

UNIVERSITE MOHAMED BOUDIAF - M'SILA

FACULTE DE TECHNOLOGIES

DEPARTEMENT D'ELECTRONIQUE



Numéro de série :

Numéro d'inscription :

Thèse

Présentée pour l'obtention du diplôme de

DOCTORAT SCIENCES

Spécialité : Electronique

Option : Electronique

THEME

**Contribution à l'étude des propriétés optoélectroniques des
semiconducteurs à base des éléments chalcogènes :
Application photovoltaïque**

Présenté par

SERAI Housseyn

Soutenu le : 20 / 11 /2024

Présentée et soutenue devant le jury compose de :

BOURAS Mounir	Professeur	U. M'sila	Président
BENNACER Hamza	Professeur	U. M'sila	Encadreur
ZIANE Mohamed Issam	MCA	ESGEE.Oran	Co-Encadreur
GHELLAB Torkia	MCA	U. M'sila	Examinatrice
ASSALI Abdenacer	DR	UROP.Sétif	Examineur
BENAISSA Salim	DR	UROP.Sétif	Examineur

Année universitaire : 2024/2025

A *~ mon père « Belkacem », qu'Allah ait son âme.*
~ ma mère, mon épouse, mes enfants, ainsi que mes sœurs et mes frères

REMERCIEMENTS

Je souhaite exprimer ma profonde reconnaissance envers le Professeur BOURAS Mounir de université Mohamed Boudiaf - M'sila, président du comité d'évaluation de ma thèse. Un immense merci à les membres du comité d'évaluation de ma thèse : ASSALI Abdenacer, directeur de recherche au UROP-Sétif, à BENAÏSSA Salim, directeur de recherche au UROP-Sétif, et à GHELLAB Torkia, MCA à université Mohamed boudiaf - M'sila.

Je souhaite exprimer ma sincère reconnaissance envers le Professeur BENNACER Hamza de l'université mohamed boudiaf - M'sila, qui a non seulement accepté la difficile tâche de superviser ma thèse, mais m'a également encouragé tout au long du processus. Je lui suis particulièrement reconnaissant pour son dévouement à partager ses connaissances scientifiques et ses idées.

Je tiens à exprimer ma reconnaissance envers le co-encadreur, ZIANE Mohamed Issam, MCA à E. S. G. E. E. d'Oran pour son aimable soutien et ses précieux conseils. Son aide a toujours été très appréciée, son attitude encourageante, son soutien a toujours été extrêmement valorisé, sa positivité et son enthousiasme m'ont donné la liberté de mener mes recherches et m'ont toujours réconforté lorsque j'avais besoin de conseils.

Je veux remercier Monsieur BOUKORTT Abdelkader, qui est professeur à l'université de Mostaganem et responsable du laboratoire "ECP3M", pour sa compréhension, sa gentillesse et son soutien ont été très importants pendant que je réalisais ma thèse. Je veux remercier tous mes collègues du laboratoire ECP3M pour leur gentillesse et leur bonne humeur.

Je veux aussi remercier tous les professeurs et responsables du département d'électronique de la faculté de technologie à université mohamed boudiaf - M'sila pour leur aide constante. Je veux remercier mes amis HADJAB Moufdi, BOUGUERRA Abderrahmen et FAKHET Fouad pour leur aide.

Université Mohamed Boudiaf - M'sila

Faculté de Science et Technologie

Département d'Electronique

Thèse de doctorat sciences

H. SERAI

Housseyn.serai@univ-msila.dz

Contribution à l'étude des propriétés optoélectroniques des semi-conducteurs à base des éléments chalcogènes : Application photovoltaïque

Résumé : Actuellement, les recherches en cours se concentrent sur l'avancement des cellules solaires utilisant des éléments plus abondants et moins toxiques. Plusieurs facteurs déterminent l'efficacité des cellules solaires dans la conversion de la lumière solaire en énergie. Les matériaux photovoltaïques avec des bandes interdites optimales pour la conversion photovoltaïque, des coefficients d'absorption élevés, une stabilité dans diverses situations, une rentabilité et un impact environnemental minimal sont privilégiés. Les matériaux à base de chalcogénures de cuivre, en particulier les composés quaternaires tels que les CZTS, ont été étudiés de manière approfondie en raison de leurs propriétés électriques favorables, de leur évolutivité rentable et de leur présence abondante dans l'écorce terrestre. Cette étude a pour objectif d'examiner la structure de type kesterite des composés $\text{Cu}_2\text{BeSnS}_4$, $\text{Cu}_2\text{BeSnSe}_4$ et $\text{Cu}_2\text{BeSnTe}_4$ utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et la méthode de l'onde plane augmentée linéaire à potentiel complet (FP-LAPW). L'étude démontre que les composés $\text{Cu}_2\text{BeSnS}_4$ et $\text{Cu}_2\text{BeSnSe}_4$ sont des semi-conducteurs avec des gaps d'énergies directs au point Γ , tandis que $\text{Cu}_2\text{BeSnTe}_4$ présente un gap indirect ($\Gamma \rightarrow X$). Les propriétés électroniques et optiques de ces matériaux indiquent leur utilité potentielle dans diverses applications optoélectronique. Ainsi, les résultats fournissent des informations précieuses sur les applications photovoltaïques possibles de ces composés. En outre, nous avons exploré la possibilité de moduler ces propriétés dans le cadre de la proposition et de la conception de nouvelles cellules solaires utilisant ces composés comme base.

Mots clés : Ab-initio, DFT, FP-LAPW, Chalcogénure, kesterite, Stannite, propriétés optoélectronique, cellules solaires.

ملخص : حاليًا ، تتركز الأبحاث الجارية على تطوير الخلايا الشمسية التي تستخدم عناصر أكثر وفرة وأقل سمية. تحدد عدة عوامل فعالية الخلايا الشمسية في تحويل ضوء الشمس إلى طاقة. تفضل المواد الكهروضوئية التي تحتوي على فجوات نطاق مثلى للتحويل الكهروضوئي، ومعاملات امتصاص عالية، واستقرار في ظروف متنوعة، وتكلفة منخفضة وتأثير بيئي ضئيل. لقد تم دراسة المواد القائمة على الكالكوجينيد والنحاس، وخاصة المركبات الرباعية مثل CZTS ، بشكل مكثف لأكثر من ثلاثة عقود نظرًا لخصائصها الكهربائية المواتية، وقابليتها للتوسع بتكلفة منخفضة، وتوافرها الواسع في القشرة الأرضية. تهدف هذه الدراسة إلى فحص بنية التوازن لكستريت لمركبات Cu_2BeSnS_4 و $Cu_2BeSnSe_4$ و $Cu_2BeSnTe_4$ باستخدام نظرية الكثافة الوظيفية (DFT) وطريقة الموجة المستوية الموسعة خطيًا بكامل الإمكانيات (FP-LAPW). تظهر الدراسة أن المركبين Cu_2BeSnS_4 و $Cu_2BeSnSe_4$ هما شبه موصلين بفجوات نطاق مباشرة عند النقطة Γ ، بينما يقدم مركب $Cu_2BeSnTe_4$ فجوة نطاق غير مباشرة ($\Gamma \rightarrow X$). تشير الخصائص الإلكترونية والبصرية لهذه المواد إلى فائدتها المحتملة في التطبيقات البصرية والإلكترونية والفوتونية والكهروضوئية. توفر النتائج معلومات قيمة حول التطبيقات الكهروضوئية المحتملة لهذه المركبات. بالإضافة إلى ذلك، حاولنا تعديل هذه الخصائص في اقتراح وتصميم خلايا شمسية جديدة تعتمد على هذه المركبات.

الكلمات المفتاحية : Ab-initio ، DFT ، FP-LAPW ، كالكوجينيد، كستريت، ستانيت، الخصائص البصرية والإلكترونية، الخلايا الشمسية، wx-AMPS-1D

Abstract : Currently, ongoing research is focuses on advancing solar cells using more abundant and less toxic elements. Several factors determine the efficiency of solar cells in converting sunlight into energy. Photovoltaic materials with optimal band gaps for photovoltaic conversion, high absorption coefficients, stability in various conditions, cost-effectiveness, and minimal environmental impact are preferred. Copper chalcogenide-based materials, particularly quaternary compounds such as CZTS, have been extensively studied due to their favourable electrical properties, cost-effective scalability, and abundant presence in the Earth's crust. This study aims to examine the kesterite-type structure of the compounds Cu_2BeSnS_4 , $Cu_2BeSnSe_4$, and $Cu_2BeSnTe_4$ using density functional theory (DFT) and the Full-Potential Linearized Augmented Plane Wave (FP-LAPW). The study demonstrates that the compounds Cu_2BeSnS_4 and $Cu_2BeSnSe_4$ are semi-conductors with direct energy gaps at the Γ point, while $Cu_2BeSnTe_4$ exhibits an indirect gap ($\Gamma \rightarrow X$). The electronic and optical properties of these materials indicate their potential usefulness in various optoelectronic applications. Thus, the results provide valuable information on the possible photovoltaic applications of these compounds. Furthermore, we explored the possibility of modulating these properties within the framework of the proposal and design of new solar cells using these compounds as a basis.

Key-words : Ab-initio, DFT, FP-LAPW, Chalcogenide, kesterite, Stannite, optoelectronic properties, solar cells.

TABLE DES MATIERES

TABLE DES MATIERES	V
LISTE DES FIGURES	VIII
LISTE DES TABLEAUX	XI

INTRODUCTION GENERALE

1. Introduction générale	1
--------------------------	---

CHAPITRE I : SEMICONDUCTEURS À BASE D'ÉLÉMENTS CHALCOGENES

I.1. Introduction	4
I.2. Matériaux à base de chalcogènes	4
I.2.1. Composés à base de chalcogènes	7
I.2.2. Chalcogénures de béryllium	8
I.3. Semi-conducteurs $Cu_2-II-IV-VI_4$	9
I.4. Structure cristalline des semi-conducteurs $Cu_2-II-IV-VI_4$	10
I.4.1. Structures cristallines de la kesterite et de la stannite	10
I.4.2. Première zone de Brillouin	12
I.5. Propriétés électroniques des semi-conducteurs $Cu_2-II-IV-VI_4$	13
I.5.1. Structure des bandes électroniques	13
I.6. Propriétés optiques des semi-conducteurs $Cu_2-II-IV-VI_4$	14
I.7. Conclusion	16
I.8. Références bibliographiques du chapitre 1	17

CHAPITRE II : GÉNÉRALITÉ SUR LES CELLULES PHOTOVOLTAÏQUE EN COUCHES MINCES

II.1. Introduction	20
II.2. Historique et progrès des cellules photovoltaïques	20
II.3. Compréhension et composition des cellules solaires	21
II.4. Propriétés électriques et paramètres d'une cellule solaire	22
II.4.1. Caractérisation de la relation entre le courant-tension (J-V)	22
II.4.2. Critères de sélection des matériaux photovoltaïques	26
II.5. Évolution des cellules photovoltaïques	27

II.5.1. Cellules cristallines	27
II.5.2. Cellules photovoltaïques à base de CIGS	28
II.5.2.1. Technologie des cellules photovoltaïques à base de CIGS	29
II.5.2.2. Structure d'une cellule photovoltaïque à base de CIGS	29
II.6. Cellules solaires en couches minces à base de chalcogénures	30
II.7. Conclusion	32
II.8. Références bibliographiques du chapitre 2	32

CHAPITRE III : METHODES DU CALCUL : PRESENTATION ET DESCRIPTION

III.1. Introduction	34
III.2. Formule fondamentale de la mécanique quantique	34
III.3. Approximation de séparation Born-Oppenheimer	36
III.4. Théorie approximative de Hartree-Fock	37
III.5. Exploration de la DFT	40
III.5.1. Méthode de Thomas-Fermi	41
III.5.2. Théorèmes de Hohenberg et Kohn	41
III.5.3. Équations de Kohn-Sham	42
III.5.4. Approximation de la densité électronique locale	44
III.5.5. Approximation du gradient généralisé	46
III.5.6. Approximation d'échange-corrélation généralisée en potentiel effectif	47
III.5.7. Formalisme du potentiel modifié de Becke-Johnson	47
III.6. Résolution des équations fondamentales de Kohn-Sham	49
III.7. Exploits de la DFT	49
III.8. Méthode des ondes planes augmentées linéarisées en potentiel complet	50
III.8.1. Approche FP-LAPW	52
III.8.2. Fondement de la « FP-LAPW »	54
III.9. Logiciel de simulation des structures cristallines	54
III.9.1. Architecture et organisation	55
III.9.2. Synthèse du programme	57
III.9.3. Composants clés et fonctions des programmes du code WIEN2k	57
III.10. Conclusion	58
III.11. Références bibliographiques du chapitre 3	58

CHAPITRE IV : PROPRIETES OPTOÉLECTRONIQUES DES COMPOSES $\text{Cu}_2\text{BeSnX}_4$ (X=S, Se et Te) : APPLICATION PHOTOVOLTAÏQUE

IV.1. Introduction	62
IV.2. Présentation des matériaux : $\text{Cu}_2\text{BeSnX}_4$ (X = S, Se et Te)	62
IV.3. Présentation de la méthode de calcul adoptée	63
IV.3.1. Détails du processus de calculs	63
IV.4. Propriétés structurales	64
IV.4.1. Géométrie et optimisation du volume	66
IV.5. Propriétés électroniques	67
IV.6. Propriétés optiques	76
IV.6.1. Fonction diélectrique	77
IV.6.2. Coefficient d'absorption	80
IV.6.3. Indice de réfraction	81
IV.6.4. Coefficient de réflectivité	83
IV.7. Cellules solaires chalcogènes	85
IV.7.1. Structure de la cellule solaire	85
IV.7.2. Simulation numérique de la cellule solaire	86
IV.7.3. Optimisation de la structure de la cellule solaire	89
IV.7.4. Résultats de simulation numérique avec wxAMPS-1D	89
IV.8. Conclusion	91
IV.8. Références bibliographiques du chapitre 4	92

CONCLUSION ET PERSPECTIVES

Conclusion et perspectives	96
Liste des articles publiés et des conférences	99

LISTE DES FIGURES

CHAPITRE I

- Figure I.1 Orbitales atomiques (AO) et leurs énergies pour les éléments du groupe VI (y compris les chalcogènes S, Se et Te), ainsi que pour les éléments métalliques de transition typiques présents sous forme de cations dans les composés 5
- Figure I.2 Diagramme de réseau schématique illustrant les différentes catégories de matériaux semi-conducteurs, classées en fonction du regroupement des anions 6
- Figure I.3 Informations sur le Béryllium (Be) - Tableau Périodique 9
- Figure I.4 Représentation en perspective 3D des structures CZTS de type (a) Kesterite et (b) Stannite 11
- Figure I.5 Première zone de Brillouin pour le réseau tétraédrique 12
- Figure I.6 Structures de bandes d'énergie électroniques de CZTS et CZTSe, calculées à l'aide d'une approche GW auto-consistante à la pointe de la technologie 14

CHAPITRE II

- Figure II.1 Nombre de publications par année (2001-2024) sur les différentes générations de cellules solaires, les statistiques sont extraites de la base de données ScienceDirect 21
- Figure II.2 Analyse comparative des lignes qui décrivent l'évolution du courant en fonction de la tension d'une cellule solaire dans le noir complet et sous la lumière du jour 24
- Figure II.3 Graphe des meilleurs rendements enregistrés pour les cellules et technologie PV depuis 1975 à ce jour (NREL, version 04-04-2024) 27
- Figure II.4 Description détaillée d'une cellule photovoltaïque CIGS avec module mince et image MEB de la cellule 30

CHAPITRE 3

- Figure III.1 Interconnexion des formules de Kohn-Sham 43
- Figure III.2 Densité de deux particules d'hélium 43

Figure III.3	Comparaison des largeurs de bande interdites (E_g) théoriques et expérimentales pour différents semi-conducteurs, matériaux et isolants, obtenues à partir de diverses méthodes	48
Figure III.4	Cycle auto-cohérent de la DFT en calcul électronique	50
Figure III.5	Approche de l'approximation du potentiel Muffin-tin en calcul électronique	51
Figure III.6	Description du potentiel cristallin dans un réseau carré bidimensionnel	51
Figure III.7	Distribution de la maille élémentaire en zones interstitielles et en sphères atomiques	53
Figure III.8	Schéma de la méthode FP-LAPW est présenté dans le contexte du logiciel WIEN2k	56

CHAPITRE IV

Figure IV.1	Cellule unitaire conventionnelle de $\text{Cu}_2\text{BeSnX}_4$ ($X=\text{S}, \text{Se}, \text{et Te}$) dans la structure de Kesterite tétragonale	65
Figure IV.2	Énergie totale calculée en fonction du volume de $\text{Cu}_2\text{BeSnX}_4$ ($X=\text{S}, \text{Se}, \text{et Te}$) dans la structure de Kesterite tétragonale selon l'approximation LDA	66
Figure IV.3	Structure de bande électronique et densité d'état totale de $\text{Cu}_2\text{BeSnS}_4$, calculée par l'approximation TB-mBJ	68
Figure IV.4	Structure de bande électronique et densité d'état totale de $\text{Cu}_2\text{BeSnSe}_4$, calculée par l'approximation TB-mBJ	69
Figure IV.5	Structure de bande électronique et densité d'état totale de $\text{Cu}_2\text{BeSnTe}_4$, calculée par l'approximation TB-mBJ	70
Figure IV.6	Densité d'états partielle calculée pour $\text{Cu}_2\text{BeSnS}_4$ (TB-mBJ)	74
Figure IV.7	Densité d'états partielle calculée pour $\text{Cu}_2\text{BeSnSe}_4$ (TB-mBJ)	75
Figure IV.8	Densité d'états partielle calculée pour $\text{Cu}_2\text{BeSnTe}_4$ (TB-mBJ).	76
Figure IV.9	Calcul de la partie réelle de la fonction diélectrique pour $\text{Cu}_2\text{BeSnS}_4$, $\text{Cu}_2\text{BeSnSe}_4$, et $\text{Cu}_2\text{BeSnTe}_4$ en utilisant l'approximation TB-mBJ	79
Figure IV.10	Calcul de la partie imaginaire de la fonction diélectrique pour $\text{Cu}_2\text{BeSnS}_4$, $\text{Cu}_2\text{BeSnSe}_4$ et $\text{Cu}_2\text{BeSnTe}_4$ en utilisant TB-mBJ	79

Figure IV.11	Absorption calculée $\alpha(\omega)$ de $\text{Cu}_2\text{BeSnS}_4$, $\text{Cu}_2\text{BeSnSe}_4$ et $\text{Cu}_2\text{BeSnTe}_4$ à l'aide de l'approximation TB-mBJ	81
Figure IV.12	Indice réfractif $n(\omega)$ calculé de $\text{Cu}_2\text{BeSnS}_4$, $\text{Cu}_2\text{BeSnSe}_4$ et $\text{Cu}_2\text{BeSnTe}_4$ à l'aide de l'approximation TB-mBJ	82
Figure IV.13	Réflectivité calculée $R(\omega)$ de $\text{Cu}_2\text{BeSnS}_4$, $\text{Cu}_2\text{BeSnSe}_4$, et $\text{Cu}_2\text{BeSnTe}_4$ à l'aide de l'approximation TB-mBJ	84
Figure IV.14	Diagramme de la structure de la cellule solaire composée de ZnO : Al, ZnO, CdS, matériau absorbant et Mo (oxyde métallique)	86
Figure IV.15	Interface principale wxAMPS	87
Figure IV.16	Courbe courant-tension (J-V) d'une cellule solaire à base de $\text{Cu}_2\text{BeSnS}_4$	90

LISTE DES TABLEAUX

CHAPITRE I

Tableau I.1	Divers systèmes de chalcogénures amorphes, accompagné d'exemples représentatifs	7
Tableau I.2	Abondance terrestre par unité d'atome de quelques éléments bruts utilisés pour diverses applications de cellules solaires (en %)	16

CHAPITRE II

Tableau II.1	Principaux matériaux absorbants à base de cuivre (La composition de l'alliage x peut varier de 0 à 1)	31
--------------	---	----

CHAPITRE IV

Tableau IV.1	Propriétés structurales calculées pour les composés de kesterite $\text{Cu}_2\text{BeSnS}_4$, $\text{Cu}_2\text{BeSnSe}_4$ et $\text{Cu}_2\text{BeSnTe}_4$	67
Tableau IV.2	Valeurs calculées de l'énergie de gap « E_g » en électron-volt (eV) pour $\text{Cu}_2\text{BeSnS}_4$, $\text{Cu}_2\text{BeSnSe}_4$ et $\text{Cu}_2\text{BeSnTe}_4$	72
Tableau IV.3	Paramètres calculés des valeurs optiques statiques, y compris la diélectrique statique $\epsilon_1(0)$, l'indice réfractif statique $n(0)$, et l'index réfléchissant $R(0)$	83
Tableau IV.4	Paramètres du matériau absorbant de la cellule solaire utilisé pour les simulations	89
Tableau IV.5	Paramètres électriques obtenus de la cellule solaire à films minces optimisées	90

Introduction générale

Depuis quelques décennies, la consommation croissante des combustibles fossiles, associée à l'épuisement inévitable des ressources mondiales en énergie fossile et en énergie d'origine thermonucléaire, a engendré plusieurs crises pétrolières et économiques. De plus, ces phénomènes ont contribué aux changements climatiques causés par l'effet de serre. Ces défis, parmi d'autres, représentent des obstacles majeurs que l'humanité devra affronter au cours du 21^{ème} siècle et au-delà. Les recherches scientifiques dans ce domaine se sont principalement orientées vers les ressources d'énergie abondantes et renouvelables. Parmi les différentes sources d'énergies renouvelables disponibles, le soleil, considéré comme une ressource majeure et abondante. L'énergie solaire, captée grâce à des panneaux solaires ou des systèmes de concentration solaire, offre un potentiel considérable pour répondre aux besoins énergétiques de manière propre et durable. La technologie photovoltaïque, en constante évolution, s'appuie largement sur les avancées dans le domaine des semi-conducteurs. En capturant l'énergie solaire et en la convertissant directement en électricité, cette technologie tire parti des ressources offertes par l'électronique, notamment dans le secteur des semi-conducteurs.

De même, la physique computationnelle des semi-conducteurs progresse grâce à l'utilisation croissante de matériaux avancés. Ces avancées matérielles contribuent à optimiser l'efficacité et la fiabilité des dispositifs photovoltaïques, ouvrant ainsi la voie à des solutions énergétiques plus durables et efficaces pour l'avenir. La science des matériaux progresse rapidement, offrant des résultats prometteurs à l'échelle nanométrique. Les caractéristiques physiques des semi-conducteurs, en tant que secteur de premier plan de la science des matériaux condensés, attirent l'attention tant dans le cadre de la recherche fondamentale que pour leurs applications concrètes telles que l'optoélectronique, la photonique, l'énergie solaire et l'aérospatiale [1].

De nombreuses études sont menées sur les semi-conducteurs utilisés dans la production de ces cellules solaires afin de trouver de nouveaux matériaux qui permettent de produire des cellules solaires plus rentables que celles utilisant du silicium [2]. Le silicium (Si) est utilisé dans les premières technologies de fabrication des cellules photovoltaïques, avec trois formes différentes : le silicium monocristallin, constitué d'un seul cristal de silicium pur, est réputé pour son efficacité énergétique élevée et son rendement élevé, mais reste généralement plus coûteux à produire en raison de la complexité de son processus de fabrication [3]. Le silicium multi-cristallin, composé de multiples petits cristaux de silicium, moins coûteux à produire que le monocristallin, il présente généralement un rendement légèrement inférieur comparé au silicium monocristallin. Le silicium amorphe, qui est désordonné dans sa structure cristalline,

est moins cher à produire que les autres formes cristallines, mais il présente généralement un rendement inférieur. Ce dernier est souvent utilisé dans des applications où l'efficacité énergétique n'est pas la priorité absolue. Actuellement, le silicium domine le marché mondial des panneaux solaires avec plus de 90 % de part de marché [4].

Pour améliorer les cellules solaires et réduire leurs coûts, des recherches se concentrent sur de nouvelles technologies utilisant des matériaux innovants [5]. Par exemple, la technologie des couches minces à base de semi-conducteurs à structure de chalcogénures est privilégiée car elle a une bonne capacité à absorber le rayonnement solaire grâce à son gap énergétique optimal. En utilisant des fines couches de ces matériaux, on peut fabriquer des cellules solaires rentables et efficaces pour différents usages photovoltaïques. La compréhension approfondie des caractéristiques des matériaux, obtenue grâce à une analyse théorique basée sur des modèles de premiers principe, s'associe aux outils de simulation numérique en sciences des matériaux. Ces outils permettent de prédire les propriétés de nouveaux matériaux lorsque les expériences directes sont complexes ou trop coûteuses à réaliser. Ainsi, cette combinaison de méthodes théoriques et de simulations numériques offre une approche efficace pour la conception et le développement de cellules solaires innovantes. En même temps, la simulation numérique nous permet d'analyser de manière précise les propriétés physiques des matériaux, qu'ils soient massifs ou en couches minces, et d'étudier différentes possibilités de modélisation afin d'orienter l'industrie vers les choix les plus avantageux en termes d'utilisation et de coût.

Dans le domaine de la modélisation des matériaux solides, la méthode des ondes planes augmentées linéarisées de potentiel complet (FP-LAPW) est devenue l'une des méthodes théoriques les plus importantes, basée sur la théorie de la fonction de densité (DFT). Elle permet de décrire le comportement énergétique des matériaux utilisant des calculs du premier principe (ab-initio). Différents paquets logiciels sont également disponibles pour la méthode FP-LAPW, tels que Elk et WIEN2k. La méthode FP-LAPW est reconnue comme fiable et prédictive en raison de sa précision exceptionnelle.

L'objectif de cette thèse consiste à examiner en détail les caractéristiques structurales (telles que le volume d'équilibre, les paramètres du réseau cristallin, le module de compressibilité et sa dérivée première), électroniques (incluant la structure de bandes, la densité d'états totale et partielle, ainsi que la densité de charge) et optiques (englobant la fonction diélectrique, l'indice de réfraction, le coefficient d'extinction, le coefficient d'absorption, la réflectivité et la conductivité optique) des composés chalcogénures quaternaires $\text{Cu}_2\text{BeSnX}_4$ (où $X = \text{S}, \text{Se}$ et

Te). Cette analyse sera réalisée en utilisant la méthode FP-LAPW mise en œuvre dans le logiciel de calcul WIEN2k. À cet effet, la thèse a été structurée de la manière suivante :

Le premier chapitre se concentre sur une recherche bibliographique portant sur les semi-conducteurs à base d'éléments chalcogènes et leurs applications dans le domaine de l'optoélectronique. Son objectif est de fournir les bases théoriques nécessaires à la compréhension des semi-conducteurs à base de chalcogènes $\text{Cu}_2\text{-II-IV-VI}_4$. Le chapitre suivant propose une synthèse des cellules solaires photovoltaïques. Dans le troisième chapitre, avant d'aborder les calculs des propriétés physiques de nos matériaux en étude, il est essentiel de rappeler la méthode théorique principale utilisée pour prévoir les propriétés de la structure, électroniques et optiques des matériaux en utilisant différentes estimations et approches théoriques. La théorie de la fonction de densité (DFT) sera présentée de manière claire pour faciliter la compréhension des concepts fondamentaux de cette méthode. Nous présenterons également la méthode FP-LAPW qui est implémentée dans le logiciel de calcul WIEN2k, ainsi que ses approximations. Le quatrième chapitre de cette thèse se focalise sur la discussion et l'interprétation des résultats de calcul relatifs aux caractéristiques structurales et optoélectroniques des composés quaternaires chalcogénures examinés, en les comparant avec d'autres résultats théoriques et expérimentaux. Ensuite, une application photovoltaïque sera explorée à travers la simulation d'une cellule solaire utilisant nos composés chalcogènes quaternaires $\text{Cu}_2\text{BeSnX}_4$ ($X=\text{S, Se et Te}$). Dans la dernière partie, une conclusion générale, présentant une synthèse des résultats obtenus, avec quelques idées d'extension envisageables à nos recherches.

Références bibliographiques de l'introduction générale

- [1] Franceschini, E. A. (2021). Introduction to Nanostructured Multifunctional Materials. *Nanostructured Multifunctional Materials Synthesis, Characterization, Applications and Computational Simulation*, 1–23.
- [2] Bennacer, H. (2015). Thèse de doctorat. Université Djillali Liabès, SBA, Algérie.
- [3] Green, M. A., Dunlop, E. D., Hohl-Ebinger, J., Yoshita, M., Kopidakis, N., & Hao, X. (2021). Solar cell efficiency tables (Version 58). *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 29(7), 657–667. Portico.
- [4] Razykov, T. M., Ferekides, C. S., Morel, D., Stefanakos, E., Ullal, H. S., & Upadhyaya, H. M. (2011). Solar photovoltaic electricity: Current status and future prospects. *Solar Energy*, 85(8), 1580–1608.
- [5] National Renewable Energy Laboratory. (n.d.). Best research cell efficiencies. <https://www.nrel.gov/pv/cell-efficiency.html> (Dernier accès le 31.08.2024).

Chapitre I

Semi-conducteurs à base d'éléments chalcogènes

I.1. Introduction

Au XIX^e siècle, les scientifiques ont classé les matériaux en deux catégories distinctes en termes de conduction électrique : les conducteurs et les diélectriques (isolants). Cependant, la découverte par Michael Faraday de matériaux dont les propriétés électriques, notamment la résistivité, étaient sensiblement affectées par la température, a remis en question cette classification établie. On les désigne sous le nom de semi-conducteurs. Le mot « semi-conduction » a été utilisé pour la première fois par A. *Volta* en 1782 [1]. En effet, au début du XIX^e siècle, l'étude des matériaux semi-conducteurs a commencé. Au fil des années, de nombreux semi-conducteurs ont été étudiés. On connaît le silicium «Si» et le germanium «Ge» de la colonne IV du tableau périodique. L'arséniure de gallium GaAs (III-V) est un autre semi-conducteur dont les atomes proviennent d'éléments différents : le gallium (III) et l'arsenic (V). La variété de la composition des semi-conducteurs donne naissance à des caractéristiques électriques et optiques qui ne sont pas communes aux semi-conducteurs purs [2]. Actuellement, les matériaux semi-conducteurs sont employés dans la production de composants électroniques tels que les cellules solaires, les diodes, les transistors et les circuits intégrés. Les chalcogènes, qui incluent des éléments tels que le soufre, le sélénium et le tellure, donnent naissance à des composés à base de chalcogénures. Ces composés forment une classe distinctive de matériaux aux nombreuses applications pratiques, notamment en raison de leurs propriétés optiques. Cependant, la compréhension de leur structure électronique et de leurs propriétés physiques reste encore fragmentaire et incomplète. Dans ce chapitre, nous commencerons par revisiter les concepts théoriques fondamentaux relatifs aux semi-conducteurs et au phénomène d'absorption optique. Ensuite, nous aborderons les matériaux à base de chalcogénures. Nous présenterons les propriétés physiques des semi-conducteurs de chalcogénures du type $Cu_2-II-IV-VI_4$, en mettant un accent particulier sur l'application de ces substances dans les domaines de l'optique et de l'électronique. Nous explorerons les avantages uniques qu'ils offrent, notamment en termes de performance et d'efficacité, ainsi que les défis liés à leur intégration dans des dispositifs optoélectroniques avancés.

I.2. Matériaux à base de chalcogènes

Le terme " chalcogènes " trouve ses racines dans les mots grecs "chalcos", qui signifie minéral, et "gen", signifiant formation, d'où son association à l'ancien. Les chalcogènes désignent les normes du groupe VI du tableau périodique (figure I.1).

Dans ce groupe, on retrouve des éléments tels que le soufre, le sélénium, le tellure, le polonium et l'oxygène. Bien que l'oxygène ne soit pas officiellement classé comme un chalcogène et que le polonium soit un élément radioactif, ils sont inclus dans cette catégorie. Les chalcogènes ont été développés pour la première fois dans les années 1950 par N.A. Goryunova et B.T. Kolomits [3], principalement pour les verres de sulfure d'arsenic, qui offrent une transparence optique sur une large gamme infrarouge.

Malgré le fait que les matériaux à base d'oxydes constituent le plus ancien mécanisme connu de formation de verre, les composés chalcogènes ont historiquement été traités indépendamment. Les verres d'oxyde se distinguent des chalcogènes par leur large bande interdite, ce qui confère des propriétés optiques et électriques sensiblement différentes [4].

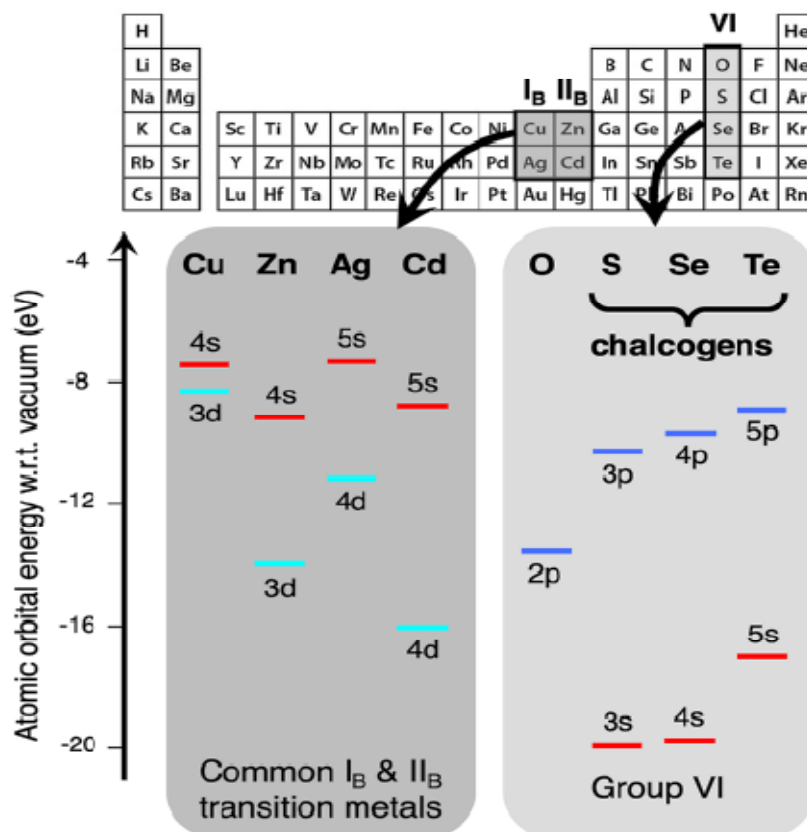


Figure I.1. Orbitales atomiques (AO) et leurs énergies pour les éléments du groupe VI (y compris les chalcogènes S, Se et Te), ainsi que pour les éléments métalliques de transition typiques présents sous forme de cations dans les composés [4].

