Enfin, les intensités d'absorption les plus élevées semblent être étendues pour couvrir les spectres UV qui atteignent $174 \times 10^4/cm$ et

$152 \times 10^4/cm$ pour Ag_2CdSnS_4 et $Ag_2CdSnSe_4$ respectivement. Par conséquent, il est tellement intéressant d'étudier de manière approfondie les matériaux Ag_2CdSnS_4 et $Ag_2CdSnSe_4$ pour exposer leur potentiel supplémentaire pour des dispositifs efficaces, en plus de cela, les fortes valeurs de coefficient d'absorption dans la région ultraviolette rendent ces composés quaternaires très compétitifs pour les détecteurs de lumière UV.

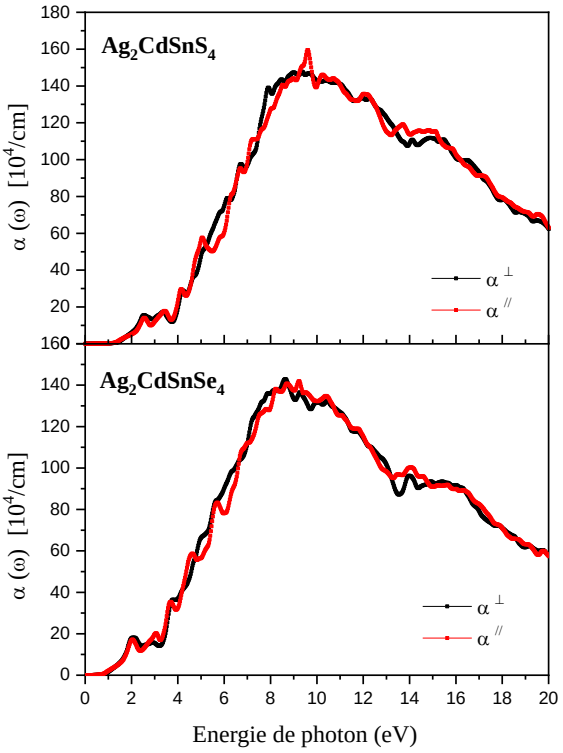


Figure III. 8 Coefficient d'absorption $\alpha(\omega)$ des composés Ag_2CdSnS_4 et $Ag_2CdSnSe_4$.

III. 2. 3. 6. La réflectivité :

Les spectres de réflectivité dépendant de la fréquence calculés dans les deux directions de polarisation de la lumière : parallèle $R^{/\!/}(\omega)$ et perpendiculaire $R^{\perp}(\omega)$ sont illustrés sur la figure III. 9. A partir de ces courbes, on peut voir que la réflectivité des composés étudiés Ag_2CdSnX_4 (X= S, Se) commence de la fréquence zéro puis augmente avec l'augmentation de l'énergie des photons, atteignant sa valeur maximale à environ 62-67% à 13 eV pour les deux composés en discussion. Les valeurs obtenues des parties parallèles et perpendiculaires ($R^{/\!/}(0)$ et $R^{\perp}(0)$) de la réflectivité statique sont 0.152 et 0.156 pour Ag_2CdSnS_4 et 0.198 et 0.2 pour $Ag_2CdSnSe_4$.

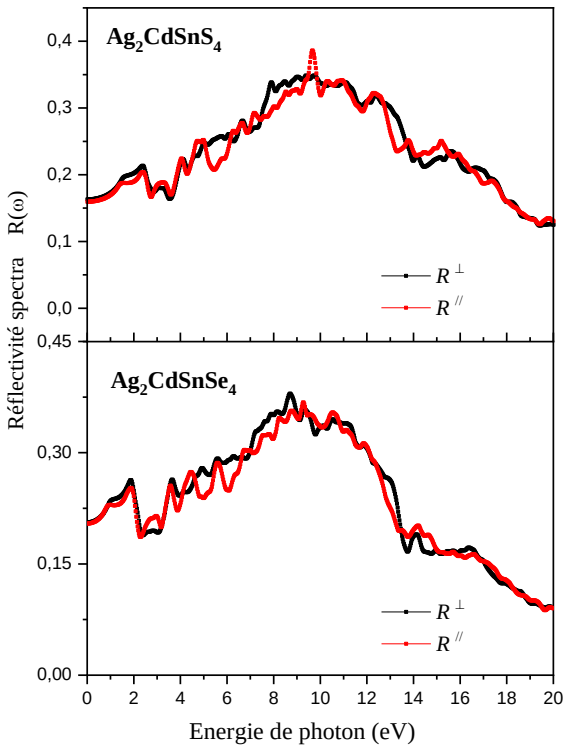


Figure III. 9: La réflectivité $\boldsymbol{R(\omega)}$ des composés Ag_2CdSnS_4 et $Ag_2CdSnSe_4$.

III. 2. 4. Optique des couches minces :

Le processus d'absorption principal pour les semi-conducteurs et les diélectriques provient de l'interaction de la lumière avec les électrons [25-26]. Si le photon a une fréquence telle que son énergie correspond à l'énergie nécessaire pour exciter un électron à un état autorisé plus élevé, alors dans ce cas le photon peut être absorbé. L'électron peut être un ion de cœur ou un électron libre dans le solide. Si l'énergie du photon entrant ne correspond pas à l'énergie d'excitation requise, aucune excitation ne se produit et le matériau est transparent à un tel rayonnement. Dans les solides non métalliques, il existe une énergie minimale séparant les états électroniques les plus élevés (bande de valence) et les plus faibles (bande de conduction), connus sous le nom du gap. Les transitions d'électrons de bande en bande constituent la source d'absorption la plus forte.