Dans la figure I.2, la représentation schématique du réseau met en évidence en rouge les chalcogènes parmi différentes catégories de matériaux. Il existe de nombreux articles

compilés et chapitres de thèses traitant de divers aspects des semi-conducteurs. Certains se concentrent sur des applications spécifiques telles que l'électronique transparente, les TFT [5] et le photovoltaïque, tandis que d'autres se penchent sur les propriétés matérielles intrinsèques des TCO d'oxyde, incluant des éléments tels que le graphène [6], les nitrures [7], les halogénures [8] et les carbures [9]. Bien que quelques publications évoquent brièvement les semi-conducteurs chalcogénures, la plupart ne se concentrent que sur les oxydes ou un petit groupe de chalcogénures [10].

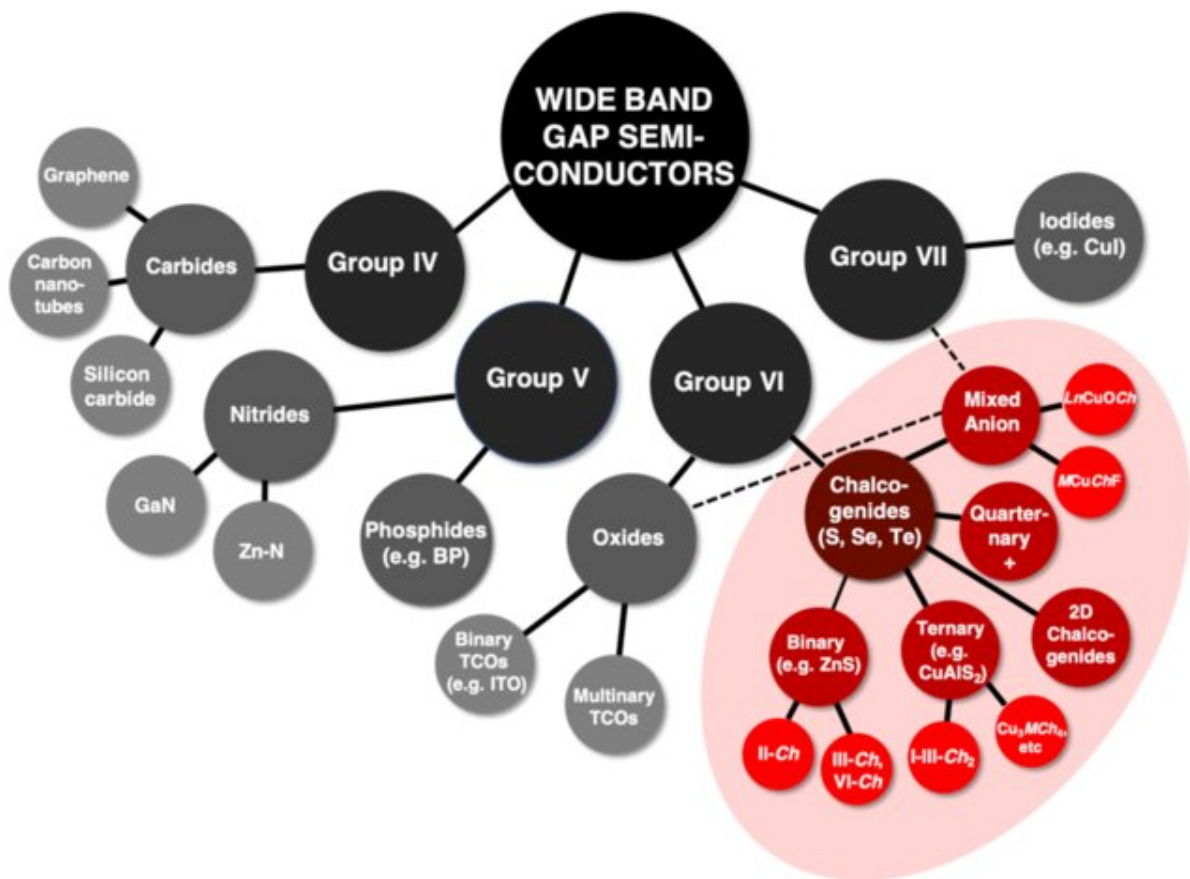


Figure I.2. Diagramme de réseau schématisant les différentes catégories de matériaux semi-conducteurs, classés en fonction du regroupement des anions [11].

De manière générale, l'oxygène est souvent étudié de manière distincte des autres éléments du groupe des chalcogènes en raison de ses propriétés chimiques particulières par rapport au soufre, au sélénium, au tellure et au polonium. De manière plus spécifique, les matériaux renfermant l'élément « S » présentent un indice de réfraction élevé, une non-linéarité, un fort effet Kerr, une excellente transmission dans l'infrarouge au-delà de 1,5 μm , ainsi qu'une résistance chimique satisfaisante associée à une réponse adéquate à l'exposition directe à la

lumière proche du gap énergétique. Les composés chimiques renfermant l'élément « Se » sont largement utilisés dans divers domaines tels que les cellules photovoltaïques, la xérographie, les redresseurs, les photomètres d'exposition photographique, les agents anticancéreux, entre autres. Le tellure, noté Te, est un élément métallique appartenant au groupe des chalcogènes. Les matériaux contenant du tellure sont couramment utilisés dans les dispositifs de stockage de données, grâce à leur aptitude remarquable à passer de l'état amorphe à l'état cristallin et inversement [12].

Tableau I.1. Divers systèmes de chalcogénures amorphes, accompagné d'exemples représentatifs [13].

Chalcogénures	Exemples représentatifs
Composé chalcogénures pur	S, Se, Te
Pnictogène-chalcogène	Se-Te-Sb, Se-Te-Bi
Tétragène-chalcogène	SiSe ₂ , GeS ₂
Métal-Chalcogénure	MoS ₃ , Ag ₂ S-GeS ₂
Chalcogénure d'halogène	As-Se-In, Ge-S-Br, Te-Cl

Les éléments du groupe des chalcogènes sont présents à l'état libre ou combiné dans la nature. Les éléments principaux du groupe, à savoir le soufre, le sélénium et le tellure, suscitent un vif intérêt en raison de leur large éventail d'applications dans divers secteurs industriels [14].

I.2.1. Composés à base de chalcogènes

Les semi-conducteurs basés sur les chalcogénures présentent une diversité remarquable, se divisant généralement en trois catégories principales, chacune caractérisée par sa composition chimique spécifique et ses propriétés uniques :

- 1- Les semi-conducteurs de la famille des chalcogénures les plus simples sont les composés binaires à base de chalcogénures II-x. Ils se composent généralement de cations métalliques bivalents provenant des groupes II et II_B (tels que Zn, Mg, Mn, ou Cd, ainsi que d'autres), associés à des anions de chalcogénures (x = S, Se, Te). Les matériaux de chalcogénures II-VI, désignés comme II-x ci-dessus, sont les plus courants pour les applications électroniques [15].
- 2- Les semi-conducteurs chalcogénures I-III-VI₂ ont été étudiés de manière approfondie au cours des dernières décennies en raison de leurs caractéristiques physiques exceptionnelles, notamment leur capacité à être photoconducteurs, ce qui les rend potentiellement prometteurs pour les applications dans le domaine des cellules photovoltaïques [16].

- 3- Dans le domaine de la recherche et de l'application des matériaux solaires à base de chalcogénures quaternaires, un dilemme général est rencontré. D'une part, les cellules photovoltaïques à base de CIGS (cuivre, indium, gallium, sélénium) ont suscité un vif intérêt en raison de leur rendement énergétique élevé et de leur stabilité. Cependant, ces matériaux soulèvent des inquiétudes environnementales en raison de la toxicité du sélénium, et posent des défis économiques en raison de la rareté et du coût élevé de l'indium (In) et du gallium (Ga) [17, 18,19]. Les composés quaternaires formés de chalcogénures offrent une alternative prometteuse pour les applications solaires en permettant de remplacer les constituants individuels du CIGS par d'autres solutions. Par exemple, des alternatives intéressantes telles que la stannite ($\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$) et la kesterite ($\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$) émergent comme des options viables par rapport aux matériaux solaires traditionnels [18, 20]. Ces matériaux présentent un espace de bande optimal, une absorption élevée des photons et une stabilité satisfaisante face aux radiations. De plus, leurs constituants sont écologiques, car ils utilisent du soufre (S) au lieu du sélénium (se), qui est toxique. De surcroît, ces matériaux sont peu coûteux et facilement disponibles, car ils utilisent du fer (Fe), du zinc (Zn) et de l'étain (Sn), des éléments abondants dans la croûte terrestre, au lieu de l'indium (In) et du gallium (Ga), qui sont plus rares.

1.2.2. Chalcogénures de béryllium

Des films minces contenant des composants à base de béryllium ont été récemment élaborés et examinés pour la première fois à l'université de Würzburg. Le béryllium est un métal léger de couleur grise. En petites quantités, le béryllium est incorporé dans des alliages pour améliorer leur dureté et leur résistance mécanique, en raison de la nature covalente de la liaison Be-chalcogène, récemment mise en évidence par C. Varié [21]. Ce dernier a réalisé une étude théorique des constantes élastiques des chalcogénures de béryllium, concluant que ces matériaux offrent des perspectives prometteuses pour le renforcement du réseau cristallin en raison de leur liaison covalente. Bien que les applications des semi-conducteurs à base de béryllium, comme le ZnBeSe , dans les dispositifs optoélectroniques soient de plus en plus fréquentes, les informations sur leurs propriétés physiques restent relativement limitées. L'attention a été principalement portée sur les caractéristiques électroniques et structurales du système [22].

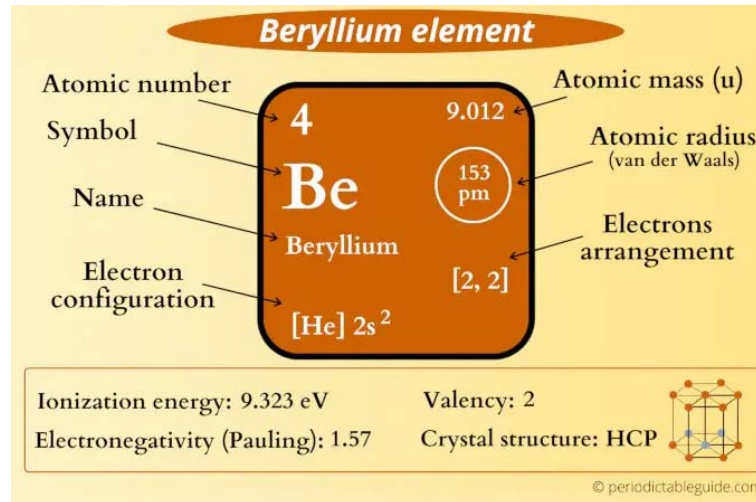


Figure I.3. Informations sur le Béryllium (Be) - Tableau Périodique - [23].

I.3. Semi-conducteurs Cu₂-II-IV-VI₄

Les semi-conducteurs de type Cu₂-II-IV-VI₄ sont considérés comme des matériaux prometteurs pour les applications en technologie photovoltaïque, en raison notamment de leur composition à partir d'éléments terrestres abondants et non toxiques. Ces matériaux quaternaires se distinguent par leur composition comprenant du cuivre (Cu), un élément du groupe II (tel que le zinc ou le cadmium), un élément du groupe IV (comme l'étain ou le germanium), et un élément du groupe VI (comme le soufre ou le sélénium). Leur formule chimique générale est Cu₂-II-IV-VI₄, où les symboles "II", "IV" et "VI" font référence aux groupes du tableau périodique auxquels appartiennent les éléments correspondants [24].

La motivation derrière la recherche et le développement des semi-conducteurs Cu₂-II-IV-VI₄ réside dans la recherche d'alternatives durables aux matériaux photovoltaïques traditionnels tels que le silicium. En effet, bien que le silicium soit efficace, son processus de purification est énergivore et coûteux. Les semi-conducteurs de type Cu₂-II-IV-VI₄, tels que le Cu₂ZnSnS₄ (CZTS) et le Cu₂ZnSnSe₄ (CZTSe), suscitent un vif intérêt en raison de leur capacité à être élaborés à partir d'éléments abondants et peu coûteux, ainsi que de leur aptitude à produire des couches minces présentant des caractéristiques électroniques et optiques idéales pour l'exploitation de l'énergie solaire. Les propriétés intrinsèques de ces matériaux comprennent une bande interdite directe appropriée, un taux d'absorption élevé et une stabilité chimique satisfaisante, ce qui les positionne comme des candidats prometteurs pour les cellules solaires à prix abordable. Par ailleurs,

la manipulation des caractéristiques de ces semi-conducteurs par le biais de l'ingénierie permet leur adaptation à différentes applications optoélectroniques, en ajustant avec précision leur composition et leur structure cristalline [24].

Les semi-conducteurs $\text{Cu}_2\text{-II-IV-VI}_4$ sont des composés quaternaires, ce qui implique qu'ils sont constitués de quatre éléments différents. Le cuivre (Cu) est systématiquement présent en tant que composant principal. Le groupe II du tableau périodique comprend des éléments tels que le zinc (Zn), le cadmium (Cd) et le mercure (Hg). Le groupe IV est composé d'éléments tels que le silicium (Si), le germanium (Ge), l'étain (Sn) et le plomb (Pb). En conclusion, le groupe VI est constitué d'éléments tels que l'oxygène (O), le soufre (S), le sélénium (Se) et le tellure (Te). À titre d'exemple, dans le composé $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS), l'élément Zn est classé dans le groupe II, l'élément Sn dans le groupe IV, et l'élément S dans le groupe VI. Ces composés présentent une structure cristalline complexe, typiquement de type kesterite ou stannite, ce qui exerce une influence sur leurs caractéristiques électroniques et optiques [24].

I.4. Structure cristalline des semi-conducteurs $\text{Cu}_2\text{-II-IV-VI}_4$

Les semi-conducteurs de la famille $\text{Cu}_2\text{-II-IV-VI}_4$ suscitent fréquemment l'intérêt de la communauté scientifique en raison de leurs excellentes propriétés optoélectroniques, ce qui les rend particulièrement adaptés pour des applications dans le domaine des dispositifs photovoltaïques. Les structures cristallines les plus fréquemment observées pour ces matériaux sont la kesterite et la stannite [25].

I.4.1. Structures cristallines de la kesterite et de la stannite

La structure de la kesterite présente une structure tétragonale qui appartient au groupe d'espace I_4 . Cette structure se distingue par des paramètres de maille où $a = b \neq c$. Elle est constituée d'une disposition organisée de cations Cu, Zn, et Sn entourés d'anions S ou Se, comme dans les composés $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ et $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$. Dans cette configuration, les cations Cu et Zn sont localisés à des emplacements distincts, ce qui caractérise la kesterite par rapport à la stannite, où la répartition des cations est plus aléatoire [26, 27].

La structure de la stannite est caractérisée par une structure tétragonale appartenant au groupe d'espace I_4 , avec des paramètres de maille tels que $a = b \neq c$. Représentée par des composés tels que $\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$ et $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, qui présentent des similitudes avec la kesterite mais se distinguent par un arrangement distinct des cations dans la maille unitaire. La distinction principale réside dans l'agencement des cations (Cu, Zn, Sn pour

la kesterite et Cu, Fe, Sn pour la stannite) au sein de la structure cristalline. À la différence de la kesterite, qui se caractérise par un arrangement ordonné des cations Cu et Zn, la structure de la stannite présente une distribution plus aléatoire des cations Cu, Fe et Zn. Ces disparités au niveau de la structure peuvent avoir un impact sur la largeur de la bande interdite, la mobilité des porteurs de charge, ainsi que l'efficacité de conversion photovoltaïque. La structure de la stannite est également examinée en vue de ses possibles applications dans les dispositifs photovoltaïques [26, 27].

À des conditions de température et de pression normales, la majorité des semi-conducteurs $\text{Cu}_2\text{-II-IV-VI}_4$ présentent une cristallisation dans une structure tétraédrique ou orthorhombique. Les semi-conducteurs tétraédriques peuvent se cristalliser dans la structure de type kesterite ou dans la structure de type stannite [24]. La figure I.4 illustre la représentation en trois dimensions des structures de kesterite et de stannite.

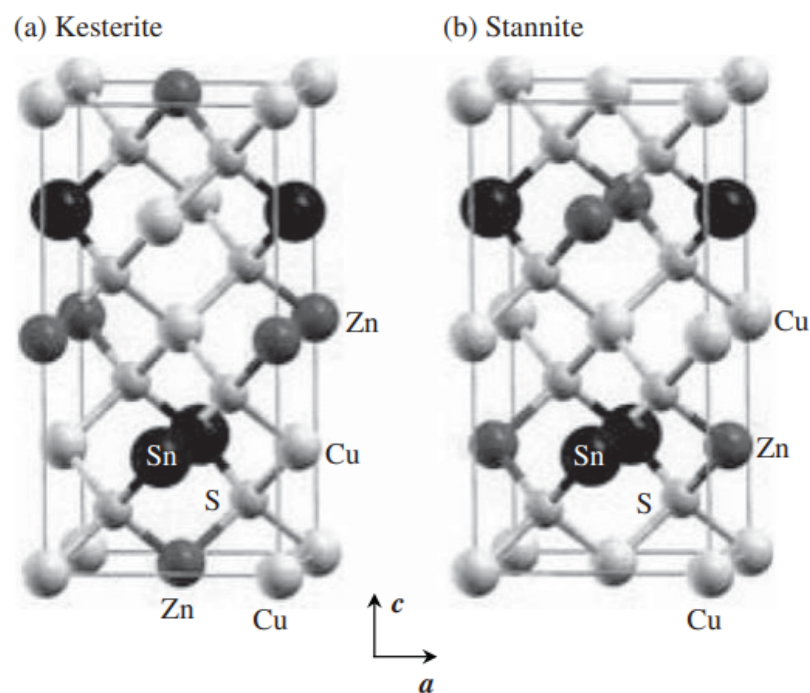


Figure I.4. Représentation en perspective 3D des structures CZTS de type (a) kesterite et (b) Stannite [24].

Ces structures sont étroitement liées mais sont assignées à différents groupes d'espace, à savoir $I_4 = S_{24}$ (kesterite) et $I_{42m} = D_{112d}$ (stannite), en raison des distributions distinctes des atomes cationiques Cu et II. Chaque anion (VI) présent dans les deux structures est entouré de deux atomes de cuivre, un de valence II et un de valence IV, tandis que chaque cation est coordonné de manière tétraédrique par VI. Toutefois, il s'avère

complexe d'établir si une structure cristalline correspond à la kesterite ou à la stannite sans recourir à une analyse structurale approfondie des cristaux individuels ou à un processus de raffinement de Rietveld [28] impliquant l'utilisation de techniques de diffraction des rayons X et/ou des neutrons [29].

D'autres structures cristallines peuvent également être observées pour des composés similaires, bien qu'elles soient moins fréquentes. Parmi celles-ci, on peut citer la wurtzite, qui présente une structure hexagonale et qui peut être observée dans certains chalcogénures, bien qu'elle soit moins courante pour les composés quaternaires. De manière similaire, on peut observer la chalcopyrite, qui présente une structure tétragonale similaire à celle de la kesterite, dans des composés ternaires comme le CuInSe_2 [24].

I.4.2. Première zone de Brillouin

La première zone de Brillouin, qui correspond à la zone de Brillouin du réseau réciproque, joue un rôle essentiel dans l'analyse des propriétés électroniques des semi-conducteurs. La cellule unité du réseau réciproque, définie selon la méthode de Wigner-Seitz, représente le volume le plus petit entouré par des surfaces formées par des points équidistants entre un atome et ses voisins les plus proches [24, 30].

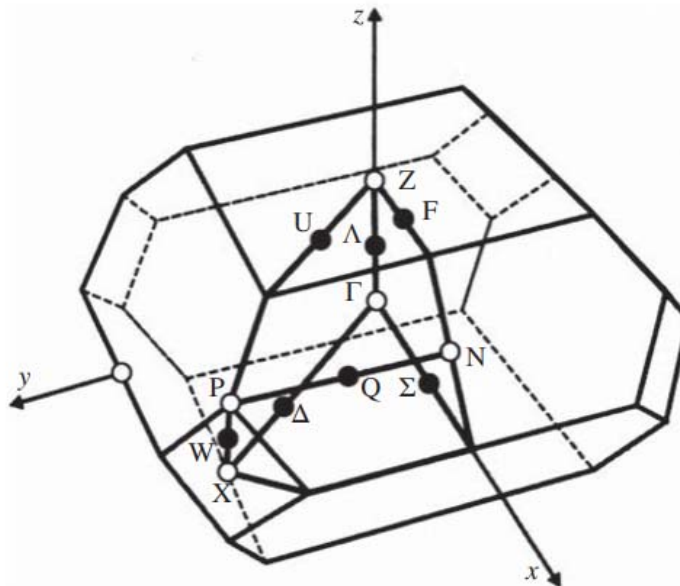


Figure I.5. Première zone de Brillouin pour le réseau tétraédrique [24].

La première zone de Brillouin revêt une importance fondamentale car elle permet de caractériser les ondes de Bloch dans un milieu périodique, en montrant que les solutions peuvent être entièrement déterminées par leur comportement dans cette région. La morphologie de cette zone se modifie en accord avec la structure cristalline du matériau. Pour

la structure de type zinc-blende, lorsque le réseau cristallin adopte une configuration cubique à faces centrées, les limites de la zone de Brillouin sont définies par huit plans médiateurs, formant ainsi une figure d'octaèdre tronqué, comme le montre la figure I.5.

I.5. Propriétés électroniques des semi-conducteurs $\text{Cu}_2\text{-II-IV-VI}_4$

Les semi-conducteurs de la famille $\text{Cu}_2\text{-II-IV-VI}_4$ possèdent des propriétés distinctives qui les rendent particulièrement appropriés pour les applications photovoltaïques, en raison notamment de leur largeur de bande interdite et de la mobilité des porteurs de charge. Ces semi-conducteurs présentent des bandes interdites directes qui sont favorables à l'absorption de la lumière solaire. Un exemple de cela est le CZTS, qui possède une bande interdite d'environ 1,5 eV, la rendant idéale pour les applications photovoltaïques. De plus, la mobilité des 'électrons' et des 'trous' dans ces composés est modérée, ce qui les rend adaptés aux applications solaires, même si une optimisation est requise pour minimiser la recombinaison des porteurs. La compréhension et l'optimisation de ces propriétés électroniques sont cruciales pour développer des matériaux semi-conducteurs $\text{Cu}_2\text{-II-IV-VI}_4$ plus performants pour les applications telles que les cellules solaires et autres technologies électroniques de pointe [24].

I.5.1. Structure des bandes électroniques

L'analyse de la structure de bande des semi-conducteurs $\text{Cu}_2\text{-II-IV-VI}_4$ est essentielle pour appréhender leurs propriétés électroniques. Ces substances présentent habituellement une bande interdite d'environ 1 à 2 électrons-volts (eV), les classant ainsi dans la catégorie des semi-conducteurs optiques. La position et la largeur de la bande interdite ont un impact sur leur capacité d'absorption de la lumière et de génération de paires électron-trou [24].

La maille de Wigner-Seitz dans l'espace réciproque correspond à la première zone de Brillouin, comme illustré dans la figure I.5 pour le réseau tétraédrique. La structure de kesterite déduite de la zone de Brillouin de CZTS est largement reconnue pour sa stabilité.

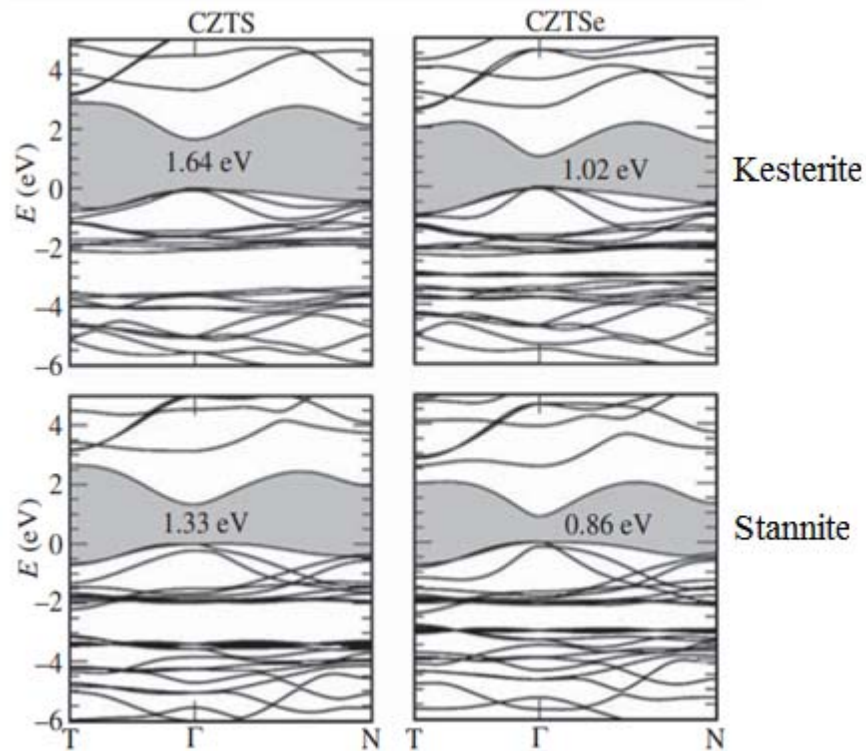


Figure I.6. Structures de bandes d'énergie électronique de CZTS et CZTSe, calculées à l'aide d'une approche GW auto-consistante à la pointe de la technologie [35].

L'écart d'énergie par atome entre la structure de la stannite et celle de la kesterite est de l'ordre de quelques milli-électronvolts [31-33], ce qui favorise la coexistence de ces phases dans les échantillons actuels et justifie leurs structures désordonnées [34]. La figure I.6 illustre les structures de bandes électroniques du CZTS et du CZTSe dans les structures cristallines de kesterite (parties supérieures) et de stannite (parties inférieures) telles que décrites par Botti et al. [35]. Ces bandes d'énergie sont déterminées à l'aide d'une méthode GW auto-cohérente de pointe.

D'après la figure I.6, il est possible de constater que les valeurs numériques représentent l'énergie de la bande interdite directe la plus basse au point Γ pour chaque matériau. Les quatre structures de bandes présentées diffèrent principalement par la largeur des bandes interdites, qui est en accord avec les résultats expérimentaux [18].

I.6. Propriétés optiques des semi-conducteurs $\text{Cu}_2\text{-II-IV-VI}_4$

Les propriétés optoélectroniques des semi-conducteurs de type $\text{Cu}_2\text{-II-IV-VI}_4$ sont cruciales pour leur utilisation dans les cellules solaires et d'autres dispositifs photovoltaïques. Les propriétés optiques des semi-conducteurs concernent une gamme de

caractéristiques qui décrivent la façon dont le spectre électromagnétique ou la lumière interagit avec les matériaux semi-conducteurs [36]. Les semi-conducteurs du type $\text{Cu}_2\text{-II-IV-VI}_4$ se distinguent par leur capacité à absorber efficacement la lumière solaire, comme en indiquent leurs coefficients d'absorption élevés qui s'étendent sur une large gamme de longueurs d'onde. Une capacité d'absorption élevée est un facteur crucial pour optimiser le rendement des cellules solaires, ce qui permet une conversion plus efficace de la lumière en électricité [24]. Les transitions excitoniques sont importantes pour comprendre comment les semi-conducteurs réagissent à la lumière, car elles sont dues à l'interaction entre les électrons et les trous causée par de l'interaction de Coulomb [37, 38]. Ainsi, il est important de bien comprendre comment l'indice de réfraction des semi-conducteurs change en fonction de la longueur d'onde, surtout près du seuil d'absorption, pour concevoir et évaluer les performances des appareils optoélectroniques [24].

L'indice de réfraction quantifie la diminution de la longueur d'onde qui se produit pendant la transmission de la lumière à travers un matériau. Ce paramètre compare la vitesse de la lumière dans le vide à celle dans le matériau. En tant qu'outil pour mesurer la lumière et l'énergie absorbée par une substance [39]. De même, une autre propriété optique, la constante diélectrique (permittivité diélectrique), est importante pour expliquer comment les matériaux réagissent aux champs électriques, ce qui est essentiel en optique. Elle est liée à l'indice de réfraction, qui mesure la façon dont la lumière se plie en passant à travers un matériau. Un coefficient de permittivité plus élevé est associé à un indice de réfraction plus élevé, ce qui se traduit par une vitesse de propagation de la lumière plus faible dans le matériau. Ainsi, les matériaux avec des constantes diélectriques plus basses offrent une transparence accrue à la lumière, limitant ainsi l'absorption ou la dispersion [36, 40].

Les semi-conducteurs de type $\text{Cu}_2\text{-II-IV-VI}_4$ trouvent leur principale application dans le domaine des cellules solaires photovoltaïques. Ces matériaux sont particulièrement prisés pour leur efficacité à convertir l'énergie solaire en électricité. En raison de leurs propriétés optoélectroniques exceptionnelles, ils jouent un rôle crucial dans le développement de technologies solaires avancées, contribuant ainsi à la production d'énergie renouvelable et à la réduction de la dépendance aux combustibles fossiles. De plus, leur stabilité et leur durabilité en font des candidats idéaux pour une utilisation à long terme dans divers dispositifs photovoltaïques. Ainsi, les avantages comprennent l'utilisation de matériaux abondants et peu coûteux, réduisant le coût de fabrication des

cellules solaires et étant plus écologiques sans éléments toxiques comme le cadmium [24]. Les matériaux semi-conducteurs couramment utilisés ou envisagés dans le domaine des cellules solaires photovoltaïques comprennent le silicium monocristallin, le silicium polycristallin, le silicium amorphe, GaAs, InP, CdS, CdTe, les composés chalcopyrites Cu-III-VI₂ (tels que : CuGaS₂, CuInSe₂, Cu(Ga,In)Se₂, etc.), ainsi que les composés Cu₂-II-IV-VI₄ (comme le : CZTS, le CZTSe, etc.). Les couches minces ont également fait l'objet d'études et ont révélé des propriétés prometteuses en termes d'efficacité des cellules solaires [24]. Le tableau I.2 présente le pourcentage de l'abondance naturelle par élément brut pour divers semi-conducteurs pertinents employés ou envisagés pour des applications photovoltaïques.

Tableau I.2. Abondance terrestre par unité d'atome de quelques éléments bruts utilisés pour diverses applications de cellules solaires (en %) [24].

Matériau photovoltaïque									
	IV	III-V		II-VI		Cu-III-VI ₂		Cu ₂ -II-IV-VI ₄	
Si	28,2	GaN	0,0019	CdS	0,0175	CuGaS ₂	0,0195	Cu ₂ ZnSiS ₄	3.5449
Ge	0,00015	GaAs	0,0010	CdTe	0,000008	CuGaSe ₂	0,0020	Cu ₂ ZnSiSe ₄	3.5274
		InP	0,0525			CuInS ₂	0,0190	Cu ₂ ZnSiTe ₄	3.5274
		InN	0,0010			CuInSe ₂	0,0015	Cu ₂ ZnGeS ₄	0.0199
								CZTS	0.0199
								CZTSe	0.0024
								Cu ₂ ZnSnTe ₄	0.0024
								Cu ₂ CdSnS ₄	0.0190
								Cu ₂ CdSnSe ₄	0.0015
								Cu ₂ CdSnTe ₄	0.0015
								Cu ₂ HgSnS ₄	0.0190
								Cu ₂ HgSnSe ₄	0.0015
								Cu ₂ HgSnTe ₄	0.0015

I.7. Conclusion

Durant ce chapitre, divers aspects concernant les semi-conducteurs constitués d'éléments chalcogènes ont été étudiés. Nous avons aussi examiné les caractéristiques des électrons et de la lumière. Ainsi, nous avons présenté en détail les semi-conducteurs à base de chalcogénures et leurs applications dans le domaine optoélectronique. Enfin, les semi-conducteurs Cu₂-II-IV-VI₄ représentent une classe prometteuse de matériaux pour les cellules solaires, combinant abondance des matériaux, propriétés électroniques et optiques favorables, et faible impact environnemental.

I.8. Références bibliographiques du chapitre 1

- [1] Ziane, M. I. (2015). Thèse de doctorat. Université Djillali Liabès, SBA, Algérie.
- [2] Optique Ingenieur. (n.d.). Cours. Retrieved September 15, 2024, from <http://www.optique-ingenieur.org/fr/cours> (Dernier accès le 07.06.2024).
- [3] Goryunova, N. A., & Kolomits, B. T. (1959). Chalcogenides of transition metals. *Soviet Physics Uspekhi*, 65(2), 453–475.
- [4] Elliott, S. R. (1986). A unified model for reversible photostructural effects in chalcogenide glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 81(1–2), 71–98.
- [5] Wang, Z., Nayak, P. K., Caraveo Frescas, J. A., & Alshareef, H. N. (2016). Recent Developments in p-Type Oxide Semi-conductor Materials and Devices. *Advanced Materials*, 28(20), 3831–3892. Portico.
- [6] Zhang, K. H. L., Xi, K., Blamire, M. G., & Egdell, R. G. (2016). P-type transparent conducting oxides. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 28(38), 383002.
- [7] Growth and Growth Methods for Nitride Semi-conductors. (2008). *Handbook of Nitride Semi-conductors and Devices*, 323–816. Portico.
- [8] Grundmann, M., Schein, F.-L., Lorenz, M., Böntgen, T., Lenzner, J., & von Wenckstern, H. (2013). Cuprous iodide - a p-type transparent semi-conductor: history and novel applications. *Physica Status Solid (a)*, 210(9), 1671–1703. Portico.
- [9] Pierson, H. O. (1996). Processing of Refractory Carbides and Nitrides (Coatings). *Handbook of Refractory Carbides and Nitrides*, 276–308.
- [10] Ruda, H. E. (1992). Transport properties of widegap II–VI compounds. *Widegap II–VI Compounds for Opto-Electronic Applications*, 189–226.
- [11] Woods-Robinson, R., Han, Y., Zhang, H., Ablekim, T., Khan, I., Persson, K. A., & Zakutayev, A. (2020). Wide Band Gap Chalcogenide Semi-conductors. *Chemical Reviews*, 120(9), 4007–4055.
- [12] Ahluwalia, G. K. (Ed.). (2017). *Applications of Chalcogenides: S, Se, and Te*. Springer International Publishing.
- [13] Singh, P. K., & Dwivedi, D. K. (2017). Chalcogenide glass: Fabrication techniques, properties and applications. *Ferroelectrics*, 520(1), 256–273.
- [14] Singh, A.K., & Jen, T.-C. (2021). *Chalcogenide : Carbon Nanotubes and Graphene Composites (1st ed.)*. CRC Press.
- [15] Nickel, E. H. (1979). D. J. Vaughan, J. R. Craig. *Mineral Chemistry of Metal*

- Sulfides. (Cambridge Earth Science Series), Cambridge (Cambridge University Press), 1978.xvi+ 493pp., 167 figs. Price £19.50. *Mineralogical Magazine*, 43(325), 186–187.
- [16] Persson, C., Chen, R., Zhao, H., Kumar, M., & Huang, D. (2014). Electronic Structure and Optical Properties from First Principles Modeling. *Copper Zinc Tin Sulfide Based Thin Film Solar Cells*, 75–105. Portico.
- [17] Guo, Q., Ford, G. M., Yang, W.-C., Walker, B. C., Stach, E. A., Hillhouse, H. W., & Agrawal, R. (2010). Fabrication of 7.2% Efficient CZTSSe Solar Cells Using CZTS Nanocrystals. *Journal of the American Chemical Society*, 132(49), 17384–17386.
- [18] Delbos, S. (2012). Kesterite thin films for photovoltaics: a review. *EPJ Photovoltaics*, 3, 35004.
- [19] Song, X., Ji, X., Li, M., Lin, W., Luo, X., & Zhang, H. (2014). A Review on Development Prospect of CZTS Based Thin Film Solar Cells. *International Journal of Photoenergy*, 2014, 1–11.
- [20] Siebentritt, S., & Schorr, S. (2012). Kesterites a challenging material for solar cells. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 20(5), 512–519. Portico.
- [21] Verie, C. (1995). In B. Gil & R.-L. Aulombard (Eds.), *Semi-conductor heteroepitaxy* (p. 73). World Scientific.
- [22] Waag, A., Fischer, F., Schüll, K., Baron, T., Lugauer, H.-J., Litz, Th., Zehnder, U., Ossau, W., Gerhard, T., Keim, M., Reuscher, G., & Landwehr, G. (1997). Laser diodes based on beryllium-chalcogenides. *Applied Physics Letters*, 70(3), 280–282.
- [23] Periodic Table Guide. (2021). Beryllium (Be) element periodic table. Periodic Table Guide. <https://periodictableguide.com/wp-content/uploads/2021/11/Beryllium-Be-element-Periodic-table.jpeg> (dernier accès le 15.08.2024).
- [24] Adachi, S. (2015). *Earth Abundant Materials for Solar Cells*.
- [25] Katagiri, H., Jimbo, K., Maw, W. S., Oishi, K., Yamazaki, M., Araki, H., & Takeuchi, A. (2009). Development of CZTS-based thin film solar cells. *Thin Solid Films*, 517(7), 2455–2460.
- [26] Schorr, S. (2007). The crystal structure of kesterite type compounds: A neutron and X-ray diffraction study. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 92(6), 731-738.
- [27] Gershon, T. S., Gunawan, O., Todorov, T. K., Gokmen, T., & Guha, S. (2015). The role of structural defects in kesterite-based thin-film photovoltaics. *Advanced Energy Materials*, 5(16), 1400849.

- [28] Rietveld, H. M. (1969). A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. *Journal of Applied Crystallography*, 2(2), 65–71.
- [29] Mitzi, D. B., Gunawan, O., Todorov, T. K., Wang, K., & Guha, S. (2011). The path towards a high-performance solution-processed kesterite solar cell. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 95(6), 1421–1436.
- [30] Kittel, C. (1972). *Introduction à la physique de l'état solide*. Dunod 3e édition.
- [31] Ho, C.-H., Lai, K.-Y., Lin, C.-A., Lin, G.-J., Hsing, M.-K., & He, J.-H. (2012). Microdome InGaN-based multiple quantum well solar cells. *Applied Physics Letters*, 101(2).
- [32] Osterwald, C. R. (2005). Microdome InGaN-based multiple quantum well solar cells. In T. Markvart & L. Castañer (Eds.), *Solar cells : Materials, manufacture and operation* (pp. 451-474). Elsevier.
- [33] Shockley, W., & Queisser, H. J. (1961). Detailed Balance Limit of Efficiency of p-n Junction Solar Cells. *Journal of Applied Physics*, 32(3), 510–519.
- [34] Adachi, S. (2009). *Properties of Semi-conductor Alloys*. John Wiley & Sons, Ltd.
- [35] Adachi, S. (1999). *Optical Constants of Crystalline and Amorphous Semi-conductors*. Springer US.
- [36] Fox, M., & Bertsch, G. F. (2002). Optical Properties of Solids. *American Journal of Physics*, 70(12), 1269–1270.
- [37] Elliott, R. J. (1957). Intensity of Optical Absorption by Excitons. *Physical Review*, 108(6), 1384–1389.
- [38] Reynolds, D. C., & Collins, T. C. (1981). *Excitons: Their properties and uses*. Academic Press.
- [39] Bennacer, H., Boukortt, A., Meskine, S., Hadjab, M., Ziane, M. I., & Zaoui, A. (2018). First principles investigation of optoelectronic properties of ZnXP₂ (X = Si, Ge) lattice matched with silicon for tandem solar cells applications using the mBJ exchange potential. *Optik*, 159, 229–244.
- [40] Bass, M., & Mahajan, V. N. (2010). *Handbook of Optics : Volume IV - Optical Properties of Materials, Nonlinear Optics, Quantum Optics*. 3rd ed. New York: McGraw-Hill Professional.

Chapitre II

Généralité sur les cellules photovoltaïques en couches minces

II.1. Introduction

Une fraction du flux solaire est transformée en électricité grâce à la technologie photovoltaïque solaire. Cette conversion est rendue possible par l'utilisation d'une cellule photovoltaïque, qui exploite un phénomène physique appelé effet photovoltaïque. Lorsque la surface de la cellule est exposée à la lumière, cela génère une force électromotrice. Bien que l'énergie photovoltaïque soit la plus récente des énergies renouvelables, elle gagne rapidement en popularité en tant que solution énergétique prometteuse. Elle offre des avantages tels que son abondance, l'absence de pollution et sa disponibilité en quantités variables à travers le monde. De plus, elle est flexible et fiable [1]. En 1954, la première conversion photovoltaïque a été accomplie au laboratoire Bell, utilisant une jonction P-N en silicium. Depuis, une gamme variée de semi-conducteurs a été exploitée dans cette technologie, sélectionnée en fonction de leurs caractéristiques optoélectroniques et thermiques.

Ce chapitre explique les éléments importants pour comprendre les cellules solaires fines fabriquées avec des matériaux à base de chalcogénures. Nous commencerons par explorer les progrès et la composition des cellules photovoltaïques ainsi que leurs paramètres. Par la suite, nous examinerons les différentes générations de cellules solaires en tenant compte de leurs performances limitées. Enfin, nous discuterons des cellules solaires à couches minces basées sur des chalcogénures.

II.2. Historique et progrès des cellules photovoltaïques

Albert Einstein fut le premier à élaborer une explication du principe du photovoltaïque en 1923. En 1955, des chercheurs américains travaillant pour les laboratoires Bell Telephone, nommément Chapin, Fuller, Pearson et Prince, ont développé une cellule photovoltaïque à haut rendement de 6 % [2,3].

Actuellement, grâce à l'amélioration du rendement de conversion et à la réduction des coûts de production, le marché photovoltaïque a connu une expansion significative. Au cours des vingt dernières années, il a augmenté de 20 % à 25 % par an, atteignant 427 MW en 2002. Cependant, malgré cette croissance, le photovoltaïque ne représente toujours qu'une fraction infime, soit moins de 0,1 %, de la production énergétique mondiale [4]. De plus, on a remarqué une forte augmentation du nombre d'études scientifiques sur différents types de cellules solaires au cours des vingt dernières années, surtout dans le domaine des cellules solaires en couches minces, appelées deuxième

génération, comme le montre la figure II.1. Ces chiffres viennent de la base de données ScienceDirect.

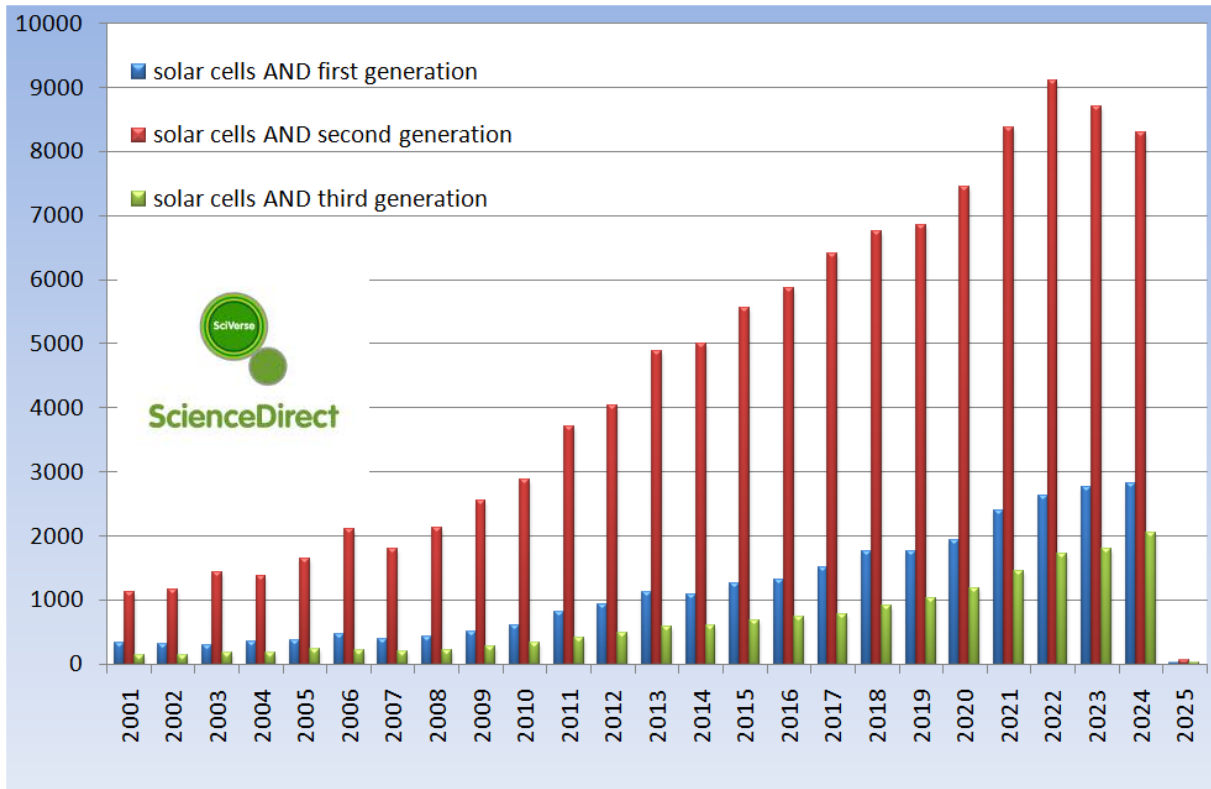


Figure II.1. Nombre de publications par année (2001-2024) sur les différentes générations de cellules solaires, les statistiques sont extraites de la base de données ScienceDirect.

II.3. Compréhension et composition des cellules solaires

Les cellules solaires opèrent grâce à l'ingénieux effet photovoltaïque, transformant habilement la lumière en électricité, sans détours. Ce processus mystérieux se déroule au cœur de matériaux sensibles à la lumière, libérant des électrons après avoir interagi avec une source d'énergie extérieure [5,6]. Quand la lumière les caresse, certains matériaux laissent danser une petite quantité d'électricité grâce à l'effet photovoltaïque. Il s'agit ici de faire passer l'énergie des photons qui arrivent aux porteurs de charge (électrons ou trous) à l'intérieur du matériau [7]. Ce processus de conversion d'énergie implique trois phases essentielles :

1. L'absorption de la lumière solaire (photons) par le matériau. Au moment où les photons sont capturés par un matériau conducteur ou semi-conducteur, cela entraîne la libération d'une certaine quantité de porteurs libres. Ce processus de génération de charge peut être décrit en utilisant une caractéristique essentielle du matériau appelée « bande interdite ». Il s'agit de la différence d'énergie entre le

sommet de la bande de valence (B_v), où les électrons sont supposés être complètement occupés, et le fond de la bande de conduction (B_c), où les électrons sont supposés être complètement libres [8,5, 9].

2. Transformer cette énergie absorbée en une dynamique de charges électriques libres. Lorsqu'ils absorbent des photons, Ces derniers transmettent leur énergie aux électrons des atomes voisins. Quand cette énergie franchit le seuil de la bande interdite du matériau, les électrons s'échappent de leur trajectoire atomique. Ainsi naissent un électron libre et un trou béant. Un trou peut être vu comme une place vide dans une salle de concert pleine à craquer d'électrons, dansant au rythme de l'énergie. Pour simplifier, on peut l'imaginer comme un rayon de soleil au cœur de cette foule débordante d'énergie. Lorsqu'une charge est appliquée, les électrons se lancent dans une course effrénée d'un côté, tandis que les trous se précipitent de l'autre, créant ainsi un tourbillon électrique [9].
3. L'agrégation des énergies lumineuses se transforme en un ballet électrique à l'extérieur du circuit. Les contacts métalliques jouent le rôle de chefs d'orchestre, dirigeant habilement les charges vers le circuit externe. Ils se présentent sous la forme d'une grille à l'avant et, généralement, sous celle d'une plaque complète à l'arrière [10].

II.4. Propriétés électriques et paramètres d'une cellule solaire

L'élément essentiel d'une cellule photovoltaïque se trouve au sein de sa jonction p-n. L'éclairage de cette jonction conduit à la génération de porteurs de charge, facilitant ainsi la production d'énergie électrique exploitable. Deux modes de fonctionnement sont distingués en fonction de la polarisation de la diode [11].

II.4.1. Caractérisation de la relation courant-tension (J-V)

Comme mentionné précédemment, la cellule solaire repose sur une jonction qui est essentiellement une diode. En situation de faible luminosité, la jonction p-n présente les caractéristiques typiques d'une diode en ce qui concerne le courant-tension (I-V, ou J-V pour la densité de courant) :

- **La présence de lumière** entraîne la formation de paires électron-trou en présence de photons incidents, dont le comportement dépend de la zone d'absorption [11]. Quand une cellule photovoltaïque est exposée à la lumière, elle produit des paires électron-trou dans la zone de charge d'espace (ZCE) créée par la jonction p-n. Les

électrons sont envoyés vers la zone n (émetteur) et les trous vers la zone p (base) par le champ électrique, ce qui génère un courant de génération appelé photocourant. Dans le même temps, Les porteurs minoritaires générés dans les émetteurs se propagent également vers la zone de charge d'espace (ZCE). Avant de se recombiner, ils sont injectés dans les zones n et p, devenant des porteurs majoritaires et produisant un autre type de photocourant, le photocourant de diffusion. En combinant ces deux contributions, On obtient le photocourant I_{ph} , qui dépend de la luminosité.

- **En l'absence de lumière**, la densité de courant dans une jonction p-n est appelée densité de courant d'obscurité, et elle est définie par cette équation [11, 12] :

$$J_{obs} = J_s \left(e^{\left(\frac{V}{V_t}\right)} - 1 \right) \quad (II.1)$$

Où :

V représente la grandeur utilisée pour exprimer la tension mesurée à travers la jonction.

$V_t = kT / q$ est la tension thermique [V],

Où : La constante de Boltzmann, notée k , $\{k = 1.38 \times 10^{-23} [J.K^{-1}]\}$, La charge élémentaire, notée q , $\{q = 1.6 \times 10^{-19} [C]\}$.

J_s représente la densité de courant maximale de la jonction [A],

T indique la température en kelvins, et J_{obs} représente la densité de courant en absence de lumière, mesurée en ampères (A).

Une jonction éclairée se comporte de la même manière qu'une jonction plongée dans l'obscurité, à ceci près qu'elle laisse circuler une densité de courant (J_{ph}). Le courant lumineux, issu de l'interaction des photons, s'intègre au courant d'obscurité comme un visiteur imprévu dans le circuit (J_{obs}). Ce courant rebelle, né de la lumière, se confronte au courant conformiste (le courant de diffusion), généralement apprécié dans le domaine des composants passifs. Ainsi, sous l'effet de l'éclairage, la relation courant-tension (I-V) d'une diode se déplace vers des valeurs négatives de courant (équation 2.2).

$$J_{\text{éclairage}} = J_{ph} - J_{obs} = J_{ph} - J_s \left(e^{\left(\frac{V}{V_t}\right)} - 1 \right) \quad (II.2)$$

Ainsi, au sein d'une cellule solaire, deux courants électriques s'affrontent : le photocourant généré par l'illumination et le courant de diffusion. En l'absence de lumière, la cellule présente un comportement passif, mais dès qu'elle est exposée à la lumière, elle génère un photocourant, comme illustré à la figure II.2.

La quantité de courant à recueillir pour une cellule solaire photovoltaïque est désignée par $J_{\text{éclairage}}$, notée J par la suite. La caractéristique courant-tension (J-V), Comme le montre la figure II.2, cette méthode permet d'établir les caractéristiques électriques de la cellule.

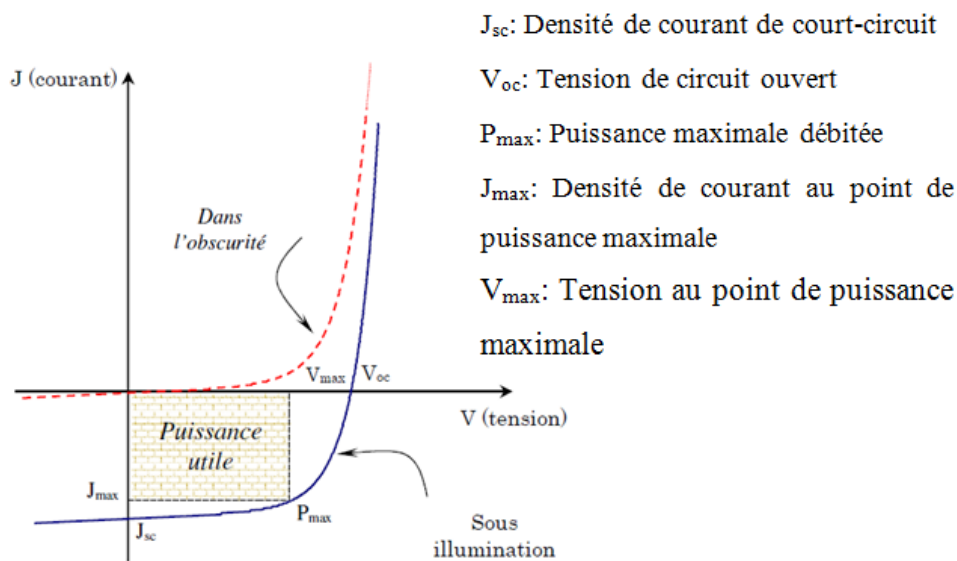


Figure II.2. Analyse comparative des lignes qui décrivent l'évolution du courant en fonction de la tension d'une cellule solaire dans le noir complet et sous la lumière du jour [13, 2, 3].

P_{max} , la puissance maximale d'une cellule solaire est déterminée par la production optimale lorsque le produit de la tension (V) et du courant (J) atteint son point le plus élevé. En d'autres termes, lorsque la tension et le courant sont à leurs valeurs maximales respectives, représentées par V_{max} et J_{max} , la puissance maximale est visualisée comme l'aire du plus grand rectangle possible sous la courbe $J(V)$, comme illustré dans la figure II.2.

$$P_{max} = (JV)_{max} = V_{max} \cdot J_{max} \quad (II.3)$$

J_{sc}, La densité de courant de court-circuit correspond à la valeur maximale de la densité de courant produite par la cellule photovoltaïque. Dans ce schéma, les deux électrodes en contact avec les régions n et p sont reliées en court-circuit, facilitant ainsi l'évacuation des porteurs minoritaires par le champ interne. Le courant de court-circuit est principalement composé du

flux de porteurs minoritaires. Néanmoins, divers facteurs optiques, tels que la diminution de l'absorption du flux lumineux, la réflectivité du substrat, l'absorption dans les couches d'encapsulation du module, ainsi que la diffusion effective des porteurs minoritaires, restreignent la valeur de J_{sc} . En outre, cette grandeur est soumise à l'influence de l'irradiance du rayonnement incident selon une distribution spectrale particulière.

V_{oc} , La tension de circuit ouvert correspond à la tension nécessaire pour réduire la barrière de potentiel V_D au point où le courant total devient nul. Lorsque les porteurs de charge produits par le rayonnement sont séparés par le champ électrique interne, ils s'accumulent de manière asymétrique de chaque côté de la jonction, avec les électrons du côté n et les trous du côté p. Cette accumulation entraîne une auto-polarisation de la jonction afin de favoriser le passage des porteurs. Cette auto-polarisation induit un courant de diode dans le sens direct, de même amplitude mais de sens opposé au courant des porteurs de charge engendrés par la lumière. La tension en circuit ouvert (V_{oc}) est déterminée par le rapport entre le courant de court-circuit (J_{sc}) et le courant de saturation (J_s), tel que défini par l'équation (II.5), et est également affectée par les recombinaisons des porteurs de charge se produisant dans le volume et à la surface.

$$V_{oc} = \frac{V}{V_T} \ln \left(\frac{J_{sc}}{J_s} + 1 \right) = V_T \ln \left(\frac{J_{sc}}{J_s} + 1 \right) \quad (\text{II.4})$$

FF, Le facteur de forme de la courbe J-V représente l'écart entre la puissance réelle fournie par la cellule solaire et la puissance idéale qui serait obtenue en multipliant J_{sc} par V_{oc} . Dans la majorité des situations, ce paramètre est entravé par des résistances parasites et peut être formulé à l'aide de l'équation (II.5) [7,8].

$$FF = \frac{P_{max}}{J_{sc} \cdot V_{oc}} = \frac{V_{max} \cdot J_{max}}{J_{sc} \cdot J_{oc}} \quad (\text{II.5})$$

Par conséquent, le paramètre clé permettant d'évaluer l'efficacité d'une cellule photovoltaïque est son rendement de conversion (η), qui correspond à la division de la puissance générée par la cellule par la puissance du rayonnement reçu. Ce taux de rendement est déterminé en appliquant l'équation (II.6) en se basant sur les paramètres obtenus à partir de la courbe J-V sous éclairage [7, 8].

$$\eta = \left(\frac{P_{\max}}{P_{in}} \right) = \left(\frac{V_{\max} \cdot J_{\max}}{P_{in}} \right) = \left(\frac{V_{oc} \cdot J_{sc} \cdot FF}{P_{in}} \right) \quad (\text{II.6})$$

L'évaluation des performances des cellules solaires repose fréquemment sur le rendement, lequel constitue un critère fondamental de distinction entre diverses technologies. Le rendement est déterminé en effectuant le calcul du rapport entre la puissance générée par la cellule solaire ($J_{sc} \times V_{oc} \times FF$) et la puissance du rayonnement solaire incident. Cette variable peut varier en fonction du spectre solaire, de l'intensité lumineuse et de la température de la cellule [10].

II.4.2. Critères de sélection des matériaux photovoltaïques

Quand la lumière atteint une cellule photovoltaïque, elle peut être réfléchiée, absorbée ou passer à travers la cellule. Cette dernière est composée d'un matériau semi-conducteur qui conduit l'électricité mieux qu'un isolant mais moins efficacement qu'un conducteur tel que le métal. Les cellules PV emploient une diversité de matériaux semi-conducteurs. Quand le semi-conducteur est exposé à la lumière, il absorbe l'énergie et la transfère aux particules chargées négativement présentes dans le matériau, appelées électrons. Cette énergie supplémentaire permet aux électrons de circuler sous forme de courant électrique à travers le matériau. Ce courant est extrait grâce à des contacts métalliques conducteurs, généralement des lignes en forme de grille sur les cellules solaires, puis utilisé pour alimenter votre maison et le réseau électrique [14].

L'efficacité d'une cellule photovoltaïque (PV) est définie comme le rapport entre la puissance électrique produite par la cellule et l'énergie lumineuse incidente. Cette mesure reflète la capacité de la cellule à transformer l'énergie d'une forme à une autre. La quantité d'électricité produite par les cellules PV est influencée par les caractéristiques de la lumière disponible, telles que son intensité et ses longueurs d'onde, ainsi que par plusieurs attributs de performance propres à la cellule. Le gap énergétique des semi-conducteurs photovoltaïques est un élément crucial, car il détermine les longueurs d'onde de la lumière que le matériau peut absorber et transformer en énergie électrique. Lorsque le gap énergétique du semi-conducteur correspond aux longueurs d'onde de la lumière incidente sur la cellule PV, celle-ci peut utiliser de manière optimale toute l'énergie disponible [14].

II.5. Évolution des cellules photovoltaïques

Ces dernières années, une compréhension approfondie s'est développée dans plusieurs domaines, y compris la conception des cellules, la qualité des matériaux utilisés et la capture efficace de la lumière. Cette avancée, conjuguée à l'optimisation des processus de fabrication, a conduit à des niveaux d'efficacité jamais atteints auparavant [15]. Il existe actuellement un grand nombre d'efforts de recherche visant à améliorer et à résoudre ces problèmes. Ainsi, nous allons brièvement passer en revue les technologies actuellement disponibles pour mieux comprendre l'importance de la recherche sur les nouveaux matériaux semi-conducteurs [16].

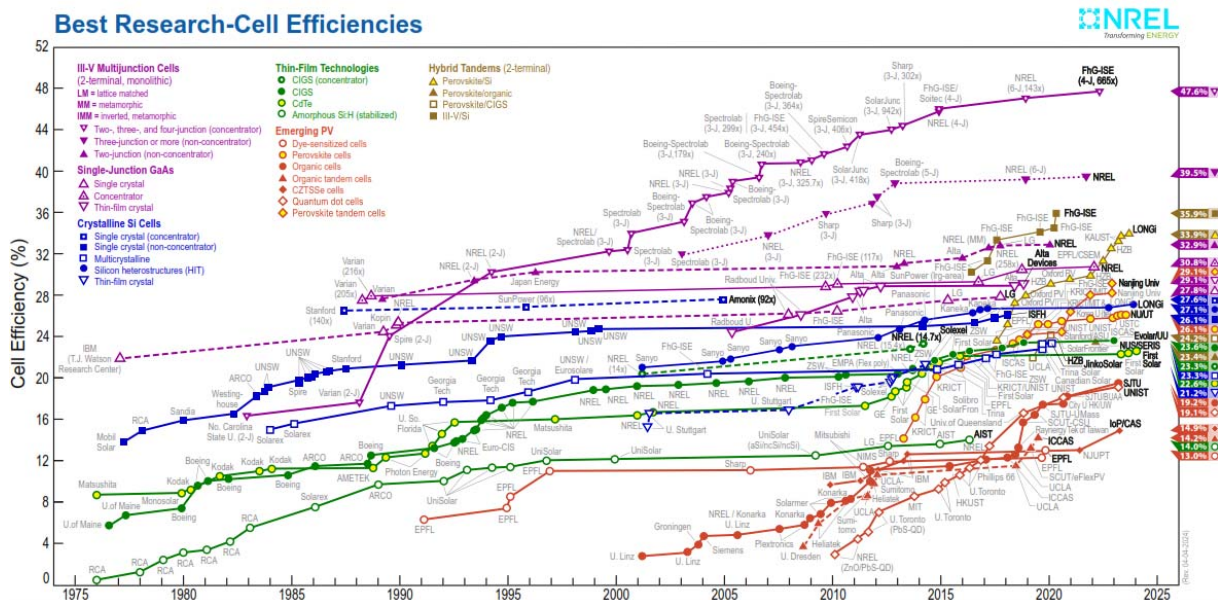


Figure II.3. Graphe des meilleurs rendements enregistrés pour les cellules et technologie PV depuis 1975 à ce jour (NREL, version 04-04-2024) [17].

II.5.1. Cellules cristallines

Les cellules cristallines (cellules de première génération), utilisent principalement le silicium cristallin comme matériau semi-conducteur. Le processus de fabrication inclut la fusion du silicium, son refroidissement pour former un cristal, puis la découpe de ce cristal en fines tranches appelées wafers, utilisées pour fabriquer la cellule photovoltaïque. Cette technique de production est très énergivore et coûteuse, nécessitant du silicium d'une pureté élevée.

Les cellules PV en couches minces représentent la deuxième génération de technologies

photovoltaïques, comprenant des matériaux tels que le silicium amorphe (a-Si), le diséléniure de cuivre et d'indium (CIS ou CIGS avec gallium), et d'autres matériaux. Ici, le semi-conducteur est directement déposé sur un substrat comme du verre ou du plastique, éliminant la nécessité de transformation en wafers. La fabrication de ces cellules est moins coûteuse car elles requièrent moins de matériaux semi-conducteurs. Actuellement, le diséléniure de cuivre est en production industrielle avec un rendement de 13 % pour certains modules commerciaux, atteignant jusqu'à 21 % en laboratoire. Ces modules n'ont pas les problèmes de toxicité liés au cadmium, et les perspectives de réduction des coûts à moyen terme sont très prometteuses. Les cellules de la troisième génération comprennent les cellules à multi-jonctions, atteignant des rendements de plus de 46 % en laboratoire. Ces cellules sont très coûteuses et sont principalement utilisées dans le domaine spatial ou pour des applications de concentration solaire. Plusieurs approches sont explorées pour dépasser les limites de rendement des cellules photovoltaïques actuelles. Ces approches incluent la superposition de multiples cellules utilisant différentes bandes d'énergie, les cellules à concentration, l'exploitation des photons à basse énergie habituellement négligés, et le développement de cellules à électrons chauds produisant plus de paires électron-trou pour des énergies au-delà de la bande d'énergie. Enfin, la conversion des photons pour ajuster le spectre de la lumière solaire aux caractéristiques du semi-conducteur est également envisagée [9, 18].

II.5.2. Cellules photovoltaïques à base de CIGS

Cette section présente une analyse détaillée de la structure, des fonctions et des propriétés des diverses couches composant la cellule solaire à base de CIGS. Par la suite, les caractéristiques technologiques de ces cellules sont examinées. La manipulation des caractéristiques optoélectroniques du semi-conducteur en ajustant les concentrations de cuivre (Cu), de gallium (Ga), d'indium (In) et de sélénium (Se) est cruciale pour une optimisation précise des performances du matériau. Le matériau constitué de cuivre (Cu), gallium (Ga), indium (In) et sélénium (Se), et représenté par la formule générale $\text{CuGa}_x\text{In}_{1-x}\text{Se}_2$ (avec x variant de 0 à 1), Le composé de cuivre, indium, gallium et sélénium (CIGS), est un matériau semi-conducteur à bande interdite directe, avec une largeur variant entre 1 eV (CuInSe_2) et 1,7 eV (CuGaSe_2). Il présente un coefficient d'absorption remarquable dépassant 10^5 cm^{-1} pour une bande interdite de 1,5 eV. De manière inhérente de type p, il est fréquemment apparié avec le sulfure de cadmium, de type n, afin de constituer une jonction p-n. Classé parmi les matériaux les plus prometteurs, il a

enregistré un rendement de conversion exceptionnel de 19%. Néanmoins, en raison de la toxicité du cadmium et de la rareté croissante et du coût élevé de l'indium, cette situation représente une contrainte [19].

II.5.2.1. Technologie des cellules photovoltaïques à base de CIGS

L'avancement des cellules photovoltaïques utilisant le matériau CIGS (Cuivre, Indium, Gallium, Sélénium) est une entreprise scientifique et technologique remarquable. Les travaux entrepris ont conduit à une amélioration des rendements des cellules solaires, les faisant passer de 9 % dans les années 1980 à plus de 20 % en conditions de laboratoire et à 13 % dans un contexte industriel [5, 20]. Les progrès scientifiques ont permis le développement de cellules solaires à couches minces à rendement élevé, résultant des avancées technologiques successives. Il est primordial d'analyser le développement historique de cette technologie, notamment en examinant ses divers jalons, afin de saisir la complexité de l'architecture d'une cellule solaire standard à base de CIGS.