Pour étudier l'optique des couches minces des composés (Ag_2CdSnS_4, $Ag_2CdSnSe_4$) et après avoir vérifié qu'ils satisfaites tous les deux aux exigences des matériaux absorbants semi-conducteurs à couche mince qui sont (i) un gap direct entre 0.5 et 1.5 eV ; (ii) Coefficient d'absorption élevé $\alpha > 10^4 cm^{-1}$; (iii) hautes performances; nous réalisons notre étude basée sur la méthode de la matrice optique qui s'appuie essentiellement sur la méthode d'Abelès [27-28] selon laquelle une couche mince d'un matériau absorbant est représentée par une matrice carrée [M], implémentée pour les programmes de conception de couches minces optiques [30-

31]. Cette méthode inclut le coefficient d'extinction et l'indice de réfraction tels établis précédemment dans l'étude des propriétés optiques (sous-section 3.3). De plus, chaque couche mince du matériau absorbant dans ce processus est représentée par une matrice 2 × 2, ce qui conduit aux propriétés optiques des films minces telles que la transmittance, l'absorbance et la réflectance qui sont fonction du coefficient d'extinction (k) et de l'indice de réfraction (n) et la géométrie (épaisseur (d), rugosité de la surface), etc. Les spectres de transmittance, réflectance et absorbance des couches minces Ag_2CdSnX_4 (X= S, Se) sont analysés dans une gamme de longueurs d'onde de 250-1300 nm, pour trois épaisseurs différentes 300 nm, 600 nm et 1300 nm. Cette étude a été réalisée de deux manières : la première sur un substrat transparent (verres : n_{verres}= 1.5, k_{verres}=0) et la seconde sur une couche autoportante (n_{air}=1, k_{air}= 0).

III. 2. 4. 1. Absorbance

La variation spectrale de l'absorbance en fonction de la longueur d'onde pour les films minces d'Ag_2CdSnX_4 (X = S, Se) a été étudiée et affichée sur la figure III. 10. L'analyse de ces courbes montre que l'absorbance des deux composés diminue à mesure que la longueur d'onde augmente. On note que les deux composés présentent un bon niveau d'absorbance dans la gamme étudiée (les spectres visibles), ils atteignent environ 85 % et 80 % pour Ag_2CdSnS_4 et $Ag_2CdSnSe_4$, respectivement. De plus, les spectres montrent une augmentation de valeur allant de l'épaisseur d = 300 nm, 600 nm à 1300 nm des deux films minces d'Ag_2CdSnX_4 (X= S, Se) étudiés dans les deux cas de procédé de couches minces (couche suspendue sur un substrat transparent et couche autoportante).

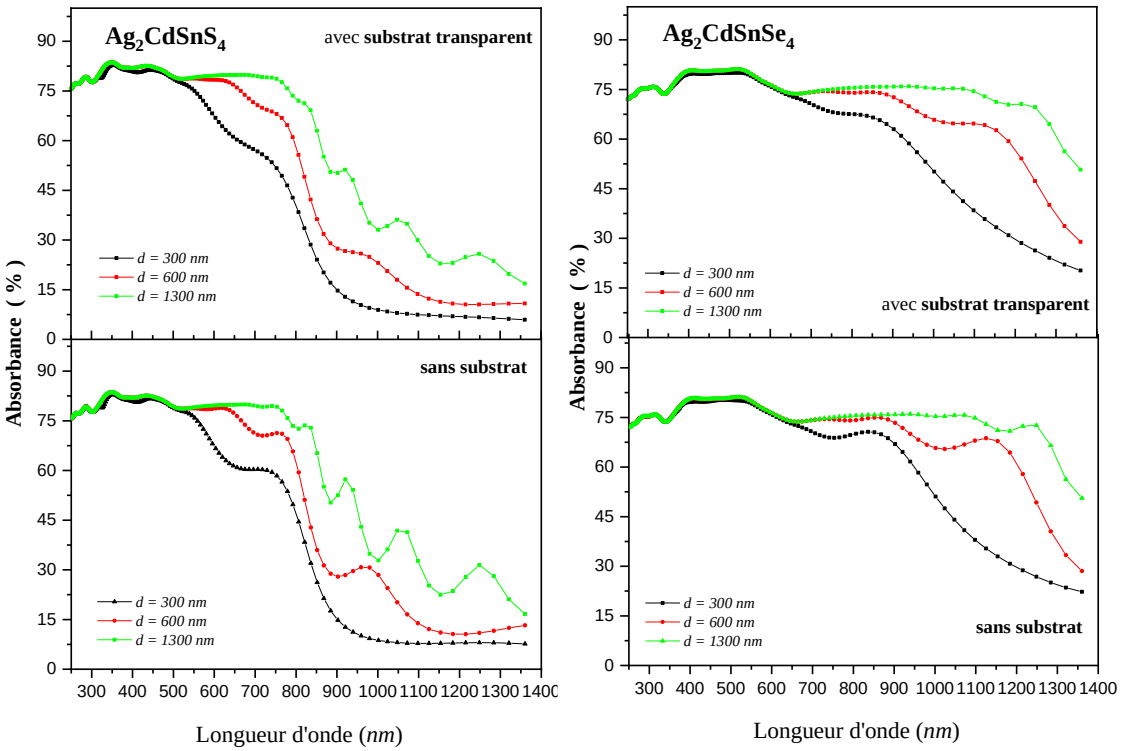


Figure III. 10 Les spectres d'absorbance en utilisant trois épaisseurs et pour les deux cas de couches minces étudiés (couche suspendue sur un substrat transparent et couche autoportante) des deux composés Ag_2CdSnS_4 et $Ag_2CdSnSe_4$.

III. 2. 4. 2. Transmittance

Les spectres de transmittance des deux films minces Ag_2CdSnX_4 (X=S, Se) considérés sont illustrés à la Fig. III. 11. L'analyse des spectres montre que l'amplitude de la transmittance des films minces Ag_2CdSnS_4 et $Ag_2CdSnSe_4$ diminue avec l'augmentation progressive de l'épaisseur du film en raison à l'augmentation de l'absorbance du film mince pour les deux cas étudiés (couche autoportante/sur un substrat transparent). D'où nous pouvons conclure que l'amplitude des oscillations d'interférence dans les spectres d'absorbance A (λ) et de transmittance T (λ) peut être influencée par l'utilisation de la couche la plus fine ou la plus épaisse et en conséquence changé les positions des maximas et des minimas.