Dans les années 1970, les premières cellules solaires de type CIGS ont été développées au laboratoire Bell. Initialement conçues pour être utilisées dans la fabrication de photodétecteurs, ces cellules étaient fabriquées à partir de monocristaux de CuInSe_2 (CIS) déposés par évaporation sur un substrat en alumine/molybdène.

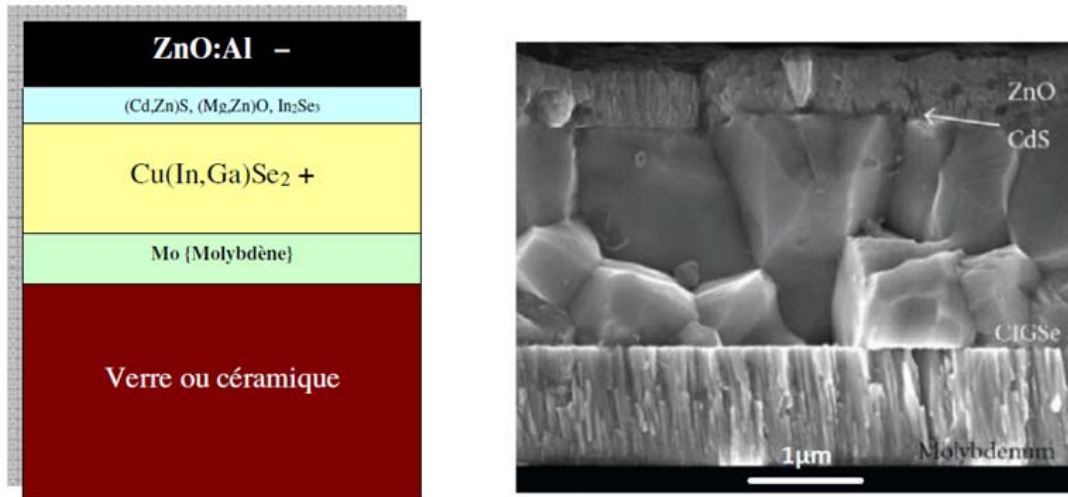
Devant les problèmes de développement des monocristaux de CIS à partir de 1975, Kazmerski et ses collègues ont réfléchi à la production de couches minces de CIS. L'engouement pour leur utilisation des panneaux solaires a rapidement augmenté, en particulier grâce aux rendements satisfaisants d'environ 9 % obtenus par BOEING en 1981 [5].

La configuration de la cellule solaire utilisée à cette époque est illustrée dans la figure II.3. L'électrode arrière était constituée de molybdène déposé sur un substrat en verre borosilicaté. Le CuInSe_2 , déposé par co-évaporation, agissait en tant qu'absorbeur de la lumière solaire, tandis qu'une fine couche de $(\text{Cd,Zn})\text{S}$ servait de couche tampon. Enfin, une couche de ZnO:Al assurait la fonction de fenêtre optique.

II.5.2.2. Structure d'une cellule solaire photovoltaïque à base de CIGS

Une cellule solaire CIGS classique se compose d'une superposition de fines couches de divers matériaux, soigneusement déposées les unes après les autres sur un support. Habituellement, on trouve ce support sous la forme d'une plaque en verre sodocalcique, aussi appelé verre sodocalcique (SLG). La représentation classique d'une cellule CIGS est

mise en lumière dans la figure II.3. La toute première couche déposée sur le substrat se présente sous la forme de l'électrode de contact arrière, chargée en premier lieu de rassembler les charges générées à l'intérieur de la cellule. En matière d'électricité, le générateur solaire incarne la facette bienveillante de l'énergie. Cette fine pellicule, composée de molybdène (Mo), affiche une épaisseur variant entre 300 nm et 1000 nm. La pulvérisation cathodique est le procédé privilégié pour déposer l'électrode de contact arrière [20].



(a) Module CIGS (couches minces),

(b) Image MEB de la tranche de la cellule CIGS

Figure II.4. Description détaillée d'une cellule photovoltaïque CIGS avec module mince et image MEB de la cellule [9, 18].

Juste au-dessus de cette fine couche repose le matériau absorbant, le CIGS, constitué d'un semi-conducteur de type p, formant ainsi la première moitié de l'hétérojonction p-n. C'est grâce à ce matériau que la plupart des photons sont absorbés, donnant naissance aux paires électron-trou. Elle oscille entre la finesse d'1 µm et la robustesse de 2 µm. Les techniques les plus répandues pour déposer du CIGS impliquent la co-évaporation et la transformation thermique de précurseurs métalliques en compagnie de vapeurs de sélénium. Pour instaurer une connexion harmonieuse entre le CIGS et la jonction p-n, il est essentiel d'introduire une strate additionnelle appelée "couche tampon". Cette appellation tire son origine du fait qu'elle assure une protection physique du CIGS lors de l'application des couches suivantes par pulvérisation cathodique [21].

II.6. Cellules solaires en couches minces à base de chalcogénures

Les matériaux absorbants à base de chalcogénures de cuivre, comme le CIGS, le CZTS/Se, et d'autres variantes potentielles de chalcogénures de cuivre (Tableau II.1), se

caractérisent tous par des coefficients d'absorption élevés. De plus, leurs largeurs de bande interdite peuvent être ajustées pour répondre aux exigences des applications photovoltaïques. En 1953, Hahn a brillamment orchestré la toute première création du CIS [22]. En l'an de grâce 1974, il fut pour la première fois réquisitionné en qualité de matériau absorbant au sein d'une cellule solaire monocristalline, affichant un taux de conversion s'élevant à 5 % [23]. En l'an de grâce 1976, Kazmerski a donné naissance à la toute première cellule solaire à couches minces en mariant habilement une hétérojonction p-CIS et n-CdS. Dans les années 1980, Boeing s'est lancé dans l'exploration pionnière des cellules solaires en couches minces de CIGS, ouvrant ainsi la voie à de nouvelles avancées technologiques.

Tableau II.1. Principaux matériaux absorbants à base de cuivre (La composition de l'alliage x peut varier de 0 à 1) [24].

Abréviation	Description
CIS	CuInSe_2
CGS	CuGaSe_2
CIGS	$\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$
CZTS	$\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$
CZTSe	$\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$
CZTSSe	$\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_4$
$\text{ZnSn}(\text{S}/\text{Se})_4$	ZTS etZTSe
CTGS	$\text{Cu}_2\text{Sn}_{1-x}\text{Ge}_x\text{S}_3$
CTSS	$\text{Cu}_2\text{Sn}_{1-x}\text{Si}_x\text{S}_3$
$\text{Cu}(\text{Sb}/\text{Bi})(\text{S}/\text{Se})_2$	CuSbS_2 , CuSbSe_2 , CuBiS_2 et CuBiSe_2

Le record actuel de rendement de conversion en laboratoire, établi en 2024, s'élève à 31,25 %, grâce à une cellule photovoltaïque en tandem pérovskite-silicium développée par l'EPFL et le CSEM [25]. Le composé $\text{CuIn}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{Se}_2$ est déjà largement développé dans les cellules solaires commercialisées. Cependant, des études expérimentales et théoriques supplémentaires sont toujours nécessaires pour progresser davantage dans ce domaine. Le $\text{Cu}(\text{Sb}/\text{Bi})(\text{S}/\text{Se})_2$ présente des coefficients d'absorption supérieurs au CIGS et au CZTS/Se sur un large spectre d'énergies. La nature localisée des états de bande de conduction de type p du Sb/Bi peut être attribuée à une structure de bande à plusieurs vallées avec des dispersions d'énergie plates. Selon nos calculs, le $\text{Cu}(\text{Sb}/\text{Bi})(\text{S}/\text{Se})_2$ présente des bandes interdites indirectes dans une plage comprise entre 1,0 et 1,6 eV. La différence entre les bandes

interdites directes et indirectes est minime, variant de seulement 0,2 à 0,3 eV en raison de la platitude de la bande de conduction la plus basse [24]. Le CIGS est déjà disponible sur le marché en tant que matériau absorbant, tandis que le CZTS/Se est actuellement en phase de développement. Néanmoins, la quête de matériaux absorbants alternatifs est en cours. Le $\text{Cu}_2\text{Sn}_{1-x}\text{Ge}_x\text{S}_3$ (CTGS) et le $\text{Cu}_2\text{Sn}_{1-x}\text{Si}_x\text{S}_3$ (CTSS) présentent un potentiel pour être utilisés comme matériaux de cellules solaires. Umehara et al. [26], ont réalisé un rendement de cellule de 6,0 % pour le $\text{Cu}_2\text{Sn}_{0,83}\text{Ge}_{0,17}\text{S}_3$.

II.7. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons eu un aperçu de l'évolution de l'énergie solaire, ainsi que des concepts essentiels sur le spectre solaire et le concept de la transformation solaire. Par la suite, nous exposons les caractéristiques nécessaires d'une cellule photovoltaïque afin de mieux comprendre ces dispositifs, tant en plein jour que dans l'obscurité. Enfin, nous avons plongé dans les méandres des technologies des cellules solaires, en mettant en lumière les matériaux absorbants à base de chalcogénures de cuivre, véritable pierre angulaire de cette étude. Ils jouent un rôle actif ou passif, telles des stars dans un film, les cellules solaires photovoltaïques se démarquent comme une innovation pleine de promesses grâce à leurs caractéristiques optoélectroniques exceptionnelles et à la profusion de matériaux non nocifs qui les composent. Cette innovation ouvre la voie à un avenir radieux pour l'énergie solaire.

II.8. Références bibliographiques du chapitre 2

- [1] Cid-Pastor, M. A. (2006). Thèse de doctorat. Institut national des sciences appliquées de Toulouse, France.
- [2] Oleksiy, N. (2005). Thèse de doctorat. Institut national des sciences appliquées de Lyon, France, 2005.
- [3] BER, S. (2004). Thèse de doctorat. Université Joseph Fourier, Grenoble France.
- [4] ALEM, S. B. (2004). Thèse de doctorat. Université D'Angers France, 2004.
- [5] Leonard, E. (2013). Thèse de Doctorat. Institut des matériaux Jean-Rouxel (IMN) de la faculté des sciences et techniques de Nantes – France.
- [6] HENRY, M. (2004). Physique des semi-conducteurs et des composants électroniques. Dunod éditions.
- [7] Vecchi, S. D. (2013). Thèse de doctorat. Institut national des sciences appliquées, Lyon France.
- [8] Desrues, T. (2009). Thèse de doctorat. Institut national des sciences appliquées. Lyon, France.
- [9] Mambrini, T. (2014). Thèse de doctorat. Université Paris, Sud France.

- [10] Poulain, G. (2012). Thèse de doctorat. Institut National des sciences appliquées. Lyon, France.
- [11] Sahouane, N. (2016). Thèse de doctorat. Université Abou Bekr Belkaid – Tlemcen, Algérie.
- [12] Hadjab, M. (2018). Thèse de doctorat. Université Djillali Liabès, SBA, Algérie.
- [13] Alonso, C. (2003). Thèse de doctorat. Université Paul Sabatier, Toulouse III, France.
- [14] National Renewable Energy Laboratory. (2021). Best research cell efficiencies. USA: National Renewable Energy Laboratory.
- [15] École Polytechnique Fédérale de Lausanne. (2024). Nouveau record du monde pour des cellules solaires. <https://actu.epfl.ch/news/nouveau-record-du-monde-pour-des-cellules-solaires/> (dernier accès le 30.05.2024)
- [16] Benghabrit, S. (2015). Thèse de doctorat. Université des sciences et de la technologie d'Oran Mohamed-Boudiaf, Algérie, 2015.
- [17] National Renewable Energy Laboratory. (n.d.). Best research cell efficiencies. <https://www.nrel.gov/pv/cell-efficiency.html> (Dernier accès le 31.08.2024).
- [18] EF4. (n.d.). Cellules photovoltaïques : Composants d'un système. <http://www.ef4.be/fr/pv/composants-dun-systeme/cellules-photovoltaïques.html> (Dernier accès le 30.05.2024).
- [19] Tablaoui, M. (2015). Thèse de doctorat. Université Claude Bernard Lyon 1 – France.
- [20] Roger, C. (2013). Thèse de doctorat. Université de Grenoble– France.
- [21] Naghavi, N., Abou Ras, D., Allsop, N., Barreau, N., Bücheler, S., Ennaoui, A., Fischer, C. H., Guillen, C., Hariskos, D., Herrero, J., Klenk, R., Kushiya, K., Lincot, D., Menner, R., Nakada, T., Platzer Björkman, C., Spiering, S., Tiwari, A. N., & Törndahl, T. (2010). Buffer layers and transparent conducting oxides for chalcopyrite $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{S,Se})_2$ based thin film photovoltaics: present status and current developments. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 18(6), 411–433. Portico.
- [22] Hahn, H., Frank, G., Klingler, W., Meyer, A.-D., & Störger, G. (1953). Untersuchungen über ternäre Chalkogenide. V. Über einige ternäre Chalkogenide mit Chalkopyritstruktur. *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie*, 271(3–4), 153–170.
- [23] Wagner, S., Shay, J. L., Migliorato, P., & Kasper, H. M. (1974). $\text{CuInSe}_2/\text{CdS}$ heterojunction photovoltaic detectors. *Applied Physics Letters*, 25(8), 434–435.
- [24] McGehee, M. D. (2014). Continuing to soar. *Nature Materials*, 13(9), 845–846.
- [25] EPFL & CSEM. (2024). Record de rendement pour des cellules photovoltaïques tandem pérovskite-silicium : 31,25 %. *Revolution Energetique*.
- [26] Kanai, A., Toyonaga, K., Chino, K., Katagiri, H., & Araki, H. (2015). Fabrication of Cu_2SnS_3 thin-film solar cells with power conversion efficiency of over 4%. *Japanese Journal of Applied Physics*, 54(8S1), 08KC06.

Chapitre III

Méthodes du calcul : présentation et description

III.1 Introduction

Les solides sont en réalité de véritables assemblages de particules élémentaires, de noyaux et d'électrons. La compréhension des échanges entre les électrons et les noyaux est étroitement liée aux domaines de la physique des solides et de la science des matériaux. L'objectif de cette recherche est d'explorer en profondeur les multiples facettes des systèmes d'électrons interagissant entre eux, en examinant leurs caractéristiques structurales, thermiques, électroniques, optiques et magnétiques. Cependant, la grande question qui titille les esprits en physique des solides concerne la quête de sens derrière la configuration intime de ces particules, laquelle façonne leurs propriétés distinctives. La mécanique traditionnelle montre ses limites, poussant ainsi à adopter la mécanique quantique. La résolution de l'équation de Schrödinger devient un défi majeur en raison des interactions complexes entre les noyaux atomiques et les électrons, compromettant toute tentative de simplification. Depuis que Dirac a posé les bases en 1929 en soulignant l'impératif de perfectionner les techniques d'approximation de pointe pour progresser dans le domaine de la connaissance, les méthodes et les approximations en calcul n'ont cessé de se développer [1,2]. Le but est de rendre la résolution de l'équation caractéristique du système à plusieurs particules plus accessible.

III.2. Formule fondamentale de la mécanique quantique

Dans le cadre de la mécanique quantique, la modélisation implique de gérer les interactions complexes entre N électrons et M noyaux atomiques en mouvement synchronisé. Pour dépeindre cet état complexe, on se tourne vers une fonction d'onde capturant la quintessence de ces interactions. Cette onde obéit à l'équation fondamentale de la mécanique quantique, communément connue sous le nom d'équation de Schrödinger (équation III.1), formulée par le célèbre physicien autrichien Erwin Schrödinger en 1925 [3, 4], elle décrit l'évolution de l'état quantique d'un système physique, suivant les fluctuations imposées par le temps.

$$H\psi = E\psi \quad (\text{III.1})$$

ψ : correspond à la fonction d'onde propre du système, H indique l'hamiltonien, et E : représente l'énergie fondamentale du cristal.

Pour un système chimique stationnaire, comme un atome ou une molécule, composé de N noyaux et de n électrons, la caractérisation complète est obtenue par la fonction d'onde

$\psi(r_i, R_\alpha)$, selon le premier postulat de la physique quantique. En résolvant l'équation de Schrödinger, on peut calculer l'énergie intrinsèque. La fonction d'onde du cristal s'exprime ainsi.

$$\psi[r_i, R_\alpha] = \psi[r_1, r_2, \dots \dots R_1, R_2, \dots \dots] \quad (\text{III.2})$$

Dans la description de cette fonction d'onde, chaque particule, qu'il s'agisse d'un électron ou d'un noyau, est caractérisée par ses coordonnées généralisées. Pour les électrons, ces coordonnées sont représentées par ' r_i ', tandis que pour les noyaux, elles sont désignées par ' R_α '. La fonction d'onde inclut toutes les positions des particules du cristal, offrant une représentation complète de son état. Le cristal a un hamiltonien précis, noté H, défini par l'équation III.3. :

$$H = T_e + V_{ee} + V_{Ne} + T_N + V_{NN} \quad (\text{III.3})$$

Il découle des forces électrostatiques en unités atomiques. Où l'énergie cinétique T_N des noyaux, donnée par :

$$T_N = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_k^N \frac{1}{M_k} \nabla_k^2 = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_k^N \frac{1}{M_k} \Delta_k \quad (\text{III.4})$$

L'énergie potentielle V_{NN} résultant de l'interaction électrostatique entre les noyaux est décrite par :

$$V_{NN} = \frac{1}{2} \sum_k^N \sum_i^N \frac{z_k z_i e^2}{4\pi\epsilon_0 R_{ki}} \quad (\text{III.5})$$

La V_{Ne} est l'énergie potentielle d'attraction noyaux-électrons.

$$V_{Ne} = \sum_i^n \sum_k^n \frac{z_k e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ik}} \quad (\text{III.6})$$

L'énergie potentielle V_{ee} de répulsion entre les électrons est exprimée par :

$$V_{ee} = \frac{1}{2} \sum_i^n \sum_{i \neq k}^n \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \quad (\text{III.7})$$

La cinétique des électrons T_e , donnée par :

$$T_e = \frac{-\hbar^2}{2m} \sum_i \nabla_i^2 = \frac{-\hbar^2}{2m} \sum_i \Delta_i \quad (\text{III.8})$$

L'hamiltonien d'un système avec N noyaux et n électrons se formule ainsi :

$$H = \frac{-\hbar^2}{2m} \sum_i \nabla_i^2 + \frac{1}{2} \sum_i^n \sum_{i \neq k}^n \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} + \sum_i^n \sum_k^n \frac{z_k e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ik}} + \frac{1}{2} \sum_k^N \sum_i^N \frac{z_k z_l e^2}{4\pi\epsilon_0 R_{kl}} - \frac{\hbar^2}{2} \sum_k^N \nabla_k^2 \quad (\text{III.9})$$

Dans cette formulation, plusieurs paramètres sont pris en compte : la masse de l'électron ' m ', la distance entre les électrons ' r_{ij} ', la masse de chaque noyau ' M_k ', et ' R_{kl} ' l'espacement entre les centres des noyaux (k, l). De plus, les nombres atomiques Z_k et Z_l des noyaux k et l sont inclus dans cette représentation.

La résolution de l'équation (III.1) pose un défi considérable impliquant la gestion d'un problème à N corps !, où une solution analytique exacte de l'équation de Schrödinger n'est disponible que pour les atomes d'hydrogène à un seul électron. Ainsi, pour aborder cette équation, il est nécessaire de simplifier ce système complexe en un ensemble de particules indépendantes. Autrement dit, on peut décomposer l'équation de Schrödinger en plusieurs équations, chacune détaillant le trajet d'une particule individuelle, ce qui nécessite des approximations. Ces défis ne se limitent pas uniquement aux difficultés techniques de calcul, mais englobent également des contraintes intrinsèques à la tâche. En effet, un volume de 1 cm^3 d'un solide cristallin contient environ 5.10^{22} atomes, ce qui génère un nombre substantiel de variables, atteignant environ 10^{24} atomes [4, 5, 6, 7]. Face à cette complexité, il est impératif d'explorer d'autres approches. De ce fait, la masse des noyaux et des électrons justifie une approximation importante, connue sous le nom d'approximation de Born-Oppenheimer [3, 8].

III.3. Approximation adiabatique de Born-Oppenheimer

L'approximation de Born-Oppenheimer suppose que le noyau atomique est beaucoup plus lourd que l'électron. C'est une estimation qui ne prend pas en compte le déplacement des noyaux (parties lourdes des molécules) par rapport à celui des électrons (parties légères des molécules). En général, les calculs quantiques consistent à pouvoir traiter les électrons et les noyaux d'un système réel de manière séparée. Dans cette approche, on ne prend en compte que les électrons dans le réseau périodique rigide des potentiels nucléaires. Ainsi, l'énergie en mouvement des noyaux, appelée T_N , est négligeable.

L'affirmation stipulant que les noyaux demeurent immobiles à leurs situations d'équilibre simplifie considérablement la formule de Schrödinger. Ainsi, l'hamiltonien peut être décomposé en deux composantes : H_e , représentant l'hamiltonien électronique, et V_{NN} , symbolisant l'interaction électrostatique avec un noyau. En tant que constante, il est possible de rendre V_{NN} nulle en choisissant une origine appropriée [4, 5].

Étant donné cette hypothèse, la formule de l'hamiltonien total est la suivante :

$$H^e \cong T_e + V_{ee} + V_{eN} \quad (\text{III.10})$$

Cette approximation de Born-Oppenheimer est appelée adiabatique car elle sépare le problème des électrons du problème des vibrations du réseau. On peut étudier les vibrations du réseau cristallin, appelées phonons, en utilisant la théorie des réseaux de neurones (T_N) et la théorie des vibrations non nucléaires (V_{NN}), tant qu'il n'y a pas d'échange d'énergie entre le système électronique et les modes de vibration. Cette estimation rend le problème moins compliqué. Pour résoudre ce problème, il faut faire d'autres approximations car l'équation de Schrödinger est très complexe [4, 5].

III.4. Théorie approximative de Hartree-Fock

La Théorie Approximative de Hartree, mise au point par Douglas Rayner Hartree (1897-1958) en 1927, vise à déterminer de manière approximative les fonctions d'onde polyélectroniques en les exprimant comme des produits de fonctions d'onde monoélectroniques [9]. Trois années après, en 1930, Fock (Vladimir Aleksandrovich Fock, 1898-1974) démontre que la théorie approximative de Hartree ne respecte pas le principe d'antisymétrie de la fonction d'onde. En vertu du principe d'exclusion de Pauli, formulé par Wolfgang Pauli (1900-1958), il est impossible pour deux électrons d'occuper simultanément le même état quantique [10].

Selon la méthode de Hartree-Fock, les électrons sont vus comme agissant indépendamment les uns des autres, se déplaçant dans un champ moyen créé par les autres électrons et les noyaux autour d'eux. Dans cette approximation, on peut définir l'hamiltonien comme une somme d'hamiltoniens, où chaque terme décrit comment se comporte un électron seul.

$$H = \sum_i H_i \quad (\text{III.11})$$

$$\text{Où : } H_i = -\frac{\hbar^2}{2} \Delta_i + u_i(\vec{r}_i) \quad (\text{III.12})$$

$$\text{Et } u_i(\vec{r}_i) = -\sum_k \frac{z_k}{|\vec{r}_i - \vec{R}_k^0|} \quad (\text{III.13})$$

Le champ de Hartree effectif décrit l'énergie potentielle de l'électron i en interaction avec les champs de tous les noyaux k .

$$u_i(\vec{r}_i) = -\sum_j \frac{z_j}{|\vec{r}_i - \vec{R}_j|} \quad (\text{III.14})$$

L'addition de ces deux contributions forme le potentiel effectif :

$$V_{\text{eff}}(\vec{r}) = V_H(\vec{r}) + V_N(\vec{r}) \quad (\text{III.15})$$

V_H est le potentiel de Hartree et V_N est le potentiel d'interaction entre un électron et les autres noyaux. En incorporant le potentiel réel dans la formule de Schrödinger, nous pouvons dériver les solutions suivantes :

$$-\frac{1}{2}\nabla^2\psi_i(\vec{r}) + V_{\text{eff}}(\vec{r})\psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i\psi_i(\vec{r}) \quad (\text{III.16})$$

La fonction d'onde du système électronique est obtenue en multipliant les fonctions d'onde des électrons, en utilisant la méthode de Hartree pour les spin-orbitales.

$$\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \dots, \vec{r}_i) = \psi_1(\vec{r}_1)\psi_2(\vec{r}_2)\dots \dots \psi_i(\vec{r}_i) \quad (\text{III.17})$$

Ce système possède une énergie totale égale à la somme des énergies individuelles de chacun de ses électrons.

$$E = E_1 + E_2 + E_3 \dots + E_N \quad (\text{III.18})$$

D'après les sources [9, 10], la méthode Hartree-Fock repose sur l'utilisation de la fonction d'onde électronique $\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \vec{r}_4, \dots, \vec{r}_N)$ en tant que déterminant de Slater unique pour les spin-orbitales monoélectroniques (voir équation III.16). Cette approximation est conforme au principe d'antisymétrie de Pauli en prohibant la présence simultanée de deux électrons de spin identique dans un même état quantique. Cependant, elle ne prend pas en considération l'effet de répulsion instantanée entre deux électrons. Ainsi, même en prenant en compte une

base d'orbitales atomiques de dimension infinie, l'énergie Hartree-Fock reste supérieure à l'énergie exacte (classique) du système. Le terme "énergie de corrélation électronique" fait référence à la différence entre ces deux termes [11]. La corrélation électronique est composée de la corrélation dynamique et de la corrélation non-dynamique.

La principale partie de la corrélation est souvent la corrélation dynamique. Cela se produit lorsque deux électrons proches l'un de l'autre se repoussent instantanément, ce qui les fait bouger ensemble de manière coordonnée. Les systèmes avec des niveaux d'énergie proches les uns des autres montrent une corrélation qui n'est pas dynamique, ce qui justifie la pertinence de les décrire en utilisant une série des déterminants de Slater [4, 6]. La fonction d'onde montre que les électrons sont antisymétriques quand on échange leurs coordonnées, donc il faut décrire le système avec N électrons en tenant compte de cette propriété :

$$\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \vec{r}_4, \dots \dots \dots \vec{r}_N) = -\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \vec{r}_4, \dots \dots \dots \vec{r}_N) \quad (\text{III.19})$$

Pour assurer l'antisymétrie de ψ , il est essentiel de la représenter sous la forme d'un déterminant de Slater.

$$\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \vec{r}_4, \dots \dots \dots \vec{r}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(\vec{r}_1) & \dots & \psi_1(\vec{r}_N) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_N(\vec{r}_1) & \dots & \psi_N(\vec{r}_N) \end{vmatrix} \quad (\text{III.20})$$

Le concept représenté par l'opérateur $1/\sqrt{N!}$ garantit la standardisation de la fonction d'onde. Il est important de noter que si on utilise un seul déterminant de Slater pour représenter la fonction d'onde dans ce cas, certaines interactions électroniques ne seront pas prises en compte. Ainsi, le modèle Hartree-Fock est généralement perçu comme une approximation simplifiée [4, 5, 6]. Les calculs pour l'équation de Hartree-Fock, les fonctions d'onde et les énergies sont effectués de manière répétitive jusqu'à ce que la convergence soit obtenue. C'est pourquoi on appelle aussi cette estimation une approximation du champ auto-cohérent [6]. En chimie quantique, on utilise beaucoup les techniques de l'approximation de Hartree-Fock pour étudier les atomes et les molécules, mais elles ne sont pas très précises pour les solides. De plus, ces méthodes prennent en compte les échanges électroniques, mais ne tiennent pas compte de la relation entre les mouvements électroniques de chaque individu. Cependant, une méthode souvent utilisée et probablement plus efficace est la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT), qui semble mieux convenir.

III.5. Exploration de la DFT

La DFT (Density Functional Theory), représente un outil théorique largement employé en chimie et en physique pour l'analyse des caractéristiques électroniques des systèmes moléculaires et des matériaux solides. Plutôt que de procéder à la modélisation individuelle de chaque électron, la DFT adopte la densité électronique comme la grandeur principale. Cette méthode permet d'obtenir des résultats précis tout en maintenant un coût computationnel modéré par rapport à d'autres approches plus traditionnelles.

Le concept fondamental de la DFT repose sur le postulat du théorème de Hohenberg-Kohn, lequel stipule que la densité électronique renferme toutes les données essentielles permettant de calculer l'énergie d'un système électronique. En utilisant cette information, la DFT permet de prédire différentes propriétés, telles que les structures moléculaires, les énergies de liaison, les propriétés optiques, et bien d'autres encore. Il est devenu une méthode privilégiée pour l'étude des systèmes électroniques.

La théorie de la DFT [1, 2], avec des approximations comme la LDA de Perdew et Wang (1992) [12] et la GGA de Perdew et al. (1996) [13], est utilisée pour étudier les systèmes avec plusieurs atomes dans une cellule unitaire [4]. L'objectif principal de cette étude est de mesurer l'énergie d'un système électronique en fonction de sa densité électronique, une variable importante. Cette méthode permet d'ajouter facilement et efficacement les effets électroniques à N corps, ce qui rend plus simple d'obtenir une description précise en chiffres, ce qui est difficile à faire avec les méthodes ab-initio habituelles [5].

La Transformée de Fourier Discrète a changé au fil du temps avec des étapes importantes. Au début, les travaux de L.H. Thomas [14] et E. Fermi en 1927 [15] ont été les premiers à expliquer l'énergie en utilisant la densité dans leur modèle. En 1929, P. A. Dirac [16] a amélioré ce modèle en ajoutant un terme d'échange. Ensuite, J.C. Slater [17] a créé un modèle en étudiant un gaz uniforme amélioré par un potentiel local. Cette méthode est souvent appelée la méthode Hartree-Fock-Slater et est beaucoup utilisée en physique des solides [4, 5]. La DFT a vraiment commencé à se développer concrètement avec les théorèmes de Hohenberg, Kohn et Sham [1, 18] en 1964 et 1965. Il y a un lien entre l'énergie de base et la densité de l'état fondamental [5].

La théorie de la DFT a été initiée en 1965 par Walter Kohn et Lu Jeu Sham en utilisant le formalisme de Kohn-Sham. Néanmoins, l'origine de cette notion peut être retracée aux années 1920-1930, en grande partie grâce aux recherches menées par Llewellyn Thomas et

Enrico Fermi [14, 15]. L'utilisation de la densité électronique en tant que paramètre fondamental pour caractériser un système a été constatée dès les premières études sur la structure électronique de la matière. Toutefois, ce n'est qu'après la confirmation des deux théorèmes de Hohenberg et Kohn [18] que des avancées concrètes ont été accomplies.

La DFT est couramment utilisée pour calculer les propriétés physiques des systèmes avec beaucoup d'électrons en raison de sa capacité à traiter la corrélation [6, 19, 20].

III.5.1. Méthode de Thomas-Fermi

Le modèle de Thomas-Fermi, créé par Thomas et Fermi en 1927, est à l'origine de la théorie de la densité fonctionnelle. Cette approche repose sur un modèle statistique pour estimer la répartition électronique autour d'un atome. Selon la théorie de Thomas-Fermi, l'énergie d'un système d'électrons dépend de la densité électronique $\rho(\vec{r})$ [6, 20]. Cette théorie prend en compte un système d'électrons en interaction dans un champ de Coulomb $V_e(\vec{r})$, ce qui contribue principalement à la stabilisation de l'ensemble des noyaux. Dans cette perspective, l'énergie totale du système est la somme de l'énergie cinétique des électrons, de leur interaction coulombienne avec les noyaux, et de l'énergie d'échange-corrélation.

III.5.2. Théorèmes de Hohenberg et Kohn

Pierre Hohenberg et Walter Kohn ont élaboré une méthode visant à restructurer la théorie de la densité fonctionnelle de la densité introduite par Thomas et Fermi en se basant sur une description rigoureuse d'un système comportant plusieurs corps [18]. La proposition concerne l'ensemble des systèmes de particules interagissant et évoluant dans un potentiel externe, et elle est basée sur deux théorèmes fondamentaux énoncés et démontrés par Hohenberg et Kohn dans leur article de 1964.

Lors de la première démonstration, l'énergie totale de l'état principal E est décrite simplement en fonction de la densité de particules $\rho(\vec{r})$ pour un potentiel externe spécifique $V_{ext}(\vec{r})$. Selon ce théorème, il suffit de connaître la densité électronique pour déterminer toutes les fonctions d'onde du système. Il est basé sur le fait de réduire au maximum l'énergie de base. Ce théorème ne permet pas de calculer directement la densité électronique spécifique du système étudié. Il indique simplement qu'il est possible d'étudier le système en utilisant cette grandeur. Le principe de Hohenberg-Kohn répond en partie à cette question. Selon le deuxième théorème [6, 20], l'état de base d'un système avec un certain nombre d'électrons et une charge externe donnée correspond à la densité qui rend l'énergie totale

$E(\rho)$ minimale. Cette densité minimale est appelée densité fondamentale ρ_0 . Le niveau le plus bas d'énergie d'un système avec plusieurs particules est atteint quand l'énergie totale est la plus basse possible. Par conséquent, la densité des particules de l'état fondamental est respectée :

$$E(\rho_0) = \text{Min } E(\rho) \quad (\text{III.21})$$

III.5.3. Équations de Kohn-Sham

La densité électronique peut se calculer en ajoutant les densités des particules libres, selon Kohn et Sham en 1965. Ils ont aussi utilisé le principe de variation pour trouver l'énergie de base, ainsi que la densité qui décrit l'énergie d'échange et de corrélation. Les équations de Kohn et Sham servent à trouver les fonctions d'onde électroniques ψ_i qui ont l'énergie totale la plus basse. L'équation de Schrödinger sert à trouver ces fonctions de façon cohérente par elles-mêmes [1].