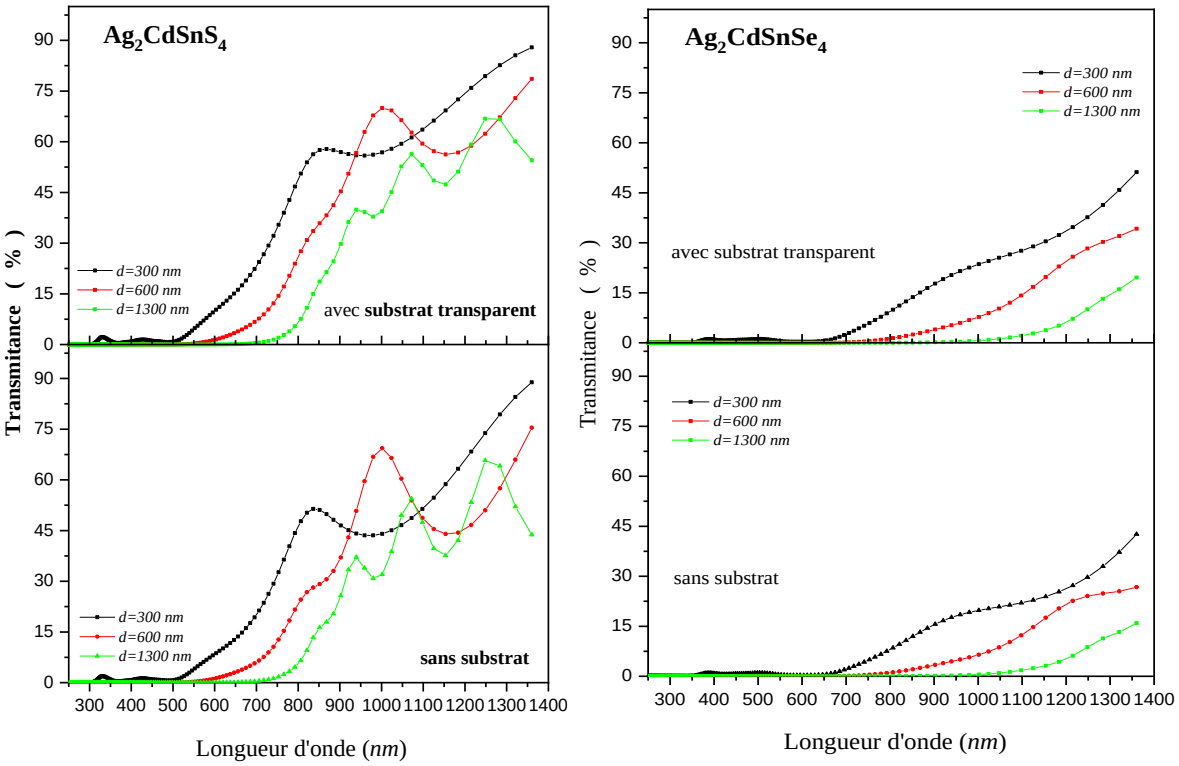


Figure III. 11: Les spectres de transmittance des deux composés Ag_2CdSnS_4 et $Ag_2CdSnSe_4$ en utilisant trois épaisseurs et pour les deux cas de couches minces étudiés (couche suspendue sur un substrat transparent et couche autoportante).

III. 2. 4. 3. Réflectance

Les spectres de réflectance en fonction de la longueur d'onde et pour différentes épaisseurs de couche de 300, 600 et 1300 nm sont tracés sur la figure III. 12 pour les deux films minces considérés. A partir de ces courbes, on peut clairement voir que les deux matériaux étudiés ont commencé avec une faible réflectance d'environ 24 % pour Ag_2CdSnS_4 et 28 % pour $Ag_2CdSnSe_4$ à 250 nm de la longueur d'onde, qui comprend l'UV et la partie visible du spectre.

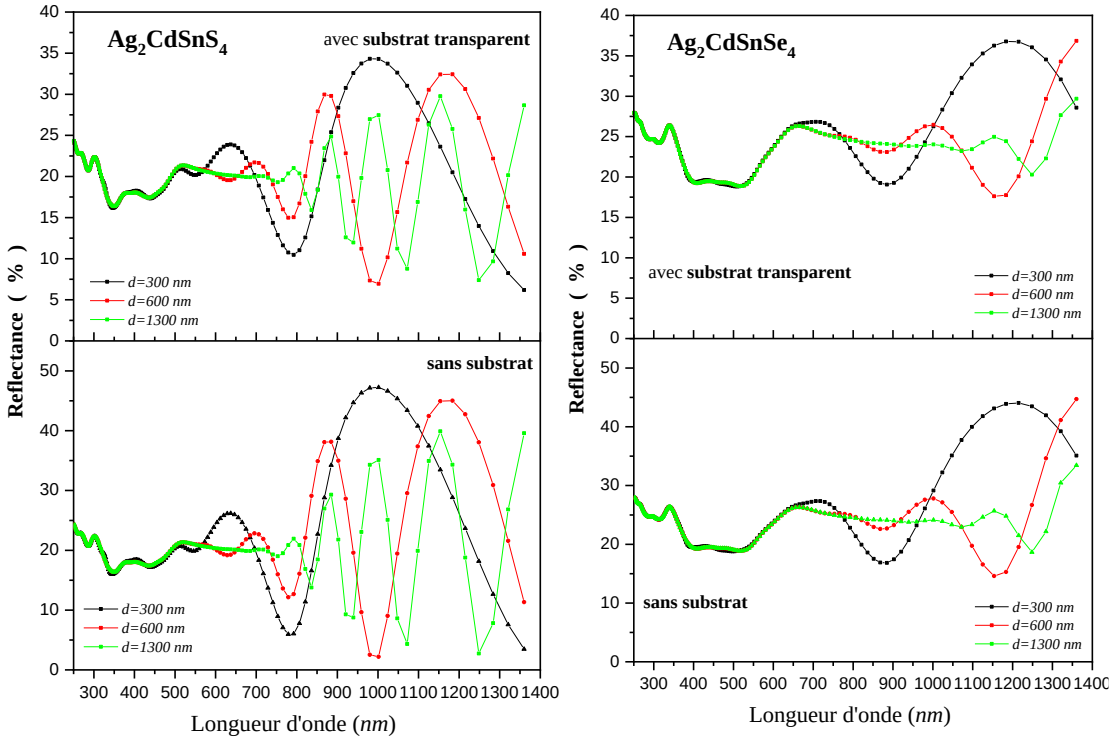


Figure III. 12 Les spectres de réflectance des deux composés Ag_2CdSnS_4 et $Ag_2CdSnSe_4$ en utilisant trois épaisseurs et pour les deux cas de couches minces étudiés (couche suspendue sur un substrat transparent et couche autoportante).

III. 2. 5. Propriétés thermoélectriques

Depuis la dernière décennie, la conception de générateurs d'énergie électrique possédant la capacité de recycler la chaleur perdue en énergie électrique est devenue un domaine de recherche intéressant car les ressources énergétiques disponibles s'épuisent rapidement et ne répondent pas aux demandes croissantes d'énergie. À cet égard, une approche thermoélectrique (TE) pour générer de l'énergie électrique à partir de la chaleur résiduelle est considérée comme une technique potentielle [32]. Les flux de porteurs de charge et les fréquences de phonons sont des facteurs responsables du déplacement de l'énergie thermique pour provoquer des gradients thermiques ; par conséquent, la différence de potentiel induite est atteinte. La performance thermoélectrique est quantifiée par le ZT sans dimension (figure de mérite) comme$[ZT = S^2\sigma\tau/k]$, où T, S, σ, et *k* sont la température absolue, le coefficient Seebeck, la conductivité électrique et la conductivité thermique, respectivement. En outre, il est largement reconnu que les bons matériaux thermoélectriques sont des semi-conducteurs à bande interdite étroite.

III. 2. 5. 1. Coefficient Seebeck

Nos résultats calculés du coefficient Seebeck (S) en fonction du potentiel chimique pour les composés Ag_2CdSnX_4 (X= S, Se) sont présentés dans la fig. III. 13 à cinq valeurs différentes

de températures. Les valeurs positives du coefficient Seebeck indiquent que le matériau contient des porteurs de charge de type p, tandis que les valeurs négatives indiquent des porteurs de charge de type n. D'après la figure, nous voyons que le coefficient Seebeck présente deux pics forts pour les types n-/p au voisinage du niveau de Fermi, atteignant son niveau le plus élevé à 300 K, et enregistrant des valeurs de 23.37×10^{-4} VK^{-1} et 14.48×10^{-4} VK^{-1} pour le type p de Ag_2CdSnS_4 et $Ag_2CdSnSe_4$, respectivement. Alors que, pour les Ag_2CdSnS_4 et $Ag_2CdSnSe_4$ de type n, les valeurs du coefficient Seebeck sont de -21.88×10^{-4} VK^{-1}, -12.87×10^{-4} VK^{-1}, respectivement. On note également que les points critiques du coefficient Seebeck pour le type p et le type n des deux composés Ag_2CdSnX_4 (X= S, Se) sont de ± 1,5 µ (eV). Ces points critiques représentent l'intervalle où les matériaux présentent de bonnes propriétés thermoélectriques ; au-delà de ces points, S a presque disparu. Les valeurs maximales obtenues du S à différentes températures aux points critiques du type p-/n- des deux composés étudiés sont résumées dans le tableau III. 2. Selon les données, il y a une diminution du coefficient Seebeck avec l'augmentation de la température, au point critique de ± 0.5 µ (eV) du potentiel chimique, à la fois pour le type p et le type n des matériaux Ag_2CdSnX_4 (X= S, Se). De plus, en comparant le Seebeck des deux composés, nous notons que le composé Ag_2CdSnS_4 a atteint des valeurs plus élevées que celui du deuxième composé ($Ag_2CdSnSe_4$).

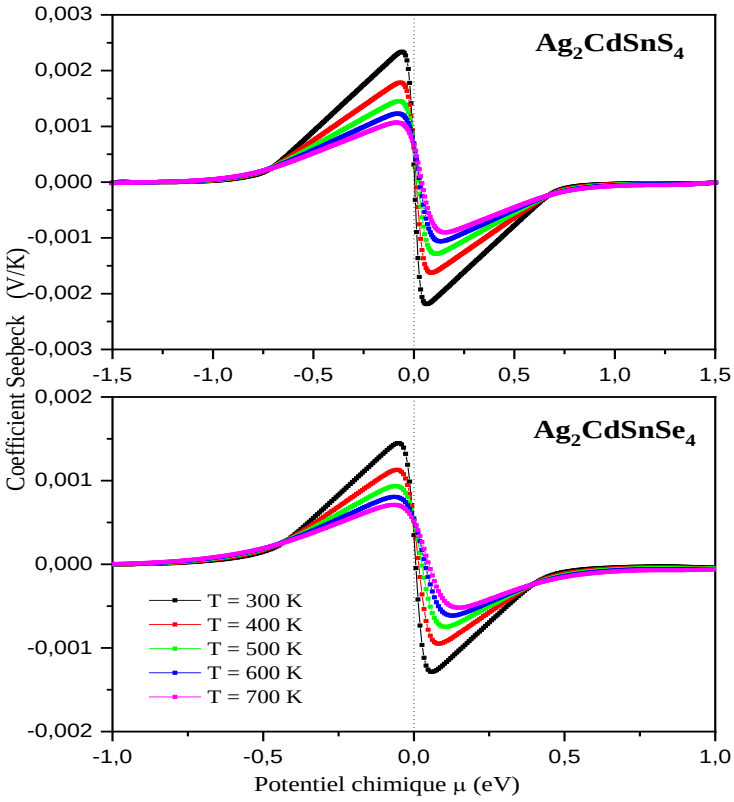


Figure III. 13 Le coefficient de Seebeck (S) en fonction de potentiel chimique à différentes températures pour les deux composes étudiés Ag_2CdSnS_4 and $Ag_2CdSnSe_4$.