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{ion}(\vec{r}) + V_H(\vec{r}) + V_{xc}(\vec{r}) \right] \psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\vec{r}) \quad (\text{III.22})$$

Où : $\psi_i(\vec{r})$ représente la fonction d'onde,

$V_{ion}(\vec{r})$ caractérise le potentiel des ions,

$V_H(\vec{r})$ le terme de Hartree, défini comme suit :

$$V_H(\vec{r}) = \int \frac{\rho(\vec{r}_1)\rho(\vec{r}_2)}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \quad (\text{III.23})$$

En dérivant l'énergie d'échange-corrélation en fonction de la densité, on peut déterminer le potentiel d'échange corrélation :

$$V_{xc}(\vec{r}) = \frac{\partial E_{xc}[\rho(\vec{r})]}{\partial \rho(\vec{r})} \quad (\text{III.24})$$

De cette manière, il est possible d'exprimer les équations de Kohn-Sham de la manière suivante :

$$H\psi_i(\vec{r}) = \left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{eff}(\vec{r}) \right\} \psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\vec{r}) \quad (\text{III.25})$$

Dans cette situation, chaque électron est exposé à l'effet du potentiel effectif créé par la totalité des noyaux et des autres électrons. Ce potentiel est caractérisé par :

$$V_{\text{eff}}(\vec{r}) = V_{\text{ext}}(\vec{r}) + \int \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \rho(\vec{r}) d\vec{r}_j + V_{\text{xc}}(\vec{r}) \tag{III.26}$$

Malgré le caractère théoriquement exact de la DFT, en pratique, l'énergie d'échange et de corrélation, en tant que fonctionnelle de la densité, doit faire appel à des approximations. Par conséquent, il est essentiel de proposer une expression pour $E_{\text{xc}}[\rho(\vec{r})]$. Grâce à les relations de Kohn et Sham, la DFT est devenue un outil agissant pour étudier les systèmes quantiques.

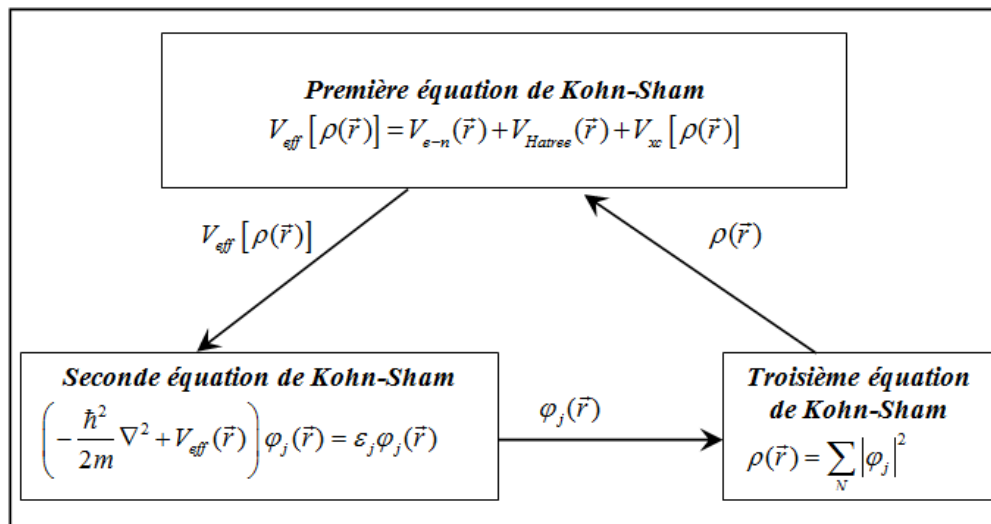


Figure III.1. Interconnexion des formules Kohn-Sham. [4].

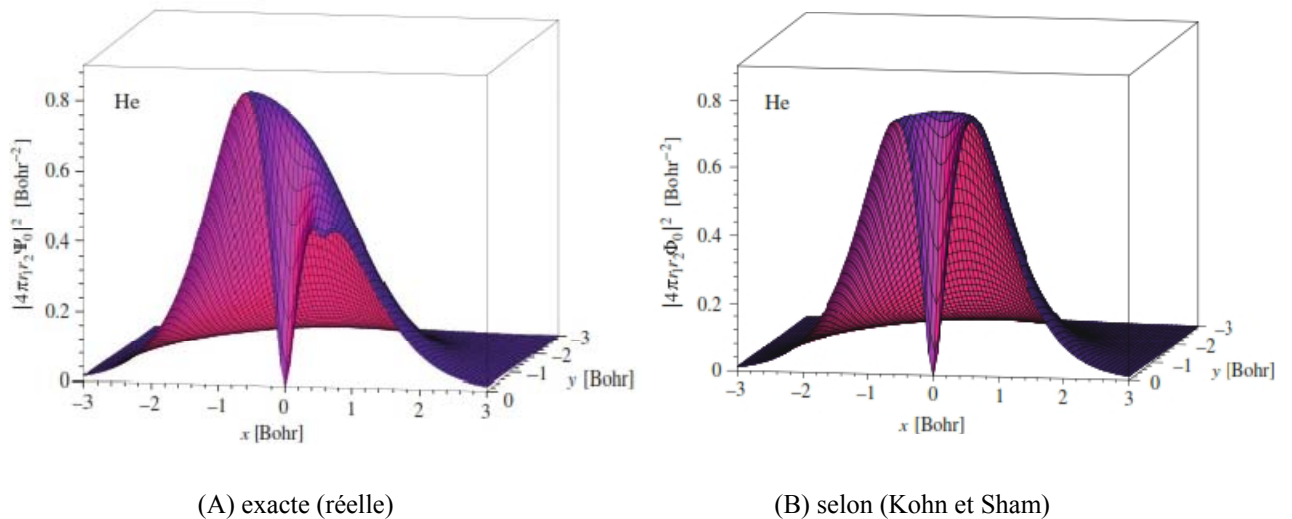


Figure III.2. Densité de deux particules d'hélium [19].

III.5.4. Approximation de la densité électronique locale

Le LDA (Local Density Approximation) est considérée comme une simple approximation de l'énergie d'échange-corrélation E_{xc} . Selon l'hypothèse stipulant que les termes de corrélation des échanges sont fonction uniquement de la valeur locale de $\rho(r)$ autour de l'électron considéré, l'approximation de la densité locale (LDA) suppose qu'un système non homogène peut être considéré comme localement homogène. En d'autres termes, on suppose que la densité des charges d'un gaz non-homogène est équivalente à celle d'un gaz homogène dans une petite région spatiale. L'énergie d'échange-corrélation est formulée ainsi :

$$E_{xc}^{LDA}(\rho) = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}[\rho(r)] d^3r \quad (\text{III.27})$$

L'énergie liée aux interactions d'échange et de corrélation entre les électrons dans un gaz d'électrons uniformément répartis est exprimée par $\varepsilon_{xc}[\rho(r)]$.

En utilisant l'énergie liée aux interactions d'échange et de corrélation $\varepsilon_{xc}[\rho(r)]$, il est possible d'obtenir le potentiel d'échange-corrélation $V_{xc}^{LDA}(r)$ de manière variationnelle en utilisant l'équation suivante :

$$V_{xc}^{LDA}(r) = \frac{\delta(\rho(r) \varepsilon_{xc}[\rho(r)])}{\delta \rho(r)} \quad (\text{III.28})$$

En magnétisme, le spin électronique ajoute un degré de liberté, nécessitant l'extension de la LDA à la LSDA. Dans ce contexte, l'énergie d'échange et de corrélation varie selon les densités de spin élevée et basse :

$$E_{xc}^{LSDA}[\rho \uparrow, \rho \downarrow] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}[\rho \uparrow(r), \rho \downarrow(r)] d^3r \quad (\text{III.29})$$

La LDA suppose que l'énergie d'échange et de corrélation $\varepsilon_{xc}[\rho(r)]$ est purement locale, ce qui la divise en deux termes distincts.

$$\varepsilon_{xc}[\rho(r)] = \varepsilon_x[\rho(r)] + \varepsilon_c[\rho(r)] \quad (\text{III.30})$$

Où : $\varepsilon_x[\rho(r)]$: Représente l'énergie d'échange,

$\varepsilon_c[\rho(r)]$: Est l'énergie de corrélation.

Différentes méthodes et approximations existent pour estimer l'énergie liée aux interactions d'échange $\varepsilon_x[\rho(r)]$ et de corrélation entre les électrons $\varepsilon_c[\rho(r)]$.

La formule X_α de Slater (1951) [21], donne l'énergie d'échange via l'équation (III.31). Cette énergie $E_{x\alpha}[\rho]$ dépend de la densité électronique ρ et d'un paramètre ajustable α .

$$E_{x\alpha}[\rho] = -\frac{9}{4}a \left(\frac{3}{4\pi} \right) \int \rho^{\frac{4}{3}}(\vec{r}) d\vec{r} \quad (\text{III.31})$$

Elle a été empiriquement optimisée pour tous les atomes [22], généralement entre 0,7 et 0,8. Pour un gaz homogène, cette valeur est exactement de 1,5 [23]. Le potentiel d'échange est défini par cette méthode. :

$$V_{x\alpha}(\vec{r}) = -\frac{3}{2}6\alpha \left[\frac{3}{4\pi\rho(\vec{r})} \right]^{\frac{1}{3}} \quad (\text{III.32})$$

Selon Ceperley et Alder, l'énergie d'échange dépend de l'énergie de Dirac (éq. III.33). L'approximation est définie par l'équation (III.34) [24], avec l'énergie de corrélation $\varepsilon_c[\rho(r)]$ calculée par Perdew et Zunger [25] via une méthode de Monte Carlo. Le potentiel de corrélation peut également être exprimé en termes du paramètre de séparation inter-électronique r_s , tel que défini par l'équation (III.35).

$$\begin{aligned} \varepsilon_x[\rho(r)] &= -c_x \rho(r)^{\frac{1}{3}} \\ c_x &= \frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{\frac{1}{3}} \end{aligned} \quad (\text{III.33})$$

$$V_x = -\frac{c_x}{3} \rho^{\frac{-2}{3}} \quad (\text{III.34})$$

$$\begin{aligned} V_c &= (0.03) \ln(r_s) - 0.0583 + 0.0012r_s \ln(r_s) - 0.08r_s & r_s < 1 \\ V_c &= -0.1423 \frac{1 + 1.2284\sqrt{r_s} + 0.4445r_s}{(1 + 1.0529\sqrt{r_s} + 0.334)^2} & r_s \geq 1 \end{aligned} \quad (\text{III.35})$$

$$r_s = \left(\frac{3}{4\pi\rho} \right)^{\frac{1}{3}}$$

Hedin et Lundqvist utilisent les équations (III.36) et (III.37) pour donner l'énergie et le potentiel d'échange et de corrélation.

$$\begin{cases} \varepsilon_x[\rho(r)] = -\frac{3e^2}{4\pi}(3\pi^2\rho)^{\frac{1}{3}} = -\frac{3e^2}{4\pi\alpha r_s} & : \frac{3\pi}{3}(r_s a_b)^3 = \frac{1}{\rho} \\ \varepsilon_c[\rho(r)] = -\frac{Ce^2}{2}\left[\left(1+X^3\right)\log\left(1+\frac{1}{X}\right)+\frac{X}{2}-X^2-\frac{1}{3}\right] & : A=21, C=0.045 \text{ et } X=\frac{r_s}{A} \end{cases} \quad (\text{III.36})$$

$$\begin{cases} V_x(r_s) = \varepsilon_x(r_s) - \frac{r_s}{3} \frac{d\varepsilon_x(r_s)}{dr} = \frac{4}{3} \varepsilon_x(r_s) \\ V_c(r_s) = \varepsilon_c(r_s) - \frac{r_s}{3} \frac{d\varepsilon_c(r_s)}{dr_s} = -\frac{Ce^2}{2} \log\left(1+\frac{1}{X}\right) \end{cases} \quad (\text{III.37})$$

Cette approximation est valable uniquement en cas de faible variation de densité. Malgré des exceptions, l'approche LDA reste efficace et donne de bons résultats [26, 27]. L'approximation LDA, prometteuse, a présenté des contradictions avec les données expérimentales en raison de sa simplicité. Le concept de gradient de densité électronique a donné naissance à l'approximation GGA. Dans ce contexte, l'énergie d'échange et de corrélation dépend de la densité électronique et de son gradient. Prends ton temps, sois attentif, respire profondément avant de réécrire la phrase [4].

III.5.5. Approximation du gradient généralisé

Les approximations de la densité locale (LDA) et de la densité locale de spin (LSDA) sont basées sur le modèle du gaz d'électrons, qui postule une densité électronique uniforme. Toutefois. Par conséquent, tous les systèmes réels peuvent être considérés comme non homogènes.

En général, on la donne ainsi :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho] = \int f[\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r})] d^3\vec{r} \quad (\text{III.38})$$

Où : $\nabla\rho(\vec{r})$ correspond à la variation de la densité électronique.

D'après les conclusions de diverses études, notamment les recherches menées par Perdew et son équipe [28] sur différentes structures, le GGA a démontré des performances prometteuses par rapport à celles de la LDA. À titre d'exemple, la LDA a montré que l'énergie totale du fer est déterminée dans le système cubique à face centrée non magnétique.

De plus, des expériences ont montré que le fer ferromagnétique cristallise en bcc-Fe et possède l'énergie fondamentale la plus basse, confirmée par l'approximation GGA [29].

III.5.6. Approximation d'échange-corrélation généralisée en potentiel effectif

La principale faiblesse des deux approximations (GGA et LDA) se situe dans la prédiction de l'énergie de la bande interdite, principalement en raison de la simplicité perçue du terme de corrélation employé. D'après Engel et Vosko [30], il a été établi que la GGA ne peut pas favoriser l'extension du second ordre du gradient généralisé en raison de la neutralisation des inexacitudes locales. Donc, le terme de corrélation a été corrigé en combinant le second ordre du gradient généralisé avec le terme de corrélation exact de Hartree-Fock.

L'estimation du gap peut être améliorée en utilisant une approche plus récente connue sous le nom d'approximation de gradient généralisé en potentiel effectif (EV-GGA, Effective Potential - Generalized Gradient Approximation) [30, 31]. Cependant, cette méthode a des limites pour calculer l'énergie fondamentale en fonction des paramètres structuraux [3, 32].

III.5.7. Formalisme du potentiel modifié de Becke-Johnson

Ce groupe utilise une approximation semi-locale avec un potentiel d'échange atomique exact et un terme de dépistage. Cette méthode utilise une approximation semi-locale avec un potentiel d'échange atomique précis et un terme de dépistage. Ces dernières années, F. Tran et P. Blaha ont créé un potentiel local, le mBJ, considéré comme le premier à combler les lacunes expérimentales en termes de bandes d'énergie (Figure III.3).

D'après F. Tran et al [33, 34], l'approche mBJ-LDA est considérée comme une version paramétrée du potentiel optimisé de Becke et Johnson (BJ) [35]. Le but de cette recherche est de reproduire précisément la configuration d'échange d'atomes en tenant compte de l'énergie de corrélation LDA. La méthode d'approximation de l'échange-corrélation de Becke-Johnson, notée est expliquée en détail. [36] :

$$E_{xc}^{mBJ}(r) = c \left(E_x^{BR}(r) + (3 - 2/c) \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{1}{12}} \sqrt{\frac{2\tau_\sigma(r)}{\rho_\sigma(r)}} \right) + E_{cor}^{LDA}(r) \quad (\text{III.39})$$

Dont :

- La variable 'c' représente un nombre fractionnaire réel,
- $E_x^{BR}(r)$ représente l'énergie potentielle d'échange de Becke and Roussel (BR) [37],

- $\tau_{\sigma}(r)$ correspond à la densité d'énergie cinétique,
- $\rho_{\sigma}(r)$ correspond à la densité électronique [36].

La variable 'c' est calculé de manière auto-cohérente en se basant sur l'équation (III.40).

$$c = \gamma + \beta \left(\frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} \frac{|\nabla \rho(r')|}{\rho(r')} d^3 r' \right)^{1/2} \tag{III.40}$$

Où :

- γ est une variable constante avec une valeur de -0.012,
- $\beta = (1.023 \sqrt{a_0})$, a_0 représente le rayon de Bohr, $a_0 = 5.29177 \times 10^{-11} \text{m}$.

Le potentiel mBJ-LDA repose sur une approximation locale de Hartree-Fock, appelée potentiel de Slater, et intègre un terme de filtrage de la densité prenant en considération le gradient de la densité, le Laplacien et la densité d'énergie cinétique en tant que paramètres d'entrée [36]. La force des différents termes est calculée en utilisant une moyenne de $(\nabla \rho / \rho)$, ce qui signifie qu'il n'y a pas de besoin d'entrée spécifique.

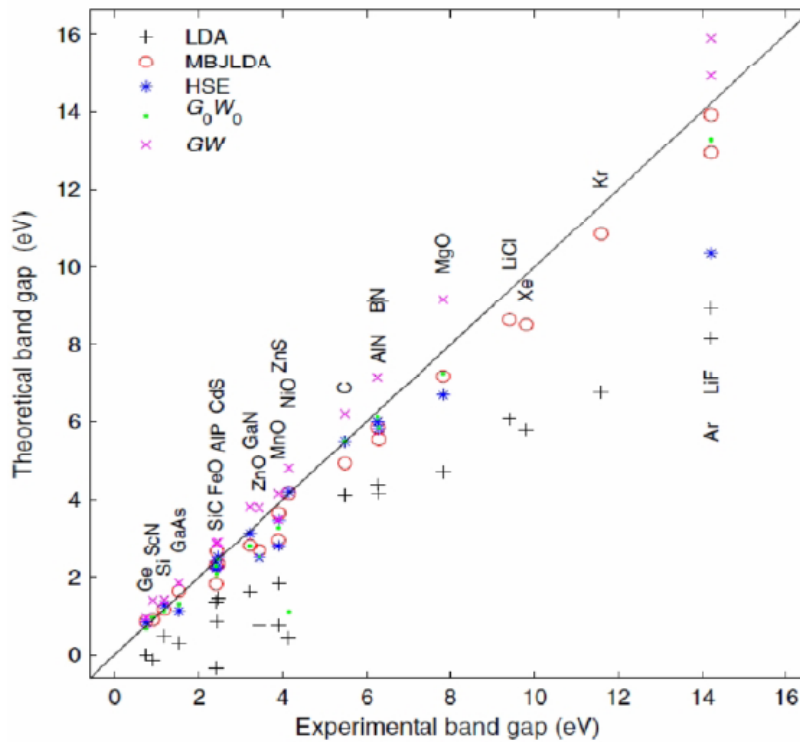


Figure III.3. Comparaison des largeurs de bande interdites (E_g) théoriques et expérimentales pour différents semi-conducteurs, matériaux et isolants, obtenues à partir de diverses méthodes [36].

III.6. Résolution des équations fondamentales de Kohn-Sham

Pour résoudre les équations de Kohn et Sham, il faut choisir une base de fonctions d'ondes, qui peut être une combinaison d'orbitales appelées orbitales de Kohn-Sham (KS), représentées par:

$$\psi_i(r) = \sum C_{ij} \varphi_j(r) \quad (\text{III.41})$$

Où :

- $\varphi_j(r)$ représentent les fonctions de base,
- C_{ij} représentent les coefficients de développement.

Il faut trouver les coefficients C_{ij} des orbitales occupées pour minimiser l'énergie totale dans les équations de Kohn et Sham. Pour simplifier les calculs, il faut résoudre les équations de Kohn et Sham pour les points de symétrie dans la première zone du brouillon. C'est une résolution itérative avec un cycle auto-cohérent, comme illustré dans la figure III.4.

La première itération débute en injectant la densité de charge initiale ρ_{in} . Par la suite, on procède typiquement à une superposition des densités atomiques, puis on calcule la matrice de Kohn et Sham, et on résout les équations pour les coefficients d'expansion C_{ij} . À cette étape, il est nécessaire de calculer la nouvelle densité ρ_{out} afin d'obtenir les orbitales de Kohn-Sham.

En cas de calculs divergents, retour à l'étape initiale : mélanger les densités de charge ρ_{in} et ρ_{out} selon l'équation III.42 [4, 6].

$$\rho_{in}^{i+1} = (1 - \alpha) \rho_{in}^i + \alpha \rho_{out}^i \quad (\text{III.42})$$

Où :

- 'i' correspond à la « i^{ème} » itération,
- 'α' est un paramètre de mixage.

De cette façon, on peut continuer la procédure itérative jusqu'à ce que la convergence soit atteinte.

III.7. Exploits de la DFT

Souvent, la DFT permet d'obtenir des résultats à un coût plus abordable, avec une précision similaire à celle obtenue avec des calculs post Hartree-Fock. Elle peut également

servir à l'étude de systèmes assez volumineux, avec des centaines d'électrons, que les calculs post-Hartree-Fock ne peuvent pas traiter. Cela explique pourquoi la DFT est largement employée aujourd'hui pour l'étude des propriétés des systèmes moléculaires, parfois en collaboration avec des méthodes classiques. Au cours des dernières années, de nombreux travaux ont démontré que les calculs de la DFT sont efficaces pour de nombreuses propriétés, telles que les structures moléculaires, les fréquences de vibration, les potentiels d'ionisation, etc.

Cependant, ces méthodes présentent encore de nombreux défauts. Il semble donc que le traitement des forces de dispersion ne soit pas adéquat. De plus, il n'est pas toujours possible de saisir les bons ou les mauvais résultats de la DFT sur certains systèmes, et il n'y a aucun critère réel pour sélectionner une fonctionnelle plutôt qu'une autre. Il est également difficile d'identifier des critères pour améliorer une fonctionnelle spécifique, ce qui rend parfois l'utilisation de la DFT délicate [4, 6, 27].

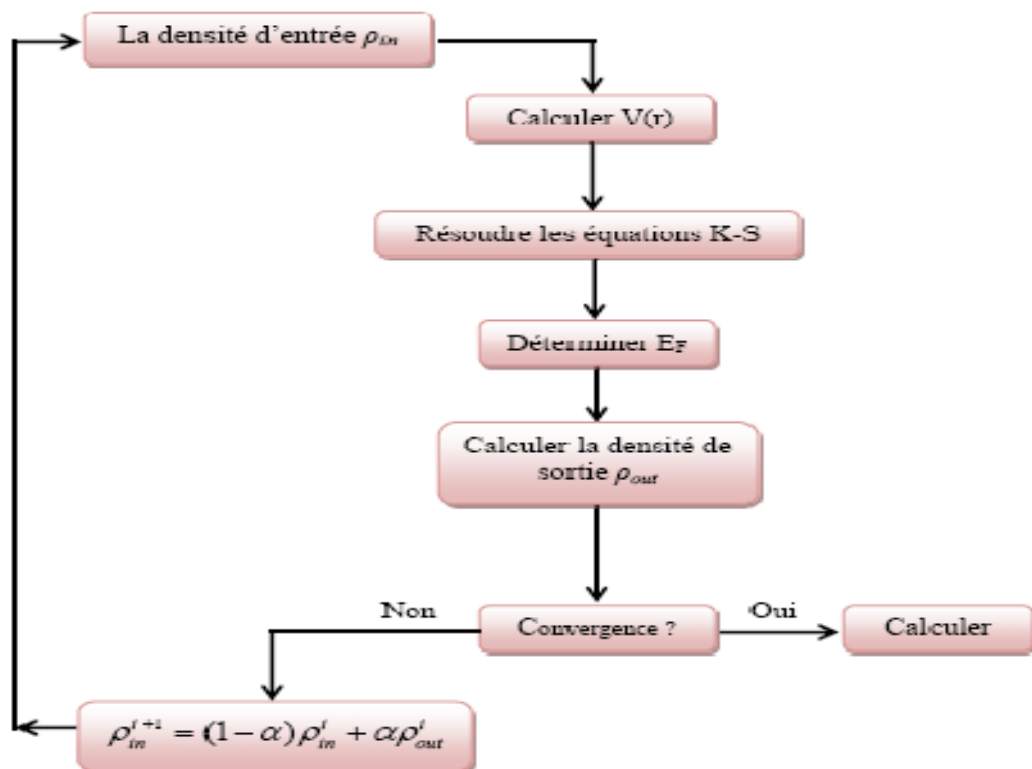


Figure III.4. Cycle auto-cohérent de la DFT en calcul électronique [4].

III.8. Méthode des ondes planes augmentées linéarisées en potentiel complet

La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW, Full-Potential Linearized Augmented Plane Wave) est une des méthodes utilisées pour étudier la structure

des bandes électroniques des matériaux. En 1937, Slater [38] a créé la méthode des ondes planes augmentées (APW), qui, modifiée par Anderson [39], devient la méthode des ondes planes augmentées linéairement (FP-LAPW). Slater explique l'approximation du potentiel Muffin-tin pour décrire le potentiel cristallin (Figure III.5). Des potentiels sphériques à l'intérieur des sphères, et un potentiel plat à l'extérieur (Figure III.6).

Donc, le potentiel est ainsi exprimé :

$$U(r) = \begin{cases} U(r) & r \leq r_s \\ 0 & r > r_s \end{cases} \quad (\text{III.43})$$

Où : $r = |\vec{r}|$

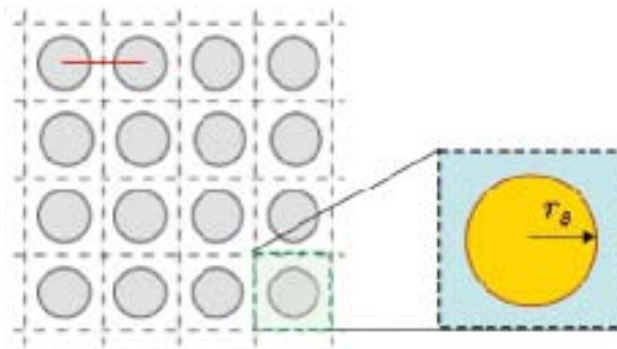


Figure III.5. Approche de l'approximation du potentiel Muffin-tin en calcul électronique [6].

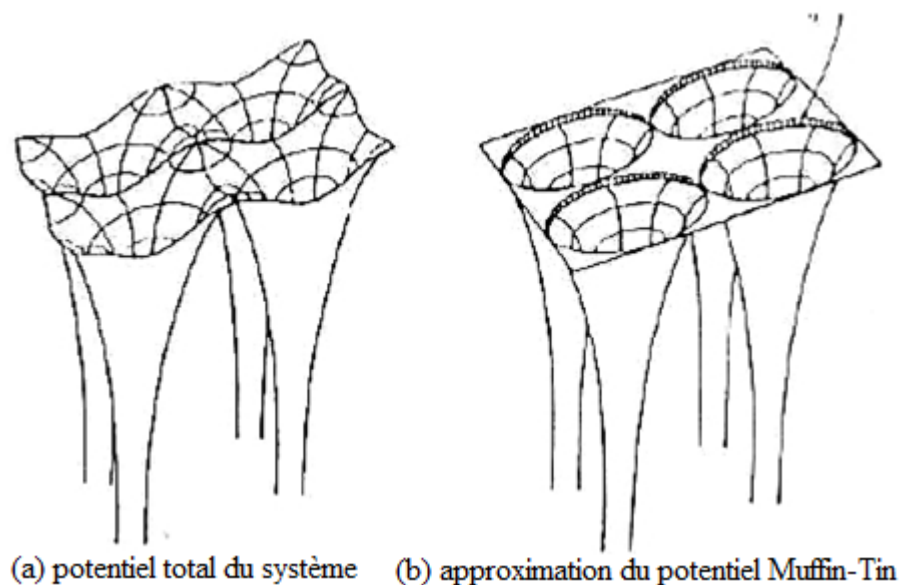


Figure III.6. Description du potentiel cristallin dans un réseau carré bidimensionnel [7].

III.8.1. Approche FP-LAPW

D'après la théorie de Slater (Figure III.7), l'espace cristallin est constitué de deux régions distinctes :

1. La zone du cœur : se trouve à proximité du noyau. Il s'agit de la zone de la sphère (MT) qui est concentrée autour de tous les emplacements atomiques et qui a un rayon r_0 . On considère alors le potentiel et la fonction d'onde comme un potentiel et une fonction d'onde semblables à ceux d'un atome isolé où le potentiel est sphérique.

2. La région interstitielle entre les atomes a des ondes planes et un potentiel constant. La traduction du paragraphe précédent peut se résumer par cette formule mathématique :

$$\phi(\vec{r}) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum C_G e^{i(\vec{G}+\vec{K})\vec{r}} & r > r_0 \\ \sum A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(r) & r < r_0 \end{cases} \quad (\text{III.44})$$

Où :

- Ω présente le volume de la cellule,
- lm , Y les harmoniques sphériques,
- G , C présente les coefficients du développement de cette dernière.

La solution régulière de l'équation de Schrödinger pour la partie radiale est la fonction $U_l(r)$ qui se présente sous la forme suivante :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} rU_l(r) = 0 \quad (\text{III.45})$$

Où :

- E_l représente l'énergie de linéarisation,
- $V(r)$ est la composante sphérique du potentiel Muffin-Tin à l'intérieur de la sphère.

Les fonctions radiales ne sont pas orthogonales à la limite de la sphère, mais le sont pour chaque état propre du cœur. Cette équation exprime l'orthogonalité et la non-orthogonalité de la fonction radiale :

$$(E_1 - E_2)rU_1U_2 = U_2 \frac{d^2 rU_1}{dr^2} - U_1 \frac{d^2 rU_2}{dr^2} \quad (\text{III.46})$$

Où : E_1 et E_2 : énergies pour lesquelles U_1 et U_2 sont les solutions radiales respectives.

D'après Slater, les ondes planes sont des solutions de l'équation de Schrödinger avec un potentiel constant. Les fonctions radiales résolvent l'équation pour le potentiel sphérique. Cette approximation est satisfaisante pour une structure cubique à faces centrées, mais pas pour une symétrie réduite. Pour garantir la continuité de la fonction d'onde radiale à la surface de la sphère Muffin-Tin (MT), les coefficients A_{lm} doivent être exprimés en fonction des coefficients CG des ondes planes des régions interstitielles. Les coefficients A_{lm} sont définis par cette formule :

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^l}{\Omega^{\frac{1}{2}} U_l(r)} \sum_G C_G j_l(|K+G|r_0) Y_{lm}^*(K+G) \quad (\text{III.47})$$

(J_l : la fonction de Bessel).

L'équation (III.47) est linéaire en E_l et peut s'annuler à la surface de Muffin-Tin. Donc, cette observation distingue les fonctions d'onde radiales des fonctions d'onde planes. Cette observation est un défi. Pour résoudre ce problème, des modifications ont été apportées à la méthode APW, incluant celles d'Andersen et Koelling [39, 40].

La rectification exprime la fonction d'onde $\phi(r)$ dans la sphère comme combinaison linéaire des fonctions radiales $U_l(r)$ et de leurs dérivées $\dot{U}_l(r)$ par rapport à l'énergie. Cette approche a initié le développement de la « FP-LAPW ».

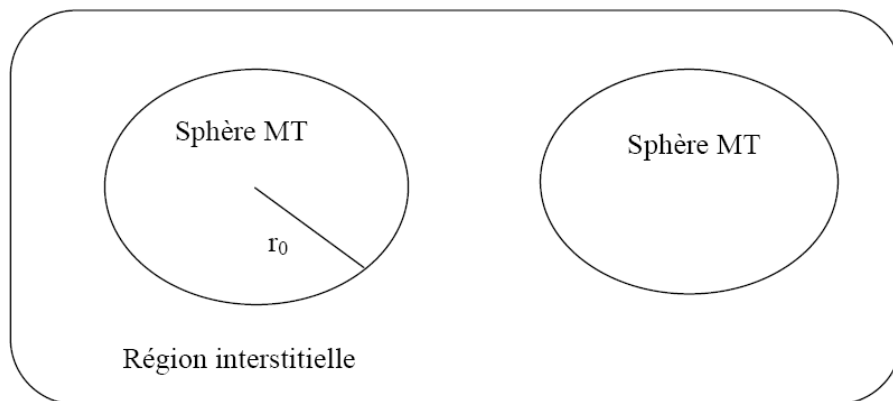


Figure III.7. Distribution de la maille élémentaire en zones interstitielles et en sphères atomiques [4].

III.8.2. Fondement de la « FP-LAPW »

La sphère de Muffin-tin est la première région d'un cristal, tandis que l'espace restant est la deuxième région, connue sous le nom d'interstitielle.

La méthode FP-LAPW utilise des ondes planes et des harmoniques sphériques. Les fonctions de base à l'intérieur de la sphère sont des combinaisons linéaires des fonctions radiales $U_l(r)Y_{lm}(r)$ et de leurs dérivées $\dot{U}_l(r)Y_{lm}(r)$ en comparaison à l'énergie.

Les coefficients $A_{lm}(r)$ et $B_{lm}(r)$ sont associés respectivement aux fonctions U_l et \dot{U}_l .

$$\phi(\vec{r}) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(\vec{G}+\vec{k})\vec{r}} & r > r_0 \\ \sum_{lm} (A_{lm}U_l(r) + B_{lm}\dot{U}_l(r))Y_{lm}(r) & r < r_0 \end{cases} \quad (\text{III.48})$$

En région interstitielle, on considère les fonctions d'ondes des méthodes APW et LAPW comme des ondes planes. Toutefois, les fonctions LAPW sont mieux adaptées que les fonctions APW à l'intérieur des sphères. Évidemment, en reproduisant la fonction radiale d'une manière plus précise, une légère différence entre l'énergie de linéarisation E_l et l'énergie de bande E dans la méthode LAPW permet une meilleure adaptation. Cependant, l'APW conserve une seule fonction. La fonction U_l se décompose en fonction de sa dérivée \dot{U}_l et de l'énergie E_l . Près de l'énergie de linéarisation, la fonction radiale peut être développée ainsi :

$$U_l(E, r) = U_l(E_l, r) + (E - E_l)\dot{U}_l(E, r) + O(E - E_l)^2 \quad (\text{III.49})$$

Lorsqu'on utilise la méthode FP-LAPW, on peut observer une petite perturbation sur l'énergie des bandes, de l'ordre de $O(E - E_l)^4$, ainsi qu'une légère altération des fonctions d'ondes, de l'ordre de $O(E - E_l)^2$. Les fonctions LAPW, bien que sujette à des erreurs, forment un socle fiable qui, grâce à une simple valeur E_l , permet d'explorer l'ensemble des bandes de valence sur une vaste étendue énergétique. Lorsque l'obtention des bandes énergétiques devient impossible [41, 42, 43, 44].