III. 2. 5. 2. Conductivité électrique

La figure III. 14 affiche les résultats obtenus de la conductivité électrique sur le temps de relaxation (σ/τ) en fonction du potentiel chimique (μ) à différentes températures (300 K -700 K). L'analyse de ces courbes révèle que les points critiques du potentiel chimique pour la conductivité électrique dans la région de type p et de type n de Ag_2CdSnS_4 sont de ±1.71 μ (eV), alors que pour $Ag_2CdSnSe_4$ ces points sont de ± 1.4 μ (eV). Notons également que les deux composés atteignent leurs valeurs maximales de conductivité électrique d'environ 8.43 10^{19} (Ω m s)$^{-1}$ à -1.5 μ (eV) pour le type n de Ag_2CdSnS_4, et 9.48 10^{19} (Ω m s)$^{-1}$ à -1.3 μ (eV) pour le type n de $Ag_2CdSnSe_4$. Par conséquent, il devient très clair que les deux matériaux présentent la même tendance de variation du potentiel chimique avec la température. Le tableau III. 3 présente les résultats obtenus de la conductivité électrique maximale aux points critiques du type p-/n- des deux composés étudiés à différentes températures. A partir de l'analyse des valeurs enregistrées, on peut remarquer que la température a un faible impact sur la conductivité électrique des deux composés Ag_2CdSnX_4 (X= S, Se).

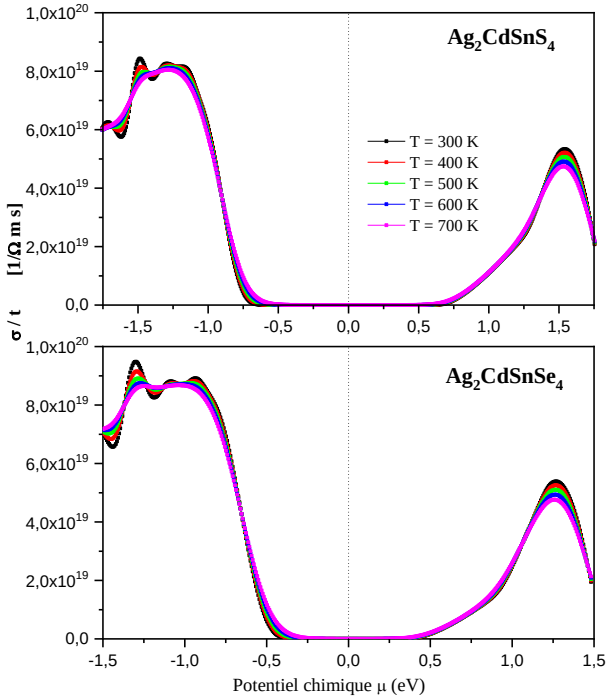


Figure III. 14 La conductivité électrique (σ/t) en fonction de potentiel chimique à différentes températures pour les deux composes étudiés Ag_2CdSnS_4 and $Ag_2CdSnSe_4$.

III. 2. 5. 3. Conductivité thermique

En général, la conductivité thermique ($k = k_e + k_l$) du matériau solide est due au transport des porteurs de charge (électrons et trous) à travers le cristal, et aux vibrations du réseau cristallin (circulation des phonons à travers le réseau). Cependant, dans la méthodologie du code Boltztrap, seules les contributions d'électrons k_e sont comptées, en supposant qu'à haute température, le rôle de la vibration du réseau dans le transfert de chaleur est très faible par rapport aux électrons, il est donc négligé. Pour des dispositifs thermoélectriques efficaces, des matériaux à faible conductivité thermique sont les plus demandés. Les résultats calculés de la conductivité thermique pour les deux composés étudiés en fonction du potentiel chimique et à différentes températures sont représentés sur la Fig.III. 15. Le profil graphique montre qu'à 300 K, le composé Ag_2CdSnS_4 présente une valeur minimale de la conductivité thermique dans un intervalle de ± 0.5 μ (eV) du potentiel chimique. Alors que pour le composé $Ag_2CdSnSe_4$, c'est dans la gamme de ± 0.25 μ (eV) que la conductivité thermique électronique présente ses valeurs les plus faibles, d'où l'efficacité maximale. Par contre, en augmentant la température au-delà de 300 K, on peut observer que les valeurs de la conductivité thermique ont tendance à augmenter du fait d'une réduction des domaines de potentiel chimique de ±0.5μ (eV) et ±0.25μ (eV) pour Ag_2CdSnS_4 et $Ag_2CdSnSe_4$, respectivement. Par conséquent, dans ces régions, les deux composés étudiés présentent une efficacité maximale. Nos résultats calculés de la conductivité

thermique électronique sont répertoriés dans le tableau III. 4 pour le type p et le type n des matériaux étudiés à différentes températures, montrant que la conductivité thermique de type p est plus élevée que le type n. Selon les données obtenues, l'augmentation de la température a provoqué une augmentation de la conductivité thermique au point critique de ±1.75 µ (eV) du potentiel chimique, à la fois pour le type p et le type n des matériaux Ag_2CdSnX_4 (X= S, Se).

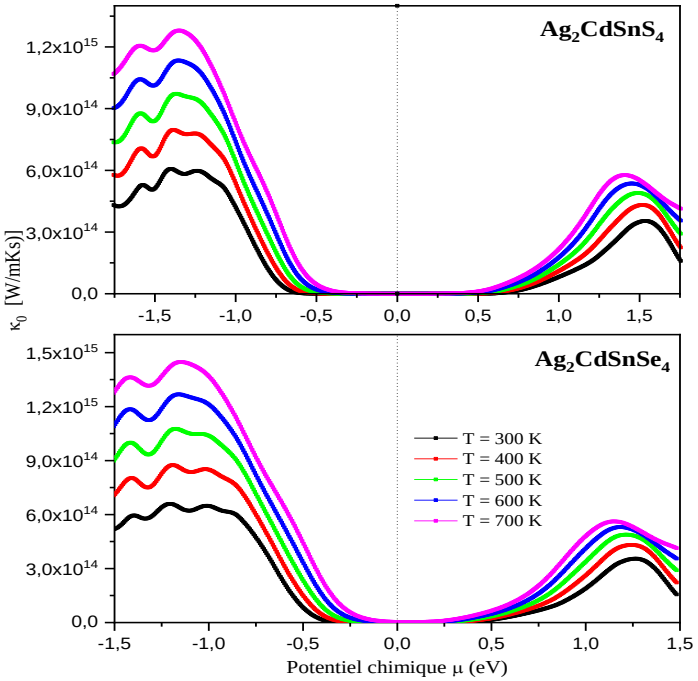


Figure III. 15: La conductivité thermique en fonction de potentiel chimique à différentes températures pour les deux composes étudiés Ag_2CdSnS_4 and $Ag_2CdSnSe_4$.

III. 2. 5. 4. Figure de mérite

Le paramètre de la figure de mérite présente le rendement de production d'énergie des dispositifs thermoélectriques noté $ZT = S^2\sigma T/k$. Les résultats obtenus sont illustrés sur la Fig.III. 16 en fonction du potentiel chimique des composants étudiés Ag_2CdSnX_4 (X= S, Se) à différentes températures. D'après l'analyse de la figure, nous pouvons voir que pour le type p-/n- des deux composés, ZT est approximativement égal à l'unité principalement à température ambiante. De plus, les pics les plus élevés de ZT se situent dans l'intervalle compris entre ±0.5 µ (eV) pour Ag_2CdSnS_4 et ± 0.25 µ (eV) pour $Ag_2CdSnSe_4$, ce qui confirme nos résultats mentionnés ci-dessus concernant Ag_2CdSnS_4 et $Ag_2CdSnSe_4$ présentant leur efficacité la plus élevée en tant que des matériaux thermoélectriques. Il a été prouvé que les matériaux avec un paramètre de facteur de mérite égal ou supérieur à 1 sont considérés comme des candidats prometteurs pour les dispositifs thermoélectriques [33-34].

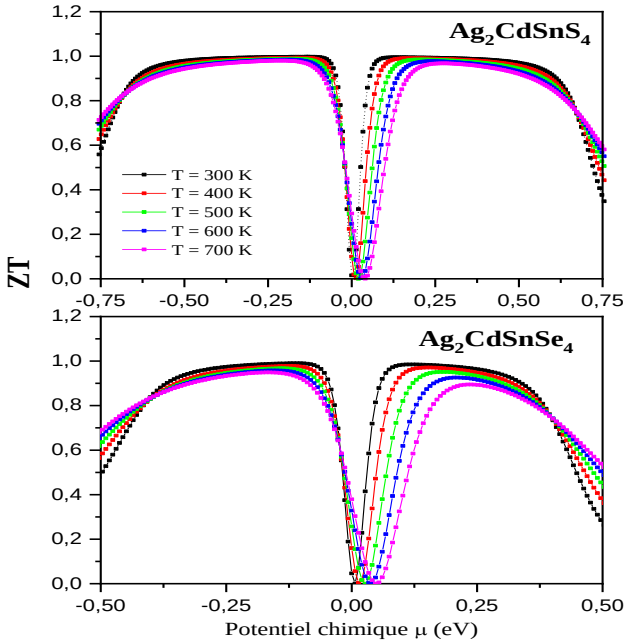


Figure III. 16: Figure de mérite ZT en fonction de potentiel chimique à différentes températures pour les deux composes étudiés Ag_2CdSnS_4 et $Ag_2CdSnSe_4$.

	Ag_2CdSnS_4		$Ag_2CdSnSe_4$	
T (K)	p-type	n-type	p-type	n-type
300	23.37	21.88	14.48	12.87
400	17.85	16.25	11.28	9.5
500	14.5	12.86	9.35	7.48
600	12.29	10.6	8.05	6.14
700	10.67	9.02	7.1	5.2

Table III. 2 les valeurs maximales de coefficient de Seebeck [(10^{-4} VK^{-1})] aux points critiques du type p-/n- à ± 0.72 μ (eV) et ± 0.5 μ (eV) des deux composés étudiés à différentes températures.

	Ag_2CdSnS_4		$Ag_2CdSnSe_4$	
T (K)	p-type	n-type	p-type	n-type
300	8.43	5.35	9.48	5.38
400	8.2	5.21	9.15	5.25
500	8.15	5.06	8.9	5.10
600	8.1	4.9	8.74	4.93
700	8.04	4.74	8.67	4.76

Table III. 3: Les valeurs maximales de la conductivité électrique [(10^{19}) $(\Omega\ m\ s)^{-1}$] à ±1.71 μ (eV) et ±1.4 μ (eV) Pour Ag_2CdSnS_4, et $Ag_2CdSnSe_4$ respectivement.

	Ag_2CdSnS_4		$Ag_2CdSnSe_4$	
T (K)	p-type	n-type	p-type	n-type
300	0.60	0.35	0.65	0.35
400	0.79	0.43	0.87	0.43
500	0.97	0.49	1.07	0.48
600	1.13	0.53	1.26	0.53
700	1.27	0.76	1.44	0.61

Table III. 4: Les valeurs maximales de la conductivité thermique [(10^{15}) (W/Kms)] à ±1.75 μ (eV) et ±1.34 μ (eV) pour Ag_2CdSnS_4et $Ag_2CdSnSe_4$ respectivement.

Références :

[1] Ouled Ali Mohammed ,«Propriétés optoélectroniques du semi-conducteur Cu (In, Ga) Se2Appliquée aux cellules photovoltaïques», Mémoire de Magister en physique , école Normale supérieure de l'enseignement technologique d'Oran, Algérie, (2010/2011).
[2]O.K.Andersen,Phys.Rev.B12,3060,1975.
[3] P.Blaha,K. Schwartz,G. K. H. Madsen,D.Kvasnicka and J. Luitz,Wien2k,«an Augmented Plane wave plus orbital's program for calculating crystal proprieties»,ViennaUniversityOf Technology,(Austria), 2001.

[4] P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. B 136 (1964) 864.J. P, Perdew and Y. Wang, physRev.B.45. 13244.1992

[5]J. P. Perdew and Y. Wang, phys Rev. B. 45. 13244, 1992.