III.9. Logiciel de simulation des structures cristallines

Ces dernières années, les simulations numériques ont pris une place de plus en plus prépondérante dans les domaines de la science des matériaux et de la chimie quantique. Elles

ont montré des ressemblances surprenantes avec des aventures virtuelles. Ainsi, il est possible d'affirmer que ce champ de la physique entretient une relation étroite avec les démarches expérimentales et théoriques, car les simulations numériques peuvent venir en appui, voire se substituer aux expériences. Par ailleurs, les concepts théoriques peuvent être testés et confirmés en confrontant les résultats des simulations numériques avec ceux issus de l'expérimentation. Afin d'explorer plus en profondeur les mystères du comportement de la matière à l'échelle atomique, ces méthodes ont été élaborées dans le vaste domaine de la science des matériaux.

Afin de mieux saisir les possibilités et les contraintes des simulations numériques quantiques dans ce domaine, nous allons nous pencher sur leur mise en lumière. Actuellement, ces simulations ont la capacité d'explorer des systèmes contenant des centaines d'atomes. Les données engrangées laissent entrevoir la possibilité de calculer avec précision diverses caractéristiques, comme la configuration atomique, la largeur de la bande interdite des semi-conducteurs et les spectres d'absorption optique, par rapport aux observations expérimentales. Les laboratoires explorent régulièrement les secrets cachés des matériaux à travers des analyses approfondies de leurs propriétés mécaniques, optoélectroniques et magnétiques [45]. Pour mener à bien cette recherche, les scientifiques ont choisi d'utiliser la méthode FP-LAPW à travers l'outil informatique WIEN2k [46], élaboré par une équipe de chercheurs de l'université autrichienne, supervisée par les éminents professeurs P. Blaha, K. Schwarz et P. Sorantin [46, 47].

III.9.1. Architecture et organisation

Les orbitales de Kohn et Sham sont basées sur une expansion linéaire dans une base d'ondes planes. Cette méthode formule les équations séculaires généralisées avec la matrice de chevauchement. Le potentiel initial est la somme des potentiels atomiques tronqués à la distance du rayon muffin-tin, délimitant des sphères centrées sur chaque site nucléaire sans se superposer. Ainsi, les valeurs propres initiales pour chaque vecteur d'onde k dans la première zone de Brillouin sont obtenues par diagonalisation.

En faisant cette procédure, on calcule les densités de spin pour dériver de nouveaux potentiels en combinant les multipôles, la transformation de Fourier et des méthodes numériques pour résoudre l'équation de Poisson. On crée une nouvelle matrice séculaire et on répète l'opération jusqu'à atteindre un critère de convergence spécifique. La correction relativiste s'applique précisément aux états du cœur et de façon approximative aux états de valence (correction scalaire relativiste) [4].

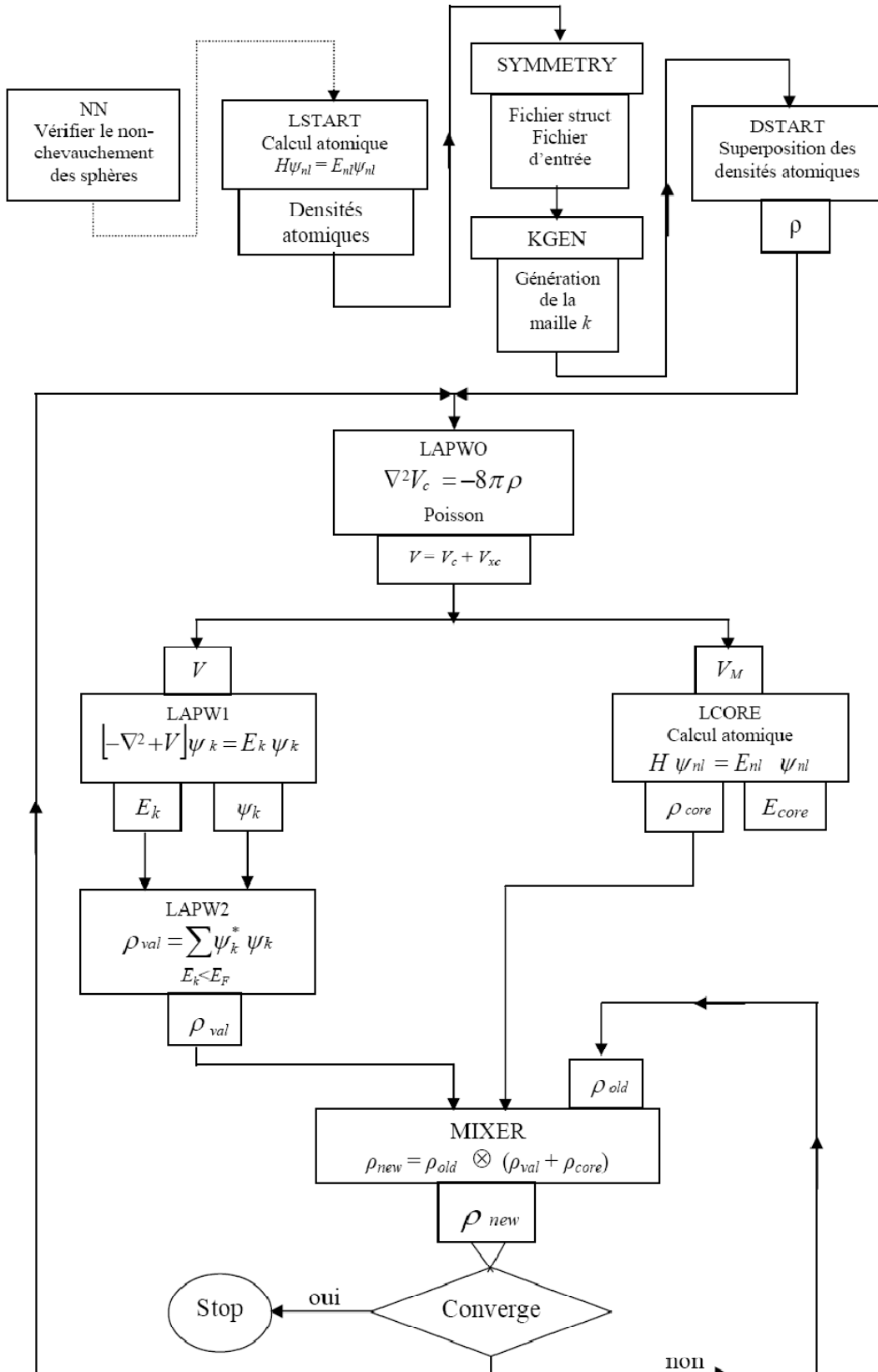


Figure III.8. Schéma de la méthode FP-LAPW est présenté dans le contexte du logiciel WIEN2k [47].

III.9.2. Synthèse du programme

Ce code se compose de plusieurs programmes, parmi lesquels Lstart, une version modifiée du code LSDA, est employée pour généraliser le potentiel initial (potentiel atomique superposé). À ce stade, on effectue un calcul auto-cohérent.

Le processus débute par le calcul de la densité atomique superposée. Ensuite, le code 'LAPW0' calcule le potentiel en se basant sur les densités obtenues lors de l'étape antérieure. 'LAPW1' est utilisé pour calculer les valeurs propres et les vecteurs propres, tandis que 'LAPW2' utilise ces vecteurs propres pour calculer les densités de valence. Le programme 'LCORE' calcule les états et la densité du cœur. En conclusion, le logiciel "MIXER" combine les densités obtenues avec la densité initiale et évalue le critère de convergence. Ce processus est itéré jusqu'à ce que les conditions de convergence soient remplies [47].

III.9.3. Composants clés et fonctions des programmes du code WIEN2k

Le schéma 3.12 illustre la structure des programmes essentiels nécessaires à la mise en œuvre du calcul auto-cohérent. Le logiciel 'NN' calcule les distances entre les voisins les plus proches, ce qui est essentiel pour déterminer le rayon atomique de la sphère. Le module 'LSTART' a pour fonction de produire les densités atomiques et de déterminer le traitement des diverses orbitales lors de la simulation de la structure de bande, en prenant en compte les états du cœur avec ou sans orbitales locales. Le module 'SYMMETRY' a pour fonction de produire les opérations de symétrie du groupe spatial, d'identifier le groupe ponctuel des sites atomiques individuels, de calculer l'expansion l_m pour les harmoniques du réseau, et de déterminer les matrices de rotation locales. Le module "KGEN" sert à générer une maille k à l'intérieur de la zone de Brillouin. En conclusion, le module 'DSTART' crée une densité initiale pour le processus 'SCF' en combinant les densités atomiques générées par 'LSTART'.

Ensuite, un processus auto-cohérent est initié et réitéré jusqu'à ce que le critère de convergence soit satisfait. Ce processus se compose des étapes suivantes :

Le code 'LAPW0' calcule le potentiel en utilisant la densité électronique selon la méthode de la densité d'électrons : $V_{total} = V_{coul} + V_{xc}$ Où : $V_{coul} = V_{Ne} + V_{ee}$

'LAPW1', qui construit la matrice H de l'hamiltonien de Kohn et Sham ainsi que la matrice de chevauchement S , et obtient les valeurs propres et les vecteurs propres.

Le programme 'LAPW2' repose sur l'utilisation des valeurs propres et des vecteurs propres obtenus par le programme 'LAPW1' afin de déterminer l'énergie de Fermi, d'élaborer la densité de spin pour chaque état occupé et chaque vecteur d'onde k dans la zone de Brillouin.

À partir de ces développements, les charges partielles correspondantes sont obtenues par intégration. Le programme 'LCORE' est conçu pour déterminer les états et les densités du cœur en résolvant les équations du cœur dans la région sphérique du potentiel total. En dernier lieu, le dispositif 'MIXER' combine les densités à l'arrivée et au départ [47].

III.10. Conclusion

L'objectif principal de ce chapitre est de fournir une présentation approfondie de la théorie de DFT et de la méthode FP-LAPW. Nous allons examiner en détail ces deux approches théoriques essentielles en physique et en chimie quantiques, en mettant en lumière leurs principes fondamentaux et leur application dans l'étude des propriétés des matériaux. Lors de notre étude, nous avons examiné en détail les bases des approximations fondamentales utilisées en physique quantique, telles que Born-Oppenheimer et Hartree-Fock. Ces approximations sont essentielles car elles simplifient l'équation de Schrödinger, l'une des équations fondamentales de la mécanique quantique, ce qui rend les calculs beaucoup plus gérables et praticables pour les chercheurs. Par ailleurs, il convient de mentionner que nous avons étudié en détail deux approximations fondamentales fréquemment employées en chimie quantique, à savoir l'approximation de la densité locale (LDA) et l'approximation du gradient généralisé (GGA). Ces deux approches sont d'une importance capitale pour garantir la précision des résultats obtenus lors des calculs relatifs à la structure électronique des systèmes étudiés. Pour conclure ce chapitre, nous avons offert une illustration détaillée du code WIEN2k, une plateforme de calcul électronique ab initio, exclusivement compatible avec le système d'exploitation Linux, qui intègre et met en œuvre la méthode FP-LAPW.

III.5. Références bibliographiques du chapitre 3

- [1] Kohn, W., & Sham, L. J. (1965). Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. *Physical Review*, 140(4A), A1133–A1138.
- [2] Dreizler, R. M., & Gross, E. K. U. (1990). Density Functional Theory of Relativistic Systems. *Density Functional Theory*, 245–271.
- [3] Bennacer, H. (2015). Thèse de doctorat. Université Djillali Liabès, SBA, Algérie.
- [4] Berrah, S. (2006). Thèse de doctorat. Université Djillali Liabès, SBA, Algérie.
- [5] SEKKAL, A. (2014). Thèse de doctorat. Université Abou bakr belkaïd Tlemcen, Algérie.
- [6] Djoudi, L. (2013). Thèse de doctorat. Université Djillali Liabès, SBA, Algérie.
- [7] Politzer, P., Seminario, J. M., & Edward Grice, M. (1995). Density functional studies of decomposition processes of energetic molecules. *Modern Density Functional Theory - A Tool for Chemistry*, 371–382.

- [8] Born, M., & Oppenheimer, R. (1927). Zur Quantentheorie der Molekeln. *Annalen Der Physik*, 389(20), 457–484. Portico.
- [9] Hartree, D. R. (1928). The Wave Mechanics of an Atom with a Non-Coulomb Central Field. Part I. Theory and Methods. *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, 24(1), 89–110.
- [10] Fock, V. (1930). 'Self consistent field' mit Austausch für Natrium. *Zeitschrift für Physik*, 62(11–12), 795–805.
- [11] EDUCATION. (1959). *Chemical & Engineering News Archive*, 37(31), 68.
- [12] Perdew, J. P., & Wang, Y. (2018). Erratum: Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy [*Phys. Rev. B* 45, 13244 (1992)]. *Physical Review B*, 98 (7).
- [13] Perdew, J. P., Burke, K., & Wang, Y. (1996). Generalized gradient approximation for the exchange-correlation hole of a many-electron system. *Physical Review B*, 54(23), 16533–16539.
- [14] Thomas, L. H. (1927). The calculation of atomic fields. *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, 23(5), 542–548.
- [15] Fermi, E. (1928). Ein statistische Methode zur Bestimmung einiger Eigenschaften des Atoms und ihre Anwendung auf die Theorie des periodischen Systems der Elemente. *Zeitschrift für Physik*, 48(1–2), 73–79.
- [16] Quantum mechanics of many-electron systems. (1929). *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character*, 123(792), 714–733.
- [17] Slater, J. C. (1929). The Theory of Complex Spectra. *Physical Review*, 34(10), 1293–1322.
- [18] Hohenberg, P., & Kohn, W. (1964). Inhomogeneous Electron Gas. *Physical Review*, 136(3B), B864–B871.
- [19] Eberhard, E. (2011). *Density functional theory: An advanced course*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg.
- [20] Cottenier, S. (2013). *Density functional theory and the family of (L) APW-methods: A step-by-step introduction*. Edition. ISBN 978-90-807215-1-7.
- [21] Slater, J. C. (1951). A Simplification of the Hartree-Fock Method. *Physical Review*, 81(3), 385–390.
- [22] Liang, E. P. T. (1972). Quantum Models for the Lowest-Order Velocity-Dominated Solutions of Irrotational Dust Cosmologies. *Physical Review D*, 5(10), 2458–2466.
- [23] LIN HUNG-SUN. (1954). ON THE PROBLEM OF AXIAL-SYMMETRIC PLASTIC DEFORMATION. *ActaPhysicaSinica*, 10 (2), 89.
- [24] Weinert, M. (1981). Solution of Poisson's equation: Beyond Ewald-type methods. *Journal of Mathematical Physics*, 22(11), 2433–2439.
- [25] Perdew, J. P., & Zunger, A. (1981). Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems. *Physical Review B*, 23(10), 5048–5079.
- [26] Van, D. (2001). *École d'hiver européenne : Simulations de pointe en structure électronique et énergie totale pour la science des surfaces*.

- [27] CHAHED, A. (2006). Thèse de doctorat. Université Djillali Liabès, SBA, Algérie.
- [28] Perdew, J. P., Burke, K., & Ernzerhof, M. (1997). Generalized Gradient Approximation Made Simple [Phys. Rev. Lett. 77, 3865 (1996)]. Physical Review Letters, 78(7), 1396–1396.
- [29] Singh, D. J. (2006). Ondes planes, pseudopotentiels et la méthode LAPW. Springer Science + Business Media, Inc.
- [30] Engel, E., & Vosko, S. H. (1993). Accurate optimized-potential-model solutions for spherical spin-polarized atoms: Evidence for limitations of the exchange-only local spin-density and generalized-gradient approximations. Physical Review A, 47(4), 2800–2811.
- [31] Engel, E., & Vosko, S. H. (1993). Exact exchange-only potentials and the virial relation as microscopic criteria for generalized gradient approximations. Physical Review B, 47(20), 13164–13174.
- [32] Ouahrani, T. (2011). Thèse de doctorat. Université Abou bakr belkaïd Tlemcen, Algérie.
- [33] Tran, F., & Blaha, P. (2009). Accurate Band Gaps of Semi-conductors and Insulators with a Semi-local Exchange-Correlation Potential. Physical Review Letters, 102(22).
- [34] Koller, D., Tran, F., & Blaha, P. (2011). Merits and limits of the modified Becke-Johnson exchange potential. Physical Review B, 83(19).
- [35] Becke, A. D., & Johnson, E. R. (2006). A simple effective potential for exchange. The Journal of Chemical Physics, 124(22).
- [36] TILAK, D. (2012). Thèse de doctorat. Université de Nantes, France.
- [37] Becke, A. D., & Roussel, M. R. (1989). Exchange holes in inhomogeneous systems: A coordinate-space model. Physical Review A, 39(8), 3761–3767.
- [38] Slater, J. C. (1937). Damped Electron Waves in Crystals. Physical Review, 51(10), 840–846.
- [39] Andersen, O. K. (1975). Linear methods in band theory. Physical Review B, 12(8), 3060–3083.
- [40] Koelling, D. D., & Arblman, G. O. (1975). Use of energy derivative of the radial solution in an augmented plane wave method: application to copper. Journal of Physics F: Metal Physics, 5(11), 2041–2054.
- [41] Takeda, T., & Kubler, J. (1979). Linear augmented plane wave method for self-consistent calculations. Journal of Physics F: Metal Physics, 9(4), 661–672.
- [42] Petrů, J., & Smrčka, L. (1985). Quadratic augmented plane wave method for self-consistent band structure calculations. Czechoslovak Journal of Physics, 35(1), 62–71.
- [43] Smrčka, L. (1984). Linearized augmented plane wave method utilizing the quadratic energy expansion of radial wave functions. Czechoslovak Journal of Physics, 34(7), 694–704.
- [44] Shaughnessy, D. J., Evans, G. R., & Darby, M. I. (1987). An improved LAPW method for the calculation of self-consistent electronic band structures. Journal of Physics F: Metal Physics, 17(8), 1671–1679.

- [45] Quantum-Mechanical Ab-initio Calculation of the Properties of Crystalline Materials. (1996). In C. Pisani (Ed.), Lecture Notes in Chemistry. Springer Berlin Heidelberg.
- [46] Blaha, P., Schwarz, K., Tran, F., Laskowski, R., Madsen, G. K. H., & Marks, L. D. (2020). WIEN2k: An APW+lo program for calculating the properties of solids. *The Journal of Chemical Physics*.
- [47] Schwarz, K., Blaha, P., & Madsen, G. K. H. (2002). Electronic structure calculations of solids using the WIEN2k package for material sciences. *Computer Physics Communications*, 147(1–2), 71–76.

Chapitre IV

**Propriétés optoélectroniques des
composés $\text{Cu}_2\text{BeSnX}_4$ (X=S, Se et Te) :
application photovoltaïque**

IV.1. Introduction

La compréhension de la structure d'une substance permet de calculer un vaste éventail de ses propriétés. Le meilleur matériel n'a pas encore été découvert parce que l'appareil qui s'appuie sur ce matériel devrait être non seulement très efficace, mais aussi écologique et abordable. Il demande à la fois une diminution des coûts de croissance, de fabrication et de recyclage de l'appareil solaire, une durée de vie prolongée du dispositif. Il faut des matières premières abondantes et non toxiques. Ce chapitre comprend deux parties essentielles, d'une part, d'examiner les propriétés structurales et optoélectroniques des structures quaternaires constituées d'éléments de chalcogénures, représentés par Cu_2BeSnX_4 (où X représente S, Se et Te), nous présenterons en détail, les optimisations structurales, les structures de bandes électroniques, les densités d'état et les densités de charges électroniques, ainsi que les propriétés optiques linéaires, à savoir, la fonction diélectrique, le coefficient d'absorption, l'indice de réfraction, ...etc. D'autre part, nous utiliserons le logiciel de simulation (wxAMPS-1D) pour simuler une cellule solaire à film mince composée de ($ZnO/CdS/Cu_2BeSnS_4$).

IV.2. Présentation des matériaux : Cu_2BeSnX_4 ($X = S, Se$ et Te)

Basés sur les chalcogénures, les matériaux en cuivre, en particulier les composés quaternaires tels que les CZTS, ont été étudiés de manière approfondie depuis plus de trois décennies en raison de leurs caractéristiques électriques favorables, de leur évolutivité rentable et de leur présence abondante dans l'écorce terrestre. Ces caractéristiques en font une option attrayante pour les applications photovoltaïques [1-12]. Le beryllium (Be) est un métal très apprécié en raison de ses qualités physiques et mécaniques remarquables, en particulier dans les industries telles que l'exploration spatiale, la production d'énergie et l'électronique. Il est classé comme membre du Groupe IIA dans le tableau périodique. Le beryllium est couramment utilisé dans le processus d'alliage avec des métaux tels que le cuivre (Cu), l'aluminium (Al), ou le nickel (Ni). De nombreuses recherches mondiales ont été menées sur les chalcogénures, avec de nombreuses études axées sur la compréhension des défauts ou des imperfections du matériau [16, 17]. En outre, les chercheurs ont également commencé à rechercher des composés similaires en remplaçant Zn par des atomes métalliques de transition tels que Be, Mn, Fe, Co et Ni [13]. L'objectif de notre étude consiste à examiner les propriétés structurales et optoélectroniques des composés quaternaires constitués d'éléments de chalcogénures, représentés par Cu_2BeSnX_4 (avec $X = S, Se$ et Te). Pour autant que nous le sachions, il n'y a pas eu d'enquête expérimentale sur cette question, par conséquent, nous

examinerons ces composés quaternaires qui contiennent 'Be' dans la phase de kesterite tétragonale, qui est classée sous le groupe spatial I-4. Selon les résultats de Chen et al. [13], le matériau Cu_2BeSnS_4 , qui a la structure du groupe spatial I-4 kesterite, est plus stable thermodynamiquement que la phase stannite I-42m.

IV.3.Présentation de la méthode de calcul adoptée

La théorie fonctionnelle de la densité (DFT) est une approche de la mécanique quantique utilisée pour étudier la structure électronique des atomes, des molécules et des solides, s'appuyant sur des fonctionnalités d'échange-corrélation précises pour prédire les propriétés physiques des molécules et des matériaux. Le choix des fonctionnalités correspond au système étudié, équilibrant l'efficacité computationnelle avec l'exactitude. Les critères de convergence pour les optimisations de géométrie et les grilles d'intégration sont cruciaux pour des résultats fiables. En comparant les résultats DFT avec les données expérimentales et autres données théoriques, le processus de validation renforce la position de DFT en tant qu'outil de prédiction fiable dans les domaines de la chimie computationnelle et de la recherche en matériaux [18-21]. La méthode FP-LAPW (Full Potential-Linearized Augmented Plane Wave) a été utilisée dans cette recherche. Elle a été mise en œuvre dans le cadre de l'outil de simulation WIEN2k [22, 23], qui est basé sur la théorie fonctionnelle de la densité (DFT) [24, 25]. Les calculs utilisés dans cette étude visaient à établir les caractéristiques optoélectroniques et structurales des composés Cu_2BeSnX_4 ($X = S, Se$ et Te) avec une structure de kesterite tétragonale. Lors de nos calculs FP-LAPW, nous avons pris en compte les effets d'échange et de corrélation en utilisant l'approximation de densité locale (LDA) standard et en mettant en œuvre la méthode Ceperly-Alder paramétrée par Perdew-Zunger [26] pour l'optimisation structurelle. Afin d'examiner les caractéristiques structurales, on a utilisé l'équation d'état pour établir une relation entre l'énergie et le volume. Pour obtenir des propriétés électroniques et optiques, la méthode TB-mBJ (Tran-Blaha modified Becke-Johnson) a été mise en œuvre [27]. En employant cette méthodologie, le potentiel utilisé pour les calculs de la structure de bande est optimisé. Grâce à l'utilisation du potentiel d'échange-corrélation TB-mBJ, des résultats précis ont été obtenus, permettant de résoudre efficacement le problème de la sous-estimation de la bande interdite, qui est fréquemment rencontrée dans les approches traditionnelles basées sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [27].

IV.3.1 Détails du processus de calculs

La configuration électronique de l'état fondamental pour l'atome de Beryllium (Be) est $[He] 2s^2$, le cuivre (Cu) $[Ar] 3d^{10} 4s^1$, l'étain (Sn) $[Kr] 4d^{10} 5s^2 5p^2$, le soufre (S) $[Ne] 3s^2 3p^4$,

le sélénium (Se) atome (Ar) $3d^{10} 4s^2 4p^4$, et l'atome de tellure (Te) est [Kr] $4d^{10} 5s^2 5p^4$. Le code WIEN2k repose sur l'utilisation d'approximations pour modéliser les interactions électroniques ainsi que celles entre les électrons et le noyau, conformément aux principes de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). En faisant cette hypothèse, les calculs de la structure électronique sont simplifiés, permettant de mieux simuler le comportement des électrons de valence dans le système. Une énergie de -6.0 Ry sépare l'état du noyau de l'état de valence. Afin d'obtenir la convergence des valeurs propres de l'énergie, l'expansion des ondes planes a été effectuée avec une valeur $RMT \times K_{MAX}$ égale à 9 et une valeur l_{MAX} égale à 10, où RMT désigne le plus petit rayon de sphère dans les muffin-tins et K_{MAX} signifie l'interruption pour la base de la fonction d'onde. Les valeurs RMT (muffin-tin radii) ont été prises pour être 2.32, 2.0, 2.32, 1.9, 1.68, et 1.81 a.u (unité atomique) pour Cu, Be, Sn, S, Se, et Te, respectivement. Le paramètre G_{max} représentant la valeur de la propagation de la densité de charge de Fourier a été utilisé pour être égal à 14 (a.u)⁻¹. Dans la zone irréductible de la zone de Brillouin, 900 k-points ont été utilisés pour l'optimisation.

IV.4. Propriétés structurales

La compréhension de la structure d'une substance permet de calculer un vaste éventail de ses propriétés avant la synthèse. Par conséquent, il est essentiel de prévoir la structure lors du développement de matériaux semi-conducteurs. Parmi toutes les propriétés considérées, la structure électronique détient la plus grande signification en raison de son influence directe ou indirecte sur la grande majorité des attributs du matériau. Avant de nous pencher sur les propriétés structurales, optiques et électroniques des composés en question, notre objectif initial est d'obtenir une relaxation structurelle. Les calculs impliquant des composés de chalcogènes quaternaire, y compris un composant à base de cuivre, peuvent conduire à la formation de formes cristallines diverses, ce qui, à son tour, influence de manière significative un large éventail de propriétés matérielles. Bien que la structure de Kesterite soit la configuration la plus fréquente dans ce groupe de matériaux, une légère variation de l'énergie totale indique que les arrangements de kesterite et de stannite peuvent coexister dans les matériaux synthétisés [28, 29]. Les structures de kesterite et de stannite ont une structure tétragonale avec des arrangements spécifiques des éléments cationiques Cu et Zn, ainsi que leur empilement le long de la direction-c [30]. À l'intérieur de ces structures, les espaces tétraédriques sont divisés uniformément entre les cations Cu et Zn. La structure de kesterite correspond à la symétrie du groupe spatial I-4 [31]. La figure IV.1 décrit les diverses formes

des polymorphes de kesterite, en particulier Cu_2BeSnX_4 , où X représente les éléments soufre (S), sélénium (Se), et tellure (Te).

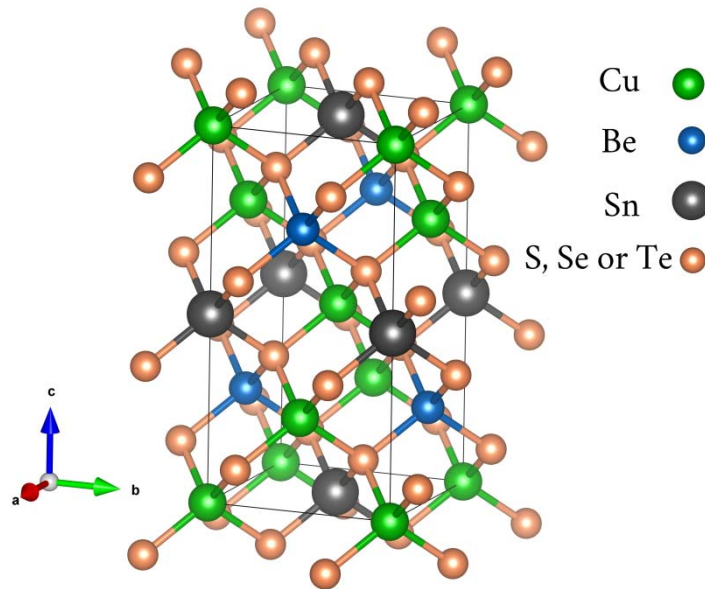


Figure IV.1. Cellule unitaire conventionnelle de Cu_2BeSnX_4 ($X=S, Se, et Te$) dans la structure de kesterite tétragonale.

Les atomes Cu, Zn, Sn et X sont représentés comme des sphères vertes, bleues, grises et orange, respectivement. La ligne noire délimite les limites de la cellule d'unité conventionnelle. Il convient de mentionner que les cations (Cu, Be, et Sn) et les anions (S, Se, et Te) adoptent une structure de coordination tétraédrique. Les composés Cu_2BeSnX_4 ($X = S, Se, et Te$) présentent une structure de type kesterite. Cette structure se compose de couches qui se répètent dans une séquence spécifique, comprenant les atomes Cu-Sn, Cu-Be, Cu-Sn et Cu-Be. Ces atomes sont positionnés à des positions spécifiques le long de l'axe z, à savoir $z = 0, 1/4, 1/2, et 3/4$, respectivement. L'arrangement se compose d'un seul atome de cuivre à la position 2a (0, 0, 0), tandis que le beryllium et le reste des atomes de cuivre sont positionnés respectivement aux positions 2c (0, 1/2, 1/4) et 2d (0,1/2, 3/4) respectivement. Cette disposition correspond au groupe spatial indiqué [14]. Les structures de nos composés sont excessivement similaires à celles de la cellule idéale double zinc-blende, qui peut être distinguée par un paramètre structural interne de 0.25 et un rapport de $c/a=2$. Nous avons également calculé l'enthalpie de formation de nos composés pour évaluer leur stabilité, en utilisant cette équation [29, 32].

$$\Delta_f H(Cu_2BeSnX_4) = \frac{E_{tot}^{Cu_2BeSnX_4} - (2E_{atom}^{Cu} + E_{atom}^{Be} + E_{atom}^{Zn} + 4E_{atom}^X)}{N_{Cu} + N_{Be} + N_{Zn} + N_X} \quad (IV.1)$$

Où $E_{\text{tot}}^{\text{Cu}_2\text{BeSnX}_4}$ signifie l'énergie totale du composé $\text{Cu}_2\text{BeSnX}_4$ ($X=\text{S}$, Se , et Te), $E_{\text{atom}}^{\text{Cu}}$, $E_{\text{atom}}^{\text{Be}}$, $E_{\text{atom}}^{\text{Zn}}$, et $E_{\text{atom}}^{\text{X}}$ représentent les énergies minimales des calculs avec approximation LDA pour les éléments purs, Cu , Be , Sn , et X ($X=\text{S}$, Se et Te) respectivement. N_{Cu} , N_{Be} , N_{Sn} , et N_{X} sont le nombre d'atomes de Cu , Be , Sn , et X ($X=\text{S}$, Se , et Te), respectivement, dans la cellule.

IV.4.1. Géométrie et optimisation du volume

Les paramètres de la grille cristalline ont été déterminés à partir de l'équation d'état de Murnaghan [33], comme décrit précédemment. Pour le réaliser, il faut minimiser l'énergie totale de la cellule unitaire par rapport à son volume, comme le montre la figure IV.2. Les paramètres structuraux optimisés pour les composés $\text{Cu}_2\text{BeSnS}_4$, $\text{Cu}_2\text{BeSnSe}_4$ et $\text{Cu}_2\text{BeSnTe}_4$ sont présentés dans le tableau IV.1. En appliquant l'approximation LDA, les calculs susmentionnés ont été effectués. De plus, on compare les résultats à d'autres données théoriques facilement accessibles.

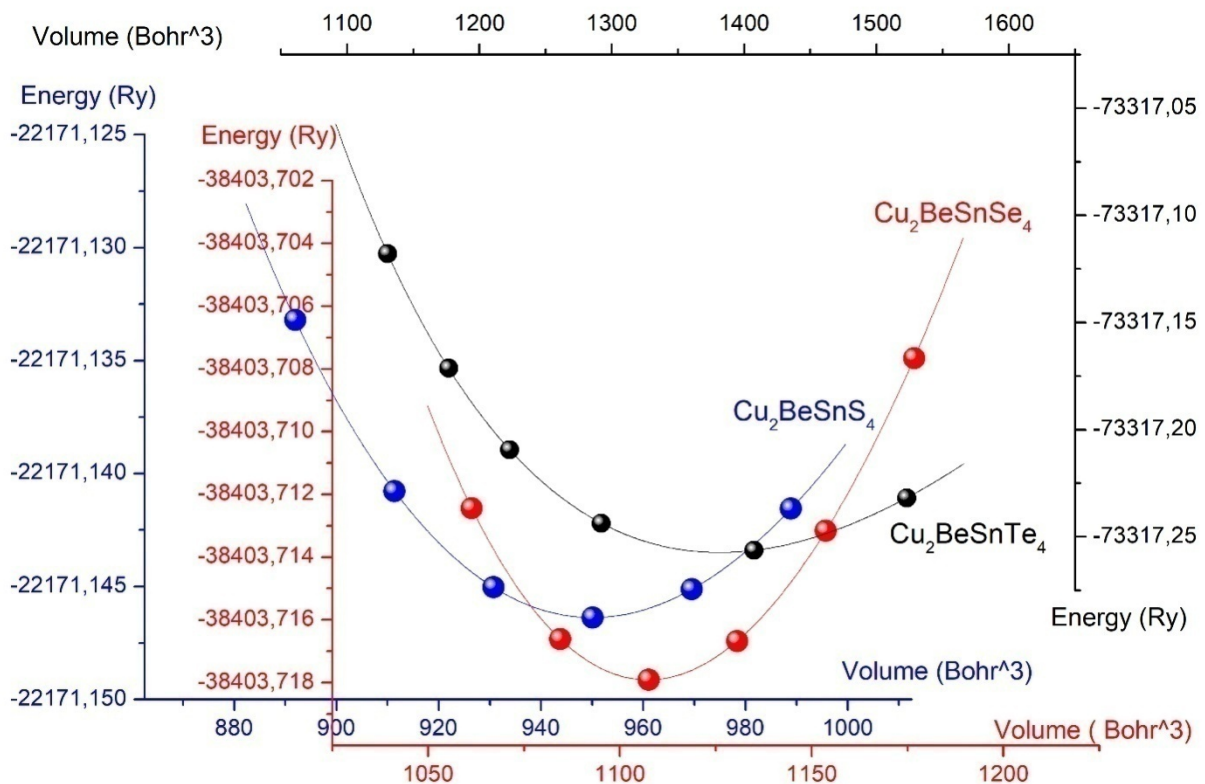


Figure IV.2. Énergie totale calculée en fonction du volume de $\text{Cu}_2\text{BeSnX}_4$ ($X=\text{S}$, Se , et Te) dans la structure de kesterite tétragonale selon l'approximation LDA.

La fiabilité de notre calcul est confirmée par la bonne concordance entre nos résultats et les données théoriques disponibles. Les constantes de réseau augmentent proportionnellement au

poinds atomique moyen dans trois composés présentant une structure tétraédrique. La variation observée peut être attribuée à la substitution des atomes X en S et en Se par les atomes Te, qui se caractérise par un plus grand rayon atomique. En comparaison avec d'autres calculs, il est important de noter que les constantes de grille 'a' et 'c' de Cu_2BeSnS_4 sont légèrement plus petites que celles prédites par Chen et al. [13] et H. Zhu et al. [34]. Les calculs ont démontré que le rapport 'c/2a' est inférieur à '1' pour la phase de kesterite de Cu_2BeSnX_4 ($X=S, Se,$ et Te), en alignement avec les conclusions antérieures d'autres calculs basés sur les kesterites [36]. Actuellement, il manque des données empiriques sur la structure cristalline des composés Cu_2BeSnX_4 ($X=S, Se$ et Te). Le module de masse est défini comme le quotient de la modification de la pression à la réduction proportionnelle du volume d'un matériau. Nos calculs ont indiqué que le remplacement de l'élément S par Se et Te entraîne une diminution de la valeur du module en vrac. L'utilisation efficace des matériaux semi-conducteurs dépend en grande partie de leur stabilité thermodynamique. Le tableau IV.1 présente les valeurs $\Delta_f H$ calculées pour les composés Cu_2BeSnX_4 ($X=S, Se$ et Te) à une stéchiométrie particulière. Les valeurs négatives indiquées dans le tableau (IV.1) confirment que ces composés sont thermodynamiquement stables. En outre, nos observations suggèrent que le remplacement des éléments Se et Te par S entraîne une élévation de l'enthalpie de la formation.

Tableau IV.1. Propriétés structurales calculées pour les composés de kesterite Cu_2BeSnS_4 , $Cu_2BeSnSe_4$ et $Cu_2BeSnTe_4$.

Matériaux	a (Å)	c (Å)	c/a	u	B (GPa)	B'	$\Delta_f H$ (eV/atom)
Nos travaux							
Cu_2BeSnS_4	5.2230	10.3212	1.9761	0.2484	96.3046	4.8584	-5.4555
$Cu_2BeSnSe_4$	5.4930	10.8761	1.9800	0.2445	77.7051	4.7232	-4.8931
$Cu_2BeSnTe_4$	5.9189	11.6868	1.9745	0.2390	61.6819	4.4303	-4.2517
Autres travaux							
Cu_2BeSnS_4	5.26 ^a	10.37 ^a	1.971 ^a	-	-	-	-
	5.29 ^b	11.25 ^b	-	-	-	-	-
Cu_2ZnSnS_4	5.43 ^c	10.81 ^c	1.990 ^c	-	-	-	-
$Cu_2ZnSnSe_4$	5.693 ^c	11.33 ^c	1.990 ^c	-	-	-	-

^a: ref [13];

^b: ref [34];

^c: ref [35].

IV.5. Propriétés électroniques

Les recherches sur les caractéristiques électroniques, telles que la détermination de l'énergie de la bande interdite (Energie de gap « E_g ») d'un matériau et l'analyse de ses

structures électroniques, sont très importantes. Cela s'avère très bénéfique, car il nous permet d'explorer en profondeur les caractéristiques optoélectroniques de différents matériaux. Afin d'examiner les propriétés électroniques de nos composés, $\text{Cu}_2\text{BeSnX}_4$, où X représente S, Se et Te , nous effectuons des calculs pour déterminer leur densité d'états (DOS), qui est un paramètre critique pour comprendre le comportement du matériau. En outre, nous examinons la structure de la bande électronique en utilisant la fonctionnalité TB-mBJ. L'approximation semi-locale du potentiel TB-mBJ montre une grande promesse pour calculer avec précision l'énergie de gap (E_g) dans un large éventail de cas. Les structures de bande d'énergie de $\text{Cu}_2\text{BeSnX}_4$ ($X=\text{S}, \text{Se}$ et Te) ont été calculées en utilisant la technique TB-mBJ et sont présentées respectivement aux figures (IV.3, IV.4 et IV.5).

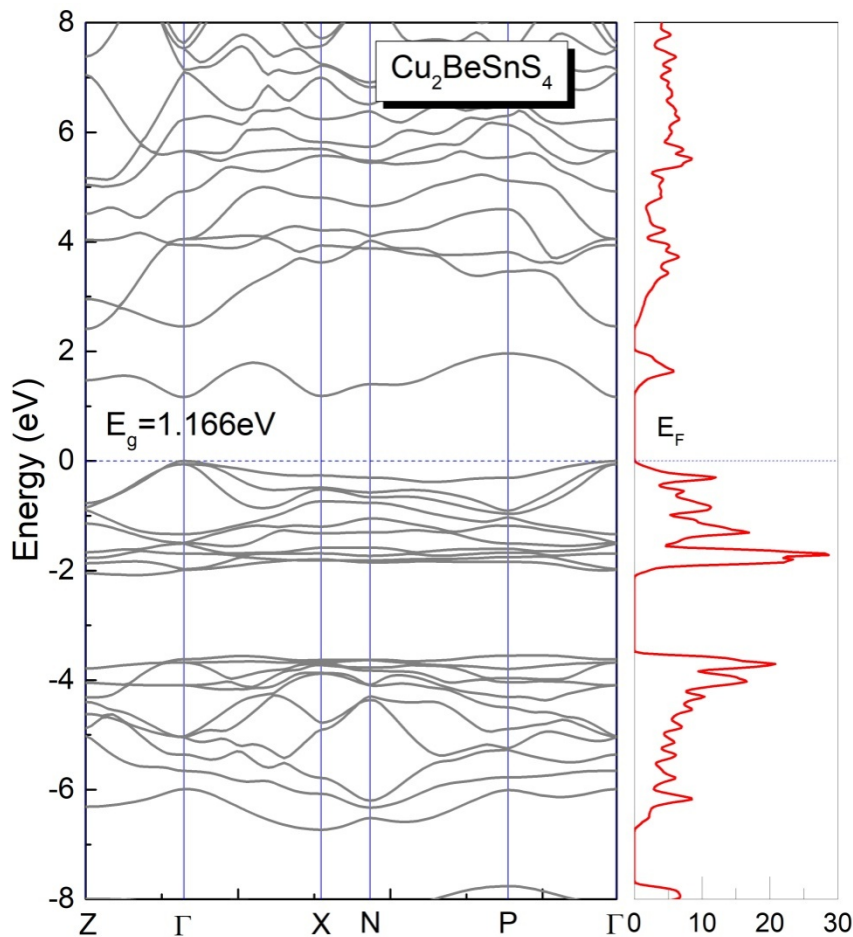


Figure IV.3. Structure de bande électronique et densité d'état totale de $\text{Cu}_2\text{BeSnS}_4$, calculée par l'approximation TB-mBJ.

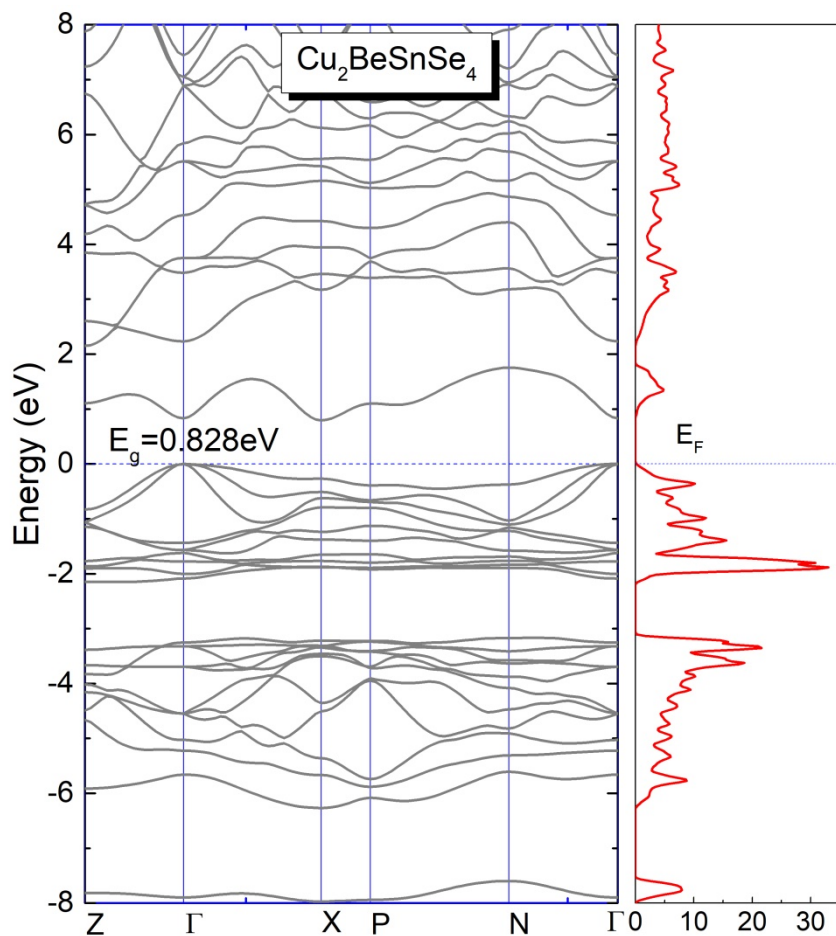


Figure IV.4. Structure de bande électronique et densité d'état totale de $\text{Cu}_2\text{BeSnSe}_4$, calculée par l'approximation TB-mBJ.

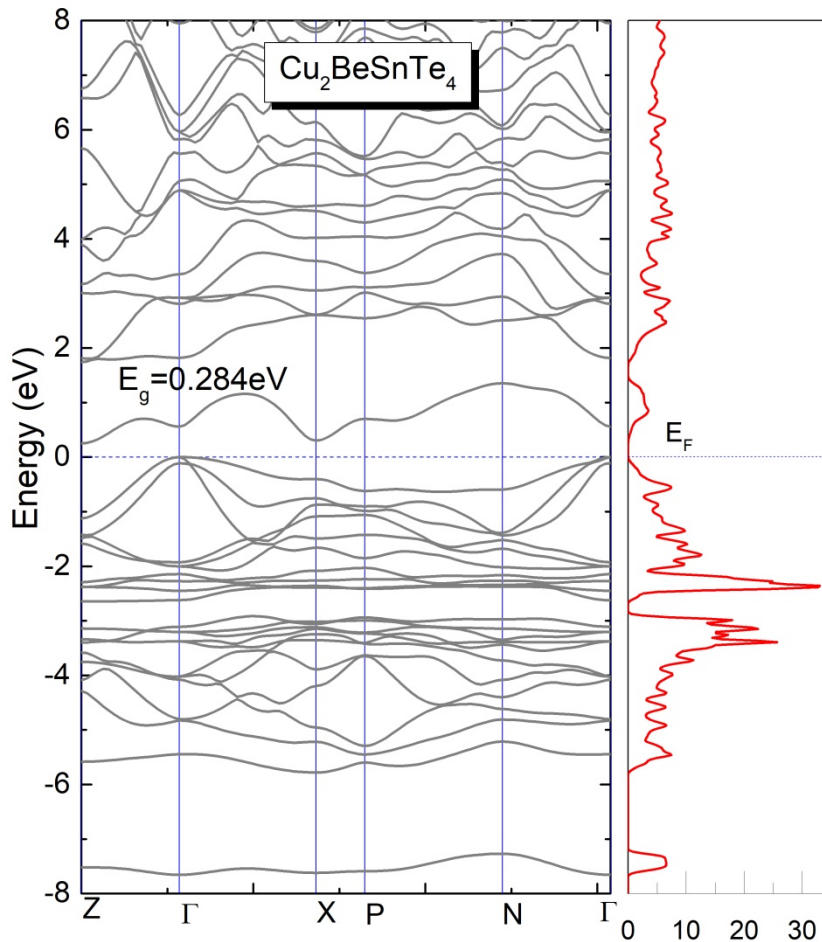


Figure IV.5. Structure de bande électronique et densité d'état totale de $\text{Cu}_2\text{BeSnTe}_4$, calculée par l'approximation TB-mBJ.

Le niveau de Fermi E_F est marqué par une ligne en pointillés. Toutes les structures de bande de composés démontrent une dispersion de bande améliorée, ce qui indique une éventuelle diminution des masses effectives d'électrons dans la bande de conduction et des trous dans la zone de valence, respectivement. Les diagrammes de la structure de bande de $\text{Cu}_2\text{BeSnS}_4$, $\text{Cu}_2\text{BeSnSe}_4$ et $\text{Cu}_2\text{BeSnTe}_4$ montrent des formes remarquablement similaires. Les propriétés des éléments dépendent fortement de leur nombre d'électrons de valence. Les éléments regroupés à la table périodique partagent le même nombre d'électrons de valence. Cette communalité entraîne des similitudes dans les propriétés physiques et chimiques entre les éléments du même groupe. Dans notre cas, S, Se, et Te possédant 6 électrons de valence chacun. Cette configuration électronique partagée favorise des comportements chimiques comparables. En outre, au fur et à mesure que l'on progresse vers le bas du groupe de S à Se à Te, il y a une tendance perceptible à l'augmentation de la taille atomique, qui est corrélée avec les variations observées dans les propriétés physiques, ce qui explique la régularité des

caractéristiques des trois matériaux. Dans le cas des Cu_2BeSnS_4 et $Cu_2BeSnSe_4$, le point de valence le plus élevé occupé est situé à Γ , non occupée est également confiné à Γ . Cela montre un gap direct dans ces semi-conducteurs. Au contraire, notre enquête a révélé que $Cu_2BeSnTe_4$ présente des caractéristiques d'un semi-conducteur, en particulier un gap indirect. Sur la base de l'observation selon laquelle la bande de valence maximale est située le long du chemin Γ et la bande minimale de conduction le long de la voie X, cette conclusion peut être obtenue. L'énergie de gap « E_g » est une mesure importante pour comprendre les propriétés électromagnétiques, optiques et autres des matériaux. L'énergie de gap pour Cu_2BeSnS_4 , $Cu_2BeSnSe_4$ et $Cu_2BeSnTe_4$ peut être clairement montrée dans les figures IV.3, IV.4 et IV.5, successivement. Les valeurs mesurées pour le gap sont d'environ 1.166 eV, 0.828 eV et 0.284 eV respectivement.

L'énergie de gap connaît une diminution significative lors du déplacement de S, Se, vers Te. Il y a un modèle clair et continu de l'énergie de gap décroissant au fur et à mesure que nous passons du soufre (S) au sélénium (Se) et ensuite au tellure (Te) dans la série d'atomes de chalcogène avec des p-orbitaux partiellement remplis. Le remplacement des atomes S par des atomes Se et Te, en raison de leur électronégativité plus élevée, entraîne une diminution de l'énergie de gap.

Nos matériaux étudiés possèdent une structure cristalline tétragonale et se composent d'éléments tels que Cu, Be, Sn, et S, Se, ou Te. L'arrangement des atomes dans le réseau cristallin influence la formation des états intervenants dans la structure de la bande. Les changements dans la façon dont les atomes de chalcogène (S, Se, ou Te) se relient à Cu, Be et Sn peuvent causer des différences d'énergie de gap. L'hybridation des orbitaux atomiques influence la structure de la bande. Dans les chalcogénures, le mélange des orbitaux des atomes de chalcogène (S, Se, et Te) avec les orbitaux de l'atome voisin affecte la structure de la bande. Les variations de taille des atomes de chalcogène donnent lieu à différents degrés de superposition avec les atomes Cu, Be et Sn. Par exemple, les atomes de Te sont plus grands que les atomes de S et de Se, ce qui affecte le niveau de superposition et d'hybridation. Les énergies de gap des chalcogénures métalliques multiples sont affectées par la taille du métal et de l'anion présents dans la structure du cristal.

Généralement, l'énergie de gap diminue avec la taille de l'anion ou du cation [37]. En outre, la liaison atomique spécifique de chaque chalcogénure peut influencer l'arrangement des états intervenants, conduisant à des énergies de gap variées. À l'exception du composé Cu_2BeSnS_4 , les énergies de gap pour les deux autres composés ne sont pas disponibles dans la littérature.

Le tableau IV.2 présente un résumé des valeurs de l'énergie de gap (en électron-volts (eV)) obtenues pour Cu_2BeSnS_4 , $Cu_2BeSnSe_4$ et $Cu_2BeSnTe_4$, en utilisant la méthode TB-mBJ, et les compare avec celles des CZTS, CZTSe ainsi qu'avec d'autres données expérimentales et théoriques [13, 34, 38]. En comparant les valeurs d'énergie de gap calculées pour Cu_2BeSnS_4 avec les données de la littérature existante, nous avons observé un niveau satisfaisant de concordance. La valeur prévue de l'énergie de gap de 1.84 eV, telle que rapportée par H. Zhu et al. [34] et calculée en utilisant GGA + U, et l'autre calculée avec le potentiel HSE06 de Chen et al. [13], correspond à nos observations.

Tableau IV.2. Valeurs calculées de l'énergie de gap « E_g » en électron-volt (eV) pour Cu_2BeSnS_4 , $Cu_2BeSnSe_4$ et $Cu_2BeSnTe_4$.

Composés	L'énergie de bande interdite (Gap) E_g (eV)		
	Notre calculs	Calculs théoriques	Données expérimentales
Cu_2BeSnS_4	1.16	1.76 ^a - 1.84 ^b	-
$Cu_2BeSnSe_4$	0.82	-	-
$Cu_2BeSnTe_4$	0.28	-	-
Cu_2ZnSnS_4	-	1.29 ^a 1,49 ^b 1.19 ^b 1.64 ^c	1.5 ^c
$Cu_2ZnSnSe_4$	-	1.02 ^c	1.0 ^c

^a: ref [13].

^b: ref [34].

^c: ref [38].

La viabilité des composés de chalcogénure quaternaire, y compris les composants à base de cuivre (Cu_2BeSnX_4 , $X = S, Se$, et Te), dans les applications optoélectroniques nécessite un peu d'enquête approfondie sur leurs propriétés électronique, comme la densité totale ou partielle des états (TDOS et les PDOS). Ainsi, afin d'approfondir la compréhension de l'interaction entre les orbitales atomiques distinctes et la formation des structures de bande électronique, les TDOS et les PDOS calculés sont dessinés. Les figures (IV.6, IV.7 et IV.8) présentent le DOS projeté pour chaque atome nommé dans le PDOS avec les $Cu_s/p/d$, Be_s , $Sn_s/p/d$, S_s/p , $Se_s/p/d$ et $Te_s/p/d$ pour Cu_2BeSnS_4 , $Cu_2beSnSe_4$, et $Cu_2BeSnTe_4$ en utilisant uniquement la méthode TB-mBJ. Le niveau de Fermi (E_F) dans tous graphes DOS se situe à 0 eV. La bande interdite (gap) se réfère à la région de l'énergie directement au-dessus du niveau de Fermi (E_F) où aucun état électronique n'est présent.

À partir des figures (IV.6, IV.7 et IV.8), nous avons observé des similitudes significatives et des comportements distinctifs entre les alliages Cu_2BeSnS_4 , $Cu_2BeSnSe_4$ et $Cu_2BeSnTe_4$. Il est évident que la densité d'états (DOS) peut être classée en trois régions principales : une bande de faible énergie (VB_{low}), une bande d'énergie plus élevée (VB_{higher}), et une bande conductrice (CB). Dans la région de VB_{low} , dominée par les orbitales S_s , Se_s et Te_s , l'énergie va de -15 à -13 eV pour Cu_2BeSnS_4 , $Cu_2BeSnSe_4$ et $Cu_2BeSnTe_4$, respectivement. Le VB_{higher} est principalement situé entre -8 et 0 eV pour les trois composés considérés en raison des orbitales Cu_d . Cependant, le CB est observé à environ 1.16, 0.82 et 0.28 eV à 14 eV pour Cu_2BeSnS_4 , $Cu_2BeSnSe_4$ et $Cu_2BeSnTe_4$, respectivement. En outre, le CB de Cu_2BeSnS_4 et $Cu_2BeSnSe_4$ est principalement composé d'un mélange de Sn_s et Sn_p . Pour le cas de $Cu_2BeSnTe_4$, les Sn_s et Sn_d observés dominent le CB. Pour Cu_2BeSnS_4 , la contribution clé dans le TDOS provenait des atomes de Cu et de Sn. Cependant, $Cu_2BeSnSe_4$ montre la contribution des atomes de Sn et de Se dans TDOS, tandis que dans le cas de $Cu_2BeSnTe_4$, la principale contribution est fixée par les atomes Sn et Te.

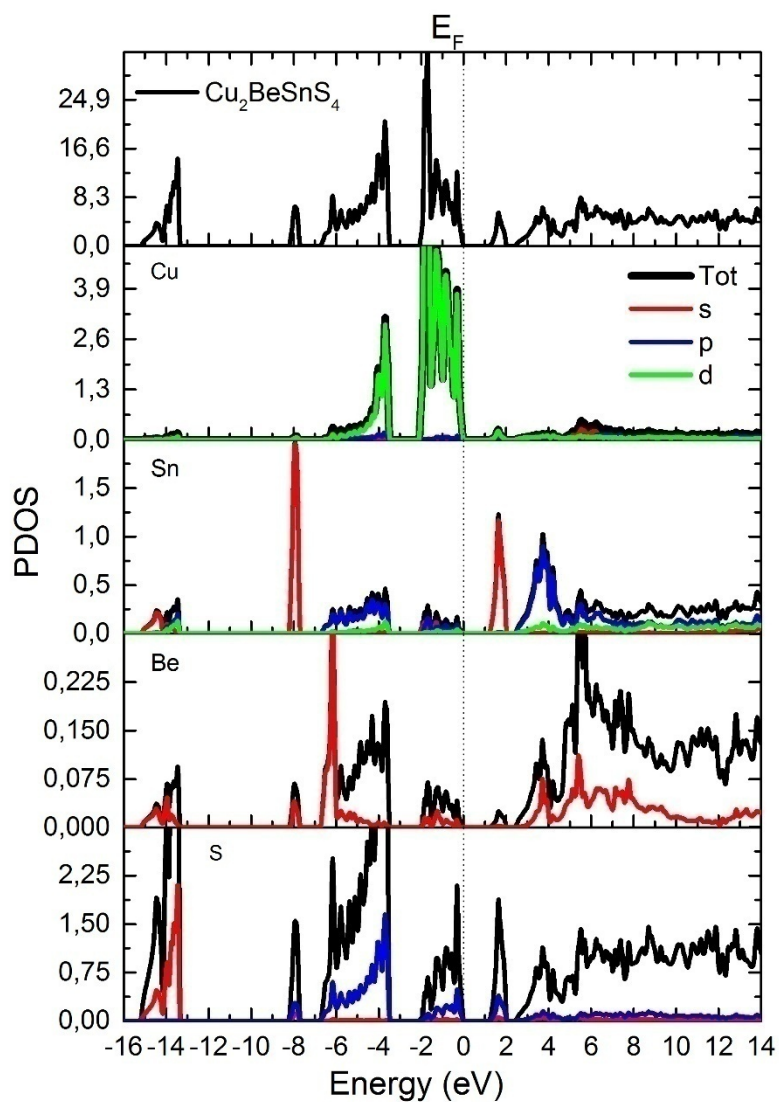


Figure IV.6. Densité d'états partielle calculée pour $\text{Cu}_2\text{BeSnS}_4$ (TB-mBJ).

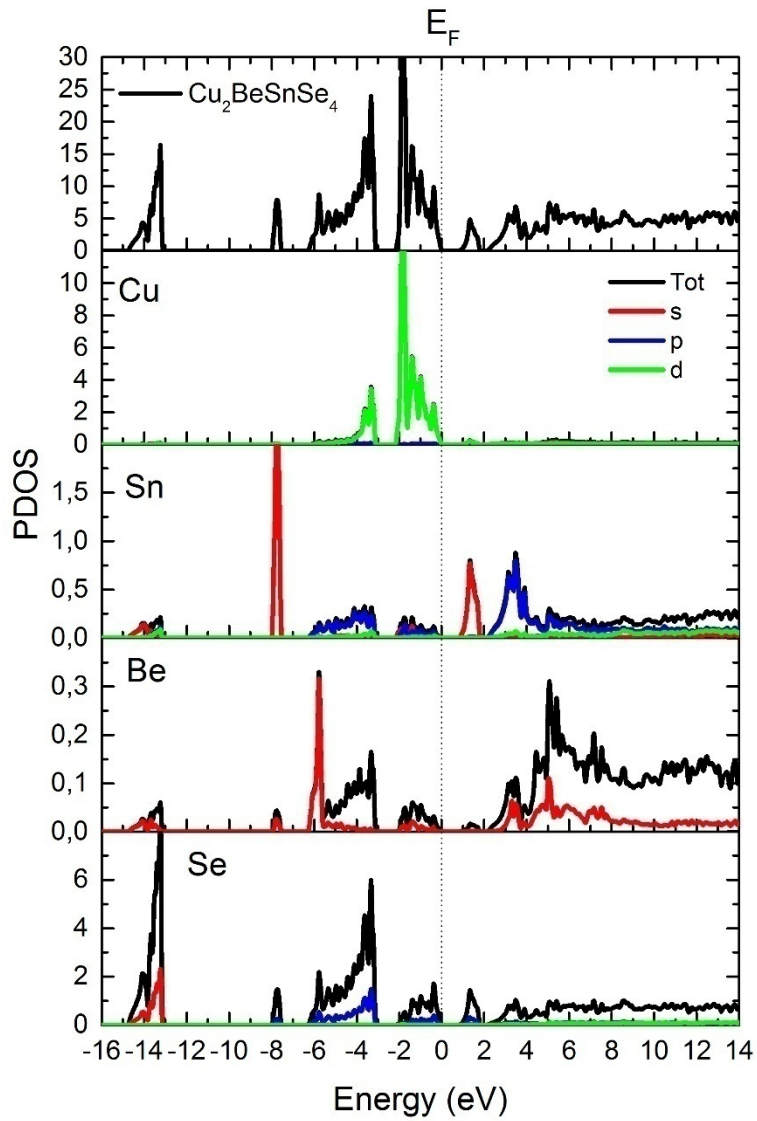


Figure IV.7. Densité d'états partielle calculée pour $\text{Cu}_2\text{BeSnSe}_4$ (TB-mBJ).

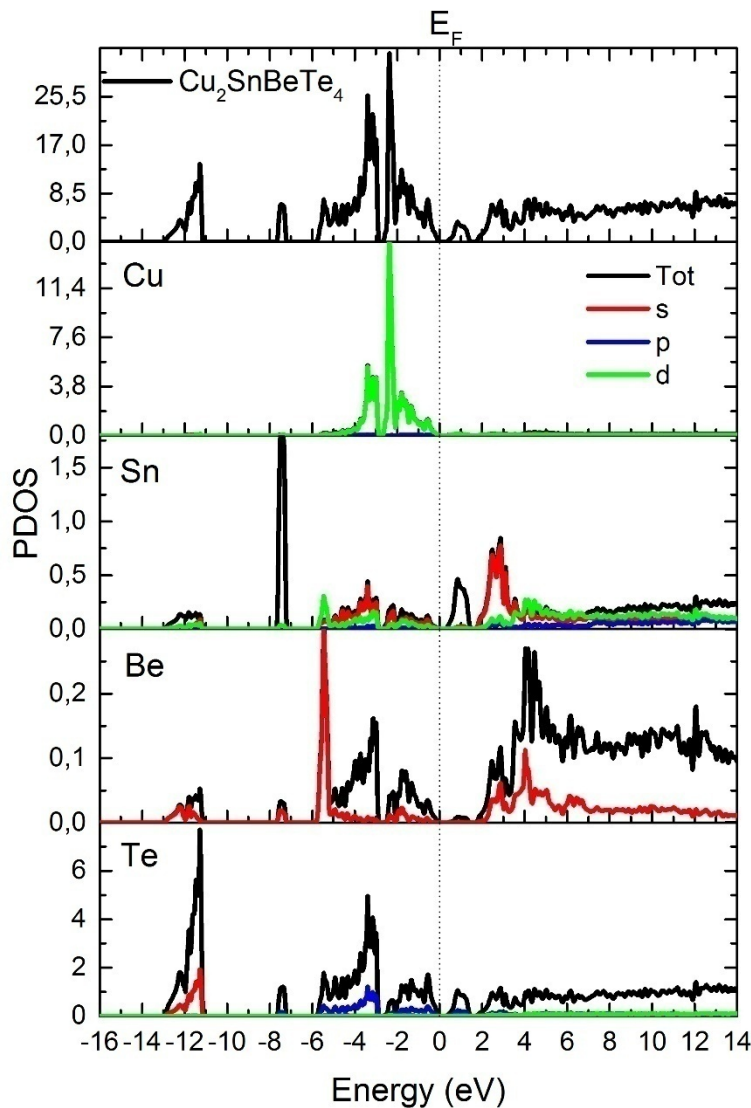


Figure IV.8. Densité d'états partielle calculée pour $Cu_2BeSnTe_4$ (TB-mBJ).

IV.6. Propriétés optiques

L'avancement rapide de la production de semi-conducteurs et des technologies connexes a entraîné un besoin accru de techniques de caractérisation optique dans l'analyse des matériaux. Les propriétés optiques des semi-conducteurs concernent une gamme de caractéristiques qui décrivent la façon dont le spectre électromagnétique ou la lumière interagit avec les matériaux semi-conducteurs [39-41]. Les propriétés comprennent l'absorption, la diffraction, la polarisation, la réflexion, la réfraction et les phénomènes de dispersion. Une compréhension approfondie des caractéristiques optiques est essentielle dans la recherche de cellules solaires hautement efficaces. L'étude des caractéristiques optiques nous permet d'étudier comment la lumière incidente affecte les composés de semi-

conducteurs, qui sont influencés par la structure de la bande électronique. L'énergie lumineuse incidente peut être absorbée par des électrons de valence excitants, ce qui leur permet de passer de la bande de valence à la bande de conduction. Ce processus est appelé une transition inter-band. Les paramètres optiques essentiels, tels que le coefficient d'absorption, l'indice de réfraction complexe et la réflectivité, sont présentés de manière hiérarchique en fonction de leur signification [42, 43]. Cette étude examine les caractéristiques optiques de Cu_2BeSnX_4 ($X = S, Se, \text{ et } Te$) en relation avec la fonction diélectrique, le coefficient d'absorption, l'indice de réfraction et la réflectivité. L'analyse se concentre principalement sur deux directions: $E//C$ et $E \perp C$, qui sont parallèles et perpendiculaires à l'axe cristallographique 'c', respectivement.

IV.6.1. Fonction diélectrique

Pour obtenir une compréhension plus complète, la relation entre la matière et le rayonnement électromagnétique est clarifiée par les équations de Maxwell [40, 44]. Les équations incorporent les propriétés optiques de la matière en incluant des variables qui décrivent le milieu, comme la constante diélectrique. Il est crucial de souligner qu'ils ne sont pas vraiment "constants" car ils varient selon la fréquence.