[6] F. Tran, and P. Blaha, Phys. Rev. Lett. 102, 226401, 2009.

[7] Reguieg Soumia,«Etude et modélisation du composé CuInS2pour son utilisation Comme Couche absorbante dans la cellule solaire», Mémoire de Magister en physique, université AbouBekrbelkaid-Tlemcen,(Algérie),2012.
[8] Bennacer. Hamza, Contribution au développement des nouvelles cellules solaire à base des semi-conducteurs composés", thèse doctorat en science, université DL de Sidi Bel abbes, 2015.
[9] Ouahrani Tarik, 'Calcul des propriétés structurales, thermiques et optiques des composés chalcopyrites par la méthode FP-LAPW', thèse de doctorat en physique, UniversitédeTlemcen, 2011.

[10] Peter Blaha, Karlheinz Schwarz, Georg Madsen, Dieter Kvasnicka and Joachim Luitz, "Wien2k An Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties", User's Guide, WIEN2k 14.2, Vienna University of Technology, Inst, of Physical and Theoretical Chemistry, Getreidemarkt 9/156, A-1060 Vienna/Austria.2014
[11] Samia Lamraoui, ''Etude des propriétés physico-chimiques de semi-conducteurs ternaires etcalcul à partir de premiers principes'', Thèse de doctorat en science, Université Badji Mokhtar–Annaba,2014.

[12] G. Nénert and T. T. M. Palstra, J. Phys.: Condens. Matter 21, 176002, 2009.

[13] S. Chen, X. G. Gong, A. Walsh, and S.-H. Wei, Phys. Rev. B 79,165211, 2009.

[14] H. Katagiri, K. Jimbo, W. S. Maw, K. Oishi, M. Yamazaki, H. Araki, and A. Takeuchi, Thin Solid Films 517, 2455, 2009.

[15] T. Fries, Y. Shapira, F. Palacio, M. C. Morón, G. J. McIntyre, R. Kershaw, A. Wold, and E. J. McNiff, Phys. Rev. B 56, 5424, 1997.

[16] O.V. Parasyuk, L.V. Piskach, Y.E. Romanyuk, I.D. Olekseyuk, V.I. Zaremba, V.I. Pekhnyo, J. Alloys Compd. 397 (1–2) 85–94 2005.

[17]Dechoucha Djamel, ‘’Etude des propriétés électronique etoptique linéaire pour la chalcopyrite CuAlTe2’’, Mémoire Master en électronique, Université Mohamed-Boudiaf de M’sila, 2015.

[18]Shiyou Chen, X. G. Gong, Aron Walsh, and Su-Huai Wei Phys. Rev. B 79, 165211 2009.

[19] S. Siebentritt, M. Igalson, C. Persson, and S. Lany, P r o g. P h o t o v o l t: R e s. A p p l. 18: 390–410 2010.

[20] C. Ambrosch-Draxl and J. O. Sofo, Comput. Phys. Commun. 175, 1 2006.

[21]K.Nouneh, A.H.Reshak, S.Auluck, I.V.Kityk, R.Viennois, S.Benet, S.Charar. Journal of Alloys and Compounds, V.437, pp. 39-46 (2007); Ali Hussain Reshak, DaliborStys, S. Auluck and I. V. Kityk. . Journal Physical Chemistry B. V. 113, pp 12648–12654 2009.

[22] A. Ghosh, R. Thangavel, M. Rajagopalan, J Mater Sci 48:8259–8267 2013.

[23] C. Persson, JApplPhys 107:053710 2010.

[24] H. Zhao, C. Persson, Thin Solid Films 519:7508 2011.

[25] M. L. Cohen and J. Chelikowsky, “Electronic Structure and Optical Properties of Semiconductors,” 2nd ed. Springer Series on Solid State Science,Vol. 75. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 1989.

[26] P. T. Yu and M. Cardona, “Fundamentals of Semiconductors. ”SpringerVerlag, Berlin, Heidelberg, 1996.

[27] G. Parjadis de Larivière, G. M. Frigerio, J. Rivory and F. Abelès, Applied Optics, 31, N°28, pp. 6056- 6060 1992.

[28] Spiller E., "Multilayer X-ray mirrors", University of Rochester, New-York, p. 10 1986.

[29] O. K. Andersen, Phys. Rev. B 12, 3060 1975.

[30] H. A. Macleod, Thin Film Optical Filters, second ed., Adam Hilger, Bristol, 1986.

[31] M. Born, E. Wolf, Principles of Optics, third ed., Pergamon, Oxford, (sect 1.5.3) 1965.

[32] J. Zhang, Transport studies of the Electrical, Magnetic and Thermoelectric Properties of Topological insulator Thin Films, Springer, 99 2016.

[33] O. Rabin, L. Yu-Ming and M. S. Dresselhaus, Appl. Phys. Lett., 79, 81-83 2001.

[34] T. Takeuchi, Mater. Trans., 50, 2359–2365. 2009.

Conclusion Générale

Une étude détaillée des chalcogénures composés de kesterite quaternaire Ag_2CdSnX_4 (X= S, Se) a été présentée dans ce travail. Cette étude a été réalisée en utilisant l'une des méthodes DFT-FP-LAPW+lo du premier principe les plus précises implémenté dans le code de calcul WIEN2K, et en conséquence, les propriétés structurales, optoélectroniques et thermoélectriques des composés étudiés ont été réalisées. Pour le potentiel d'échange-corrélation, PBE-GGA en conjonction avec l'approximation de Beck-Johnson modifiée (mBJ) a été mis en œuvre. Les résultats calculés ont révélé que bien que les deux matériaux ont un gap direct au point Γ, c'est-à-dire au centre BZ, le composé à base de S présentait une bande interdite d'énergie plus élevée que le composé à base de Se, c'est-à-dire E_g (Ag_2CdSnS_4) - E_g ($Ag_2CdSnSe_4$) = 0.54 eV. Le comportement des paramètres optiques est assez similaire pour les deux matériaux étudiés, montrant une forte absorption dans la lumière UV. Par ailleurs, les résultats donnés ont été corroborés par l'étude des couches minces dans laquelle nous avons noté un bon niveau d'absorbance, près de 85% dans l'ultraviolet ainsi que dans la partie visible des spectres pour les deux matériaux et pour les deux cas de couches minces étudiés (couche suspendu sur un substrat transparent et une couche autoportante). De plus, dans la même étude, nous avons constaté que l'amplitude de la réflectance des films minces Ag_2CdSnX_4 (X = S, Se) augmentait avec l'augmentation de leurs valeurs d'épaisseur. Au contraire, les spectres de transmittance ont montré un comportement opposé à celui de la réflectance. Enfin, les propriétés de transport ont été évaluées en utilisant le code BoltzTrap. A partir de l'analyse des résultats obtenus, il a été constaté qu'à proximité du niveau de Fermi ces matériaux présentent la valeur minimale de la conductivité thermique électronique ; par conséquent, une efficacité maximale est atteinte. De plus, les deux composés étudiés ont montré les valeurs les plus élevées du coefficient de Seebeck à 300 K et se sont avérés diminuer avec l'augmentation de la température. À température ambiante, Ag_2CdSnS_4 et $Ag2CdSnSe_4$ possédaient un facteur de mérite autour de l'unité, ce qui fait de ces matériaux des candidats potentiels pour des applications technologiques thermoélectriques.

Résumé :

L'efficacité d'appareils comme l'hybride PV/TE dépend de facteurs importants "haute absorbance avec des matériaux à haute teneur en ZT" et l'amélioration des performances de ceux existants sont des problèmes critiques. Puisque, dans cette étude, nous rapportons essentiellement le revêtement optique et les caractéristiques thermoélectriques des composés Ag2CdSnS4 et Ag2CdSnSe4 à structure késtérite. Ces investigations sont effectuées au niveau de la méthode "onde plane augmentée linéarisée à plein potentiel plus orbitale locale, FP-L (APW + lo)" encadrée dans la méthode "théorie fonctionnelle de la densité (DFT)" incluant les effets relativistes. L'étude du revêtement optique a montré que les deux matériaux étudiés ont un bon niveau d'absorbance (A), environ 80% dans la partie visible des spectres. De plus, nous avons constaté que l'amplitude de la réflectance (R) des films minces Ag2CdSnX4 (X = S, Se) augmentait avec l'augmentation des valeurs d'épaisseur du film, tandis que les spectres de transmission (T) présentaient un comportement inverse. Ces résultats sont corroborés par l'étude des propriétés de transport en utilisant le code Boltztrap, et en conséquence la conductivité électrique, les coefficients Seebeck, la conductivité thermique électronique ainsi que les paramètres de facteur de mérite ont été évalués et analysés en fonction du potentiel chimique pour les deux composés étudiés à cinq niveaux de températures. En conséquence, d'après les résultats obtenus, les deux semi-conducteurs étudiés ont un potentiel élevé pour être Utilisés dans des systèmes hybrides PV/TE.

Abstract :

The efficiency of the devices like hybrid PV/TE depends on important factors “high-absorbance with high-ZT materials” and to improve the performance of existing ones are critical issues. Since, in this study, we report essentially the optical coating, and thermoelectric features of the kesterite-structured Ag_2CdSnS_4 and $Ag_2CdSnSe_4$ compounds. These investigations are performed at the level of “full-potential linearized augmented plane wave plus local orbital method, FP-L(APW+lo)” framed within “density functional theory (DFT)” method including relativistic effects. The study of the optical coating showed that both investigated materials have a good level of absorbance (A), approximately 80% in the visible part of the spectra. Further, we found that the magnitude of reflectance (R) of the Ag_2CdSnX_4 (X=S, Se) thin films was increasing with the increase of the film thickness values, while the transmittance (T) spectra showed a reverse behavior. These results are corroborated by the study of the transport properties by employing the Boltztrap code, and correspondingly electrical conductivity, Seebeck coefficients, electronic thermal conductivity as well as the figure of merit parameters were evaluated and analyzed as a function of the chemical potential for both investigated compounds at fivelevels of temperatures. As consequence, from the obtained results, both studied semiconductors hold high potential to be used in hybrid PV/TE systems.

الملخص:

تعتمد كفاءة الأجهزة مثل الخلايا الكهروضوئية الهجينة على عوامل مهمة "الامتصاص العالي مع المواد عالية ZT" وتحسين اداء الأجهزة الموجودة هي قضايا حاسمة. في هذه الدراسة ، أبلغنا بشكل أساسي عن الطلاء البصري والميزات الكهروحرارية لمركبات Ag2CdSnS4 و Ag2CdSnSe4. يتم إجراء هذه التحقيقات على مستوى "الموجة المستوية المعززة الخطية ذات الإمكانات الكاملة بالإضافة إلى الطريقة المدارية المحلية ، FP-L (APW + lo)" ضمن طريقة "نظرية الكثافة الوظيفية (DFT)" بما في ذلك التأثيرات النسبية. أظهرت دراسة الطلاء البصري أن كلا المادتين المدروستين تتمتعان بمستوى جيد من الامتصاص (A) ، حوالي 80٪ في الجزء المرئي من الأطياف. علاوة على ذلك ، وجدنا أن حجم الانعكاس (R) للأغشية الرقيقة Ag2CdSnX4 (X = S ، Se) يتزايد مع زيادة قيم سماكة الفيلم ، بينما أظهر أطياف النفاذية (T) سلوكًا عكسيًا. تم تأكيد هذه النتائج من خلال دراسة خصائص النقل من خلال استخدام كود Boltztrap ، وتم تقييم وتحليل الموصلية الكهربائية المقابلة ومعاملات Seebeck والتوصيل الحراري الإلكتروني بالإضافة إلى رقم معلمات الاستحقاق كدالة للقدرة الكيميائية لكل من التحقيق. مركبات عند خمسة مستويات من درجات الحرارة. نتيجة لذلك ، من النتائج التي تم الحصول عليها ، كل من أشباه الموصلات المدروسة لديها إمكانات عالية لاستخدامها في أنظمة PV / TE الهجينة