En optique, nous choisissons de représenter les solides en utilisant la fonction diélectrique complexe $\epsilon(\omega)$. Cette constante dépend des facteurs spatiaux et temporaires et doit être considérée comme une fonction qui réagit ou fonctionne linéairement par l'intégration. La constante diélectrique sert de paramètre essentiel pour décrire comment les matériaux réagissent aux champs électriques, un aspect crucial de l'optique. Plus précisément, elle est directement corrélée à l'indice réfractif, indiquant le degré de réfraction lumineuse au sein d'un matériau. Une constante diélectrique plus élevée correspond à un indice de réfraction plus élevé, ce qui signifie une vitesse de propagation de la lumière plus lente dans le matériau. Par conséquent, les matériaux ayant des constantes diélectriques plus faibles présentent une plus grande transparence à la lumière, ce qui permet une absorption ou une dispersion minimale. En outre, les variations de la constante diélectrique le long de différents axes dictent une anisotropie diélectrique, ce qui conduit à des phénomènes tels que la biréfringence optique. Ce paramètre influence également l'étendue de la réflexion et de l'absorption sur les interfaces de matériaux.

Les ingénieurs exploitent ces propriétés dans la conception de miroirs diélectriques, de revêtements et de semi-conducteurs, la constante diélectrique influence fortement les bandes interdites (gaps) et de la conductivité. En substance, la constante diélectrique offre un aperçu fondamental du comportement optique des matériaux, guidant l'ingénierie de divers

dispositifs et applications optiques. La fonction diélectrique est employée pour déduire les caractéristiques optiques d'un matériau. Il est introduit via les équations de Maxwell et est relié à la structure des bandes électroniques du matériau en question [45-48]. La fonction diélectrique $\varepsilon(\omega)$ est une fonction à la fois réelle et imaginaire, telle que définie par [32] :

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

La composante imaginaire de la fonction diélectrique est exprimée par une équation [28].

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

La composante imaginaire de la fonction diélectrique est un paramètre important qui signifie des altérations des transitions inter-bandes à l'intérieur du semi-conducteur [32]. Les composants réels et imaginaires de la fonction diélectrique ne sont pas indépendants, et la partie réelle peut être obtenue de la partie imaginaire en utilisant la transformation Kramers-Kronig [48]. L'équation ci-dessous est la formule générale pour $\varepsilon_1(\omega)$:

$$\varepsilon_1(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} p \int_0^{\infty} \frac{\omega' \varepsilon_2(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \quad (IV.4)$$

La vitesse à laquelle une onde électromagnétique se propage à travers un cristal dépend à la fois de la direction de sa propagation et de la polarisation de l'onde lumineuse. Les solides cristallins peuvent être classés en trois catégories principales : (a) optiquement isotropes, (b) uniaxes, ou (c) biaxes. Pour les cristaux uniaxiaux, comme les matériaux tétragonaux, il est vrai que les propriétés optiques peuvent varier entre les deux orientations de polarisation. Afin d'expliquer pleinement les caractéristiques optiques d'un seul cristal, il est nécessaire d'avoir deux spectres distincts de constantes optiques complexes, chacun correspondant à une direction de polarisation différente. Les composants réels et imaginaires des trois composés Cu_2BeSnS_4 , $Cu_2BeSnSe_4$ et $Cu_2BeSnTe_4$ ont été calculés à l'aide de l'approximation TB-mBJ. Ces calculs ont été effectués le long de deux directions cristallographiques principales, et les valeurs varient de 0 à 6 eV, comme décrit dans les figures IV.9 et IV.10.

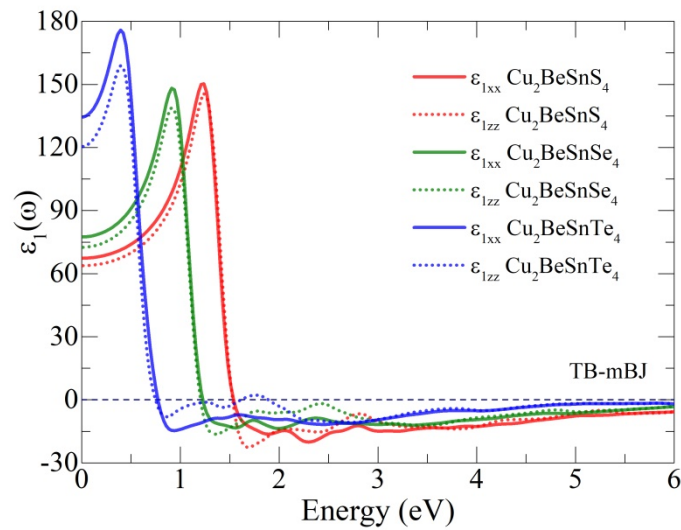


Figure IV.9. Calcul de la partie réelle de la fonction diélectrique pour $\text{Cu}_2\text{BeSnS}_4$, $\text{Cu}_2\text{BeSnSe}_4$, et $\text{Cu}_2\text{BeSnTe}_4$ en utilisant l'approximation TB-mBJ.

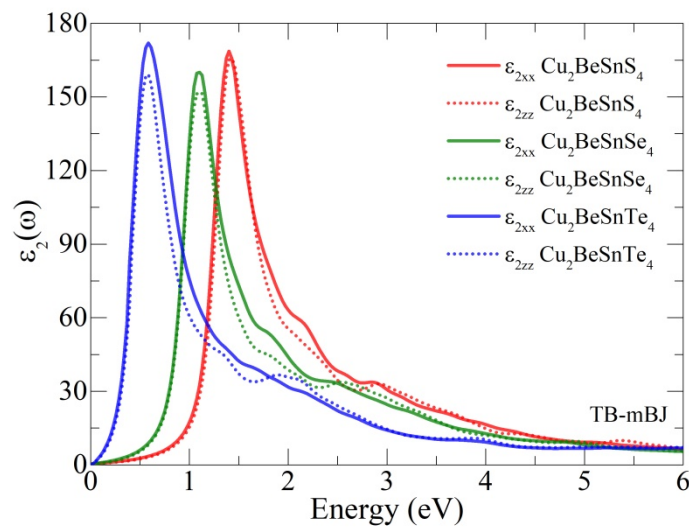


Figure IV.10. Calcul de la partie imaginaire de la fonction diélectrique pour $\text{Cu}_2\text{BeSnS}_4$, $\text{Cu}_2\text{BeSnSe}_4$ et $\text{Cu}_2\text{BeSnTe}_4$ en utilisant TB-mBJ.

La partie réelle $\varepsilon_1(\omega)$ affiche des pics éminents à des niveaux d'énergie d'environ 1.22, 0.91 et 0.39 eV pour les alliages $\text{Cu}_2\text{BeSnS}_4$, $\text{Cu}_2\text{BeSnSe}_4$ et $\text{Cu}_2\text{BeSnTe}_4$, respectivement. Par la suite, les trois composés présentent une réduction significative, ce qui entraîne une valeur négative pour $\varepsilon_1(\omega)$. Cette valeur négative atteint un minimum de 1.53, 1.21, et 0.72 eV pour

chaque composé respectif, comme indiqué à la figure IV.9. Les valeurs statiques calculées de la composante réelle $\varepsilon_1(\omega)$ sont présentées dans le tableau IV.3. En outre, les structures de bande attendues offrent des informations sur la relation inverse qui existe entre les valeurs précédemment mentionnées et leurs énergies de gap correspondantes. Cela permet de démontrer la validation du modèle de Penn.

En ce qui concerne la partie imaginaire $\varepsilon_2(\omega)$, les résultats de nos calculs utilisant l'approximation TB-mBJ sont illustrés à la figure IV.10. Les Cu_2BeSnS_4 , $Cu_2BeSnSe_4$ et $Cu_2BeSnTe_4$ ont respectivement des gaps optiques d'environ 1.16, 0.82, et 0.28 eV, comme indiqué par les courbes. Après les gaps optiques, les courbes des trois composés montrent par la suite une augmentation significative. Les principaux sommets de Cu_2BeSnS_4 , $Cu_2BeSnSe_4$ et $Cu_2BeSnTe_4$ ont respectivement des énergies moyennes d'environ 1.40 eV, 1.11 eV et 0.57 eV. Ces sommets correspondent à des transitions électroniques spécifiques. Comme le montre la figure IV.10, les trois composés diminuent par la suite en valeur à un niveau minimal.

IV.6.2. Coefficient d'absorption

Dans le domaine des matériaux optoélectroniques, le principal critère d'évaluation, en particulier dans les matériaux photovoltaïques, est l'absorption optique $\alpha(\omega)$ [39-42]. L'absorption, dans ce contexte, concerne le phénomène où un matériau absorbe les rayonnements électromagnétiques, comme la lumière, et le transforme en formes alternatives d'énergie. Lorsque l'énergie du photon dépasse le gap énergétique du matériau, ce phénomène se produit. Le coefficient d'absorption spectrale $\alpha(\omega)$ est lié à $k(\omega)$, par [32] :

$$\alpha(\omega) = \left(\frac{4\pi}{\lambda} \right) k(\omega) \quad (IV.5)$$

Dans ce contexte, ' λ ' désigne la longueur d'onde de la lumière associée à une fréquence d'ondes électromagnétiques spécifique (ω), tandis que $k(\omega)$ représente le coefficient d'extinction dérivé de la fonction diélectrique.

La gamme d'absorption d'un semi-conducteur expose fortement le bord d'absorption fondamental. Le semi-conducteur connaît une augmentation substantielle de l'absorption de la lumière dans une plage d'énergie restreinte, généralement dans une petite partie d'un électron-volt (eV) à son énergie de gap (E_g). Le coefficient d'absorption subit une altération significative, souvent d'une magnitude de 10^4 ou plus. L'absorption augmente grâce aux transitions d'électrons de la bande de valence à celle de conduction. L'étude du bord d'absorption de base offre des informations précieuses sur l'énergie de gap et les

caractéristiques spécifiques des états dans les bandes de conduction et de valence situées juste au-dessus et au-dessous du bord, respectivement. Obtenir une compréhension complète des caractéristiques de ces états est d'une importance capitale, car ils ont une fonction cruciale dans le processus de la conduction électrique.

Les composés étudiés dans l'approximation TB-mBJ, tels que décrits à la figure IV.11, présentent une absorption optique significative selon nos calculs du coefficient d'absorption spectre $\alpha(\omega)$. La figure IV.11 démontre que tous les composés examinés présentent une réaction favorable aux photons entrants dans des intervalles d'énergie spécifiques : 1.16-12.34 eV pour $\text{Cu}_2\text{BeSnS}_4$, 0.82-11.54 eV pour $\text{Cu}_2\text{BeSnSe}_4$ et 0.28-9.72 eV pour $\text{Cu}_2\text{BeSnTe}_4$. La présence de pics d'absorption dans le spectre infrarouge, à l'exception de $\text{Cu}_2\text{BeSnS}_4$, qui affiche un pic dans le spectre visible, suggère que les matériaux étudiés possèdent des caractéristiques d'absorption au sein de cette gamme spécifique de longueurs d'onde. Une analyse approfondie des propriétés optiques révèle des qualités photoélectriques impressionnantes, suggérant un potentiel important pour leur utilisation dans la composante absorbante des cellules solaires.

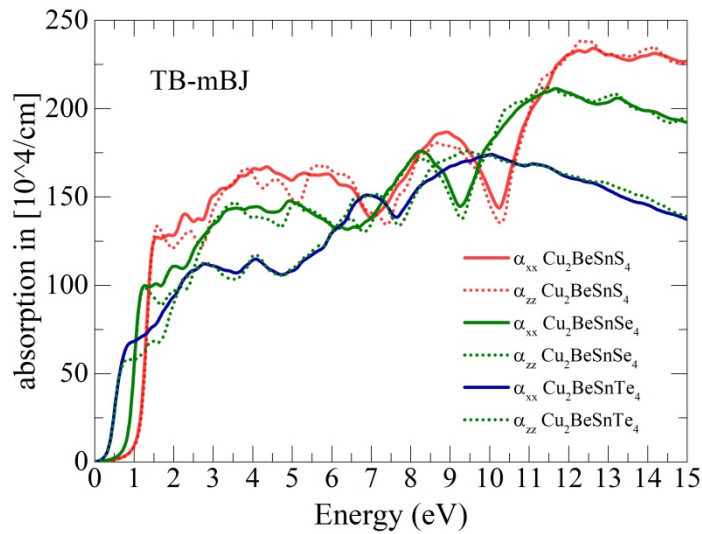


Figure IV.11. Absorption calculée $\alpha(\omega)$ de $\text{Cu}_2\text{BeSnS}_4$, $\text{Cu}_2\text{BeSnSe}_4$ et $\text{Cu}_2\text{BeSnTe}_4$ à l'aide de l'approximation TB-mBJ.

IV.6.3. Indice de réfraction

Le domaine de l'optique, il est avantageux de définir un indice réfractif complexe, représenté par le symbole $n(\omega)$, comme la racine carrée de la constante diélectrique complexe.

$$\bar{n} = n(\omega) + ik(\omega) = \sqrt{\varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega)} \quad (\text{IV.6})$$

Dans ce contexte, $n(\omega)$ désigne la composante réelle de l'indice réfractif complexe, tandis que $k(\omega)$ représente le coefficient d'extinction, qui est le composant imaginaire du index de réfraction complexe. L'indice réfractif représente la quantité de changement de phase éprouvée par une onde [39-41].

$$n(\omega) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\sqrt{\varepsilon_1(\omega)^2 + \varepsilon_2(\omega)^2} + \varepsilon_1(\omega) \right]^{1/2} \quad (\text{IV.7})$$

L'indice de réfraction quantifie la réduction de la longueur d'onde qui se produit pendant la transmission de la lumière à travers une substance. L'indice de réfraction est une propriété optique fondamentale extrêmement vitale. Le paramètre en question est le rapport entre la vitesse de la lumière dans un vide et celle du matériau. En tant qu'indicateur de la quantité de lumière et d'énergie absorbée par une substance, le coefficient d'extinction est un paramètre crucial dans de nombreux domaines, y compris les photovoltaïques, les dispositifs émettant de la lumière, et les capteurs optiques. Il est possible de déterminer l'indice réfractif $n(\omega)$ des composés semi-conducteurs en utilisant la portion réelle de diélectrique [32] :

$$n = \sqrt{\varepsilon_1} \quad (\text{IV.8})$$

La figure IV.12 montre la répartition spectrale de l'indice réfractif pour chacun des composés $\text{Cu}_2\text{BeSnS}_4$, $\text{Cu}_2\text{BeSnSe}_4$ et $\text{Cu}_2\text{BeSnTe}_4$. Les calculs ont été réalisés avec l'approche TB-mBJ jusqu'à 12 eV.

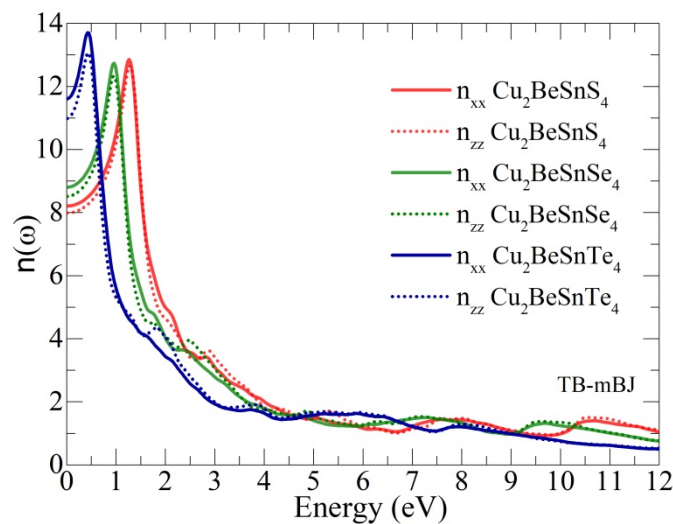


Figure IV.12. Indice réfractif $n(\omega)$ calculé de $\text{Cu}_2\text{BeSnS}_4$, $\text{Cu}_2\text{BeSnSe}_4$ et $\text{Cu}_2\text{BeSnTe}_4$ à l'aide de l'approximation TB-mBJ.

Le tableau IV.3 présente l'indice de réfraction statique pour la faible fréquence, désigné comme $n(0)$, pour chacun des trois matériaux quaternaire, Cu_2BeSnS_4 , $Cu_2BeSnSe_4$ et $Cu_2BeSnTe_4$. L'indice de réfraction statique pour la basse fréquence, désigné comme $n(0)$, a des valeurs de 8.20, 8.80 et 11.60 dans la direction ordinaire ($E \perp C$), et des valeurs de 7.98, 8.51, et 10.98 dans l'exceptionnelle ($E // C$).

Les courbes dans la figure IV.12 représentent les valeurs les plus élevées observées pour les trois composés quaternaires différents Cu_2BeSnS_4 , $Cu_2BeSnSe_4$ et $Cu_2BeSnTe_4$. Ces valeurs sont respectivement de 0.42 eV, 0.96 eV et 1.26 eV lorsque l'on considère la direction de $n(\omega)$ ($E // C$). À l'inverse, lorsque l'on considère la direction de $n(\omega)$ ($E \perp C$), les valeurs sont 0.45 eV, 0.96 eV et 1.29 eV. En outre, dans les deux scénarios, les vecteurs $n(\omega)_{\perp}$ et $n(\omega)_{//}$ montrent une isotropie limitée de 0 à 12 eV. En outre, le $n(\omega)$ ému une maximale dans la région proche de l'ultraviolet (UV-A) du spectre lumineux.

Tableau IV.3. Paramètres calculés des valeurs optiques statiques, y compris la diélectrique statique $\epsilon_1(0)$, l'indice réfractif statique $n(0)$, et l'index réfléchissant $R(0)$.

		$\epsilon_1(0)$	$n(0)$	$R(0)$
Cu_2BeSnS_4	E_{xx}	67.32	8.20	0.61
	E_{zz}	63.75	7.98	0.60
$Cu_2BeSnSe_4$	E_{xx}	77.43	8.80	0.63
	E_{zz}	72.52	8.51	0.62
$Cu_2BeSnTe_4$	E_{xx}	134.48	11.60	0.70
	E_{zz}	120.46	10.98	0.69

IV.6.4. Coefficient de réflectivité

Dans les calculs optiques linéaires, la réflectivité de la lumière $R(\omega)$ est considérée comme l'un des paramètres les plus critiques pour de nombreuses applications et dispositifs, y compris les cellules solaires. Le concept de réflectivité lumineuse concerne la capacité d'une substance à obscurcir la lumière incidente. La réflectivité est souvent désignée comme un pourcentage ou une valeur sans dimension allant de 0 à 1, avec 0 indiquant l'absorption totale de la lumière incidente et 1 indiquant une réflexion parfaite. L'équation (IV.9) fournit

l'expression pour la réflectivité, qui dépend des deux composantes de l'indice réfractif complexe $n(\omega)$ et $k(\omega)$ [32] :

$$R(\omega) = \left| \frac{(n(\omega)-1)^2 + k(\omega)^2}{(n(\omega)+1)^2 + k(\omega)^2} \right| \quad (\text{IV.9})$$

Les spectres de réflectivité des trois matériaux quaternaires sont présentés dans la figure IV.13, $\text{Cu}_2\text{BeSnS}_4$, $\text{Cu}_2\text{BeSnSe}_4$ et $\text{Cu}_2\text{BeSnTe}_4$, qui ont été obtenus à diverses énergies photoniques grâce à l'utilisation de la fonction TB-mBJ.

La réflectivité de fréquence zéro $R(\omega)$ de tous les trois composés quaternaire étudiés est présentée dans le tableau IV.3. Les limites de réflectivité de fréquence zéro pour $\text{Cu}_2\text{BeSnS}_4$, $\text{Cu}_2\text{BeSnSe}_4$ et $\text{Cu}_2\text{BeSnTe}_4$, respectivement, sont également énumérées. Selon nos recherches, l'ordre d'apparition dans la direction ordinaire ($E \perp C$) de ces trois composés est le suivant : valeurs de réflectivité de 61%, 63%, et 70%; dans la direction extraordinaire ($E // C$), ces composés présentent des valeurs réflectives de 60%, 63% et 69%, respectivement. Les valeurs de réflectivité les plus élevées pour les trois composés sont indiquées par les pics éminents de réflectivité en fonction de l'énergie dans la figure IV.13. Ces pics se produisent à 1.5 eV, 1.17 eV et 0.63 eV respectivement.

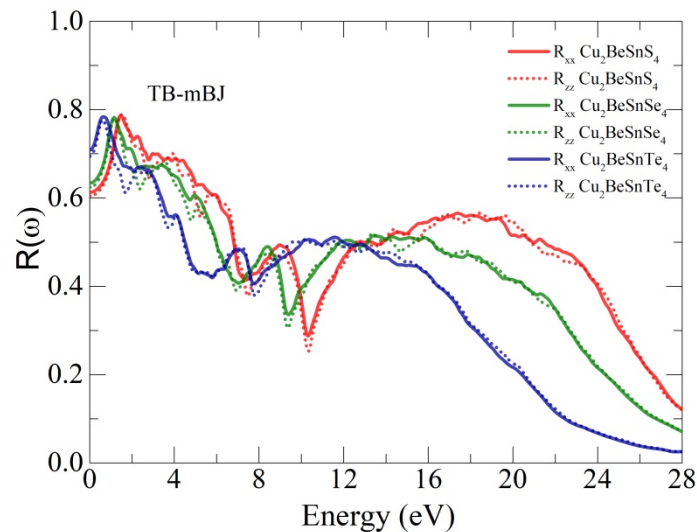


Figure IV.13. Réflectivité calculée $R(\omega)$ de $\text{Cu}_2\text{BeSnS}_4$, $\text{Cu}_2\text{BeSnSe}_4$, et $\text{Cu}_2\text{BeSnTe}_4$ à l'aide de l'approximation TB-mBJ.

IV.7. Cellules solaires chalcogènes

La conception d'une cellule solaire requiert une compréhension préalable des ordres de grandeur des caractéristiques électriques et optiques des diverses couches constitutives, dans le but d'optimiser ses performances, notamment en termes de rendement énergétique. Dans le secteur du photovoltaïque, la simulation a été largement utilisée pour déterminer les paramètres essentiels permettant le bon fonctionnement des cellules solaires, pour minimiser les pertes et pour optimiser les paramètres physiques et géométriques des cellules en vue d'obtenir un rendement optimal. La complexité principale réside dans la diversité des paramètres qui influent sur la performance. Cette deuxième partie implique l'utilisation du logiciel de simulation wxAMPS-1D pour modéliser une cellule solaire à film mince composée de $ZnO/CdS/Cu_2BeSnS_4$. Compte tenu que la structure photovoltaïque simulée est un système multicouche, il est essentiel de réaliser une analyse de chaque couche et d'examiner l'impact des variations des paramètres optiques et électriques sur la cellule. Ensuite, ces résultats doivent être comparés à ceux d'autres simulations de cellules solaires à couche mince utilisant des matériaux chalcogénures.

IV.7.1. Structure de la cellule solaire

En général, une cellule solaire est constituée de plusieurs couches de matériaux semi-conducteurs qui travaillent ensemble pour convertir la lumière en électricité. Par exemple, la structure de la cellule solaire CIGS ($Cu(In,Ga)Se_2$), connue pour son efficacité élevée, est un dispositif à hétérojonction composé de six couches, chacune ayant des fonctions distinctes [49-51]. La figure IV.14 présente un schéma de la structure typique de ce dispositif. Une structure de dispositif similaire, bien que utilisant un matériau différent pour la couche absorbante, est appliquée aux cellules solaires fabriquées avec d'autres matériaux à base de cuivre tels que le Cu_2BeSnS_4 et le $Cu_2BeSnSe_4$. Ces matériaux alternatifs permettent de diversifier les options de fabrication et d'optimiser les performances des cellules solaires en adaptant les propriétés optiques et électriques de la couche absorbante.

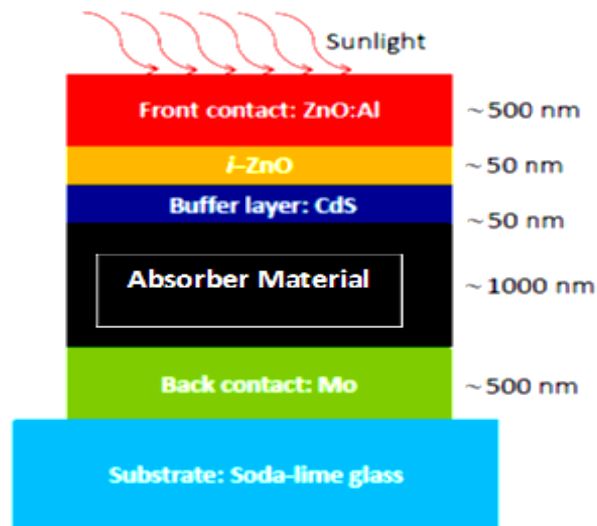


Figure IV.14. Diagramme de la structure de la cellule solaire composée de ZnO:Al, ZnO, CdS, matériau absorbant et Mo (oxyde métallique).

IV.7.2. Simulation numérique de la cellule solaire

La modélisation est devenue indispensable pour les études portant sur les cellules solaires. Les logiciels sont utilisés pour analyser et interpréter les résultats, ce qui contribue à l'optimisation de la structure et des composants des cellules afin d'améliorer leurs performances. Parmi les différentes options à notre disposition, notre choix s'est porté sur l'AMPS-1D (Analysis for Microelectronic and Photonic Structures - One Dimension), qui est principalement utilisé dans le domaine des cellules solaires à couches minces inorganiques. Le logiciel a été élaboré par le professeur Stephen Fonash et son équipe d'étudiants, parmi lesquels John Arch, Joe Cuiffi, Jingya Hou, William Howland, Peter, ainsi que des chercheurs invités comme McElheny, Anthony Moquin, Michael Rogosky, Francisco Rubinelli, ThiTran et Hong Zhu, à l'Université d'État de Pennsylvanie, avec le soutien de l'Institut de Recherche sur l'Énergie Électrique (EPRI)[52].

Le wxAMPS, illustrée sur la Figure IV.15, est composée de trois boîtes de dialogue distinctes. Chacune des options permet de définir les paramètres requis avant d'initier la simulation à l'aide de wxAMPS. Ces trois fenêtres de dialogue sont conçues pour :

1. Déterminer les paramètres environnementaux,
2. Spécifier les caractéristiques des matériaux de chaque strate,
3. Configurer le modèle en spécifiant le type de modèle, Il faut un maillage précis pour les calculs numériques, ainsi que des tensions de polarisation spécifiques pour obtenir les résultats des courbes J-V et QE [53].

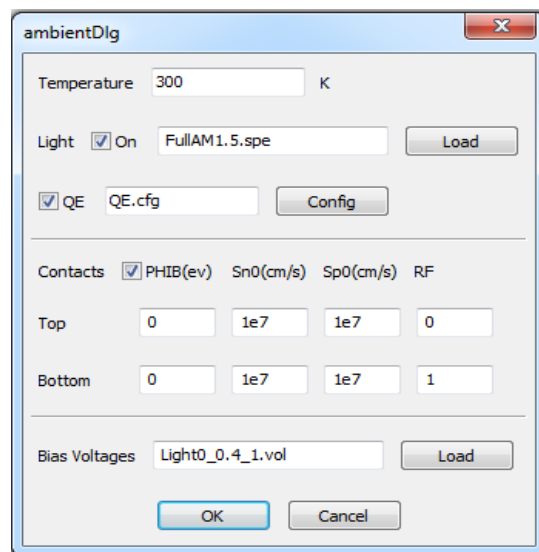
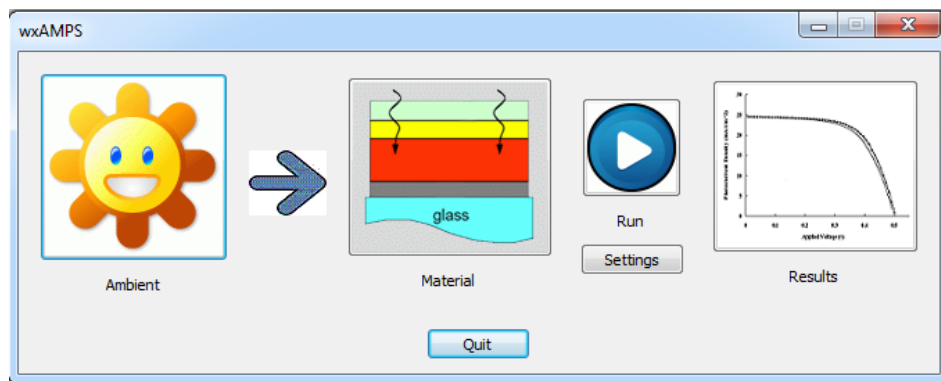


Figure IV.15. Interface principale wxAMPS.

L'interface de visualisation des conditions environnementales est intégrée dans le logiciel wxAMPS-1D, comme illustré dans la capture d'écran (ambientDlg). Pour tester l'effet de la température et/ou de la lumière sur le rendement de la cellule solaire. La capture d'écran (MaterialDlg) expose l'interface détaillant les propriétés physiques de chaque couche, incluant les paramètres électriques tels que le gap de la bande interdite, le dopage. Le logiciel wxAMPS-1D se distingue par sa capacité fondamentale à résoudre de manière numérique l'équation de Poisson et les équations de continuité, tout en tenant compte des conditions aux limites [54].

$$\frac{d}{dx} \left(-\varepsilon(x) \frac{d\Psi}{dx} \right) = q^* [p(x) - n(x) + N_D^+(x) - N_A^-(x) + p_i(x) - n_i(x)] \quad (\text{IV.10})$$

L'équation (IV.10) correspond à la forme unidimensionnelle de l'équation de Poisson utilisée dans le logiciel wxAMPS-1D.

Où ' ψ ' désigne le potentiel électrostatique, ' n ' représente la concentration d'électrons libres, ' p ' la concentration de trous libres, ' n_i ' les électrons capturés, ' p_i ' les trous capturés, ' N_D^+ ' la concentration des donneurs ionisés, ' N_A^- ' la concentration des accepteurs ionisés, ' ϵ ' symbolise la permittivité et ' q ' la charge élémentaire de l'électron.

$$n = N_C F_{1/2} \exp\left(\frac{E_F - E_c}{kT}\right) \quad (IV.11)$$

$$p = N_V F_{1/2} \exp\left(\frac{E_V - E_F}{kT}\right) \quad (IV.12)$$

Les équations (IV.11) et (IV.12) décrivent respectivement la concentration des électrons libres et celle des trous libres à l'équilibre thermodynamique, sous tension, sous illumination ou sous ces deux conditions. Dans ces équations, N_C et N_V représentent les densités effectives d'états de la bande de conduction et de la bande de valence, et sont définis par les équations suivantes :

$$N_C = 2 \left(\frac{2\pi m_n^* kT}{h^2} \right)^{3/2} \quad (IV.13)$$

$$N_V = 2 \left(\frac{2\pi m_p^* kT}{h^2} \right)^{3/2} \quad (IV.14)$$

La masse effective des électrons est désignée par m_n^* , celle des trous par m_p^* , k représente la constante de Boltzmann et ' h ' désigne la constante de Planck.

$$J_n(x) = q\mu_n n \left(\frac{dE f_n}{dx} \right) \quad (IV.15)$$

$$J_p(x) = q\mu_p p \left(\frac{dE f_p}{dx} \right) \quad (IV.16)$$

Les équations (IV.15) et (IV.16) correspondent respectivement à l'équation de la densité de courant des électrons et à celle des trous, où μ_n désigne la mobilité des électrons et μ_p celle des trous.

IV.7.3. Optimisation de la structure de la cellule solaire

Les simulations effectuées avec wxAMPS pour la cellule solaire ZnO/CdS/ Cu_2BeSnS_4 intègrent des recherches expérimentales et théoriques antérieures sur les matériaux absorbants, ainsi que sur les dispositifs à base de CdS et de ZnO [55-57].

Tableau IV.4. Paramètres du matériau absorbant de la cellule solaire utilisés pour les simulations [58].

Code		ZnO	CdS	Cu_2BeSnS_4
Epaisseur, [μm]		0.08	0.05	2.5
ϵ	Constante diélectrique relative	9	10	65
E_g (eV)	Largeur de la bande interdite	2.4	3.16	1.16
χ_e (eV)	Affinité électronique	4.4	4.2	4.21
N_c (cm^{-3})	Densité effective d'état de la bande de conduction	2.22×10^{18}	2.22×10^{18}	2.2×10^{18}
N_v (cm^{-3})	Densité effective d'état de la bande de valence	1.78×10^{18}	1.78×10^{18}	1.8×10^{19}
μ_n ($\frac{cm^2}{V.s}$)	Mobilité des électrons	100	100	100
μ_p ($\frac{cm^2}{V.s}$)	Mobilité des trous	25	25	20
N_d	Concentration des donneurs	10^{18}	10^{18}	0
N_a	Concentration des accepteurs	0	0	1×10^{16}

IV.7.4. Résultats de simulation numérique avec wxAMPS-1D

Dans notre analyse, nous avons utilisé le wxAMPS-1D pour étudier notre structure (ZnO/CdS/ Cu_2BeSnS_4) en se référant aux paramètres physiques répertoriés dans le tableau (IV.4). Pour des résultats de simulation précis, nous avons optimisé les propriétés des matériaux (épaisseur, mobilité et durée de vie des porteurs de charge, vitesse de recombinaison à l'interface, décalage de bande aux interfaces) pour mieux comprendre les performances du dispositif.

En utilisant les valeurs optimales d'épaisseur de la structure (ZnO/CdS/ Cu_2BeSnS_4) et en analysant l'effet de la performance de la cellule en fonction de la concentration de dopage de Cu_2BeSnS_4 dans la plage de (10^{15} - 10^{20} cm^{-3}), nous avons lancé la simulation. Après avoir

choisi la concentration de dopage optimale pour ces cellules (10^{20} cm^{-3}) obtenue à partir de la simulation, les paramètres PV obtenus sont présentés dans le tableau IV.5.

Tableau IV.5. Paramètres électriques obtenus de la cellule solaire à films minces optimisées.

	Épaisseur (μm)			V_{co} (V)	J_{cc} (mA/cm ²)	FF%	$\eta\%$
	ZnO	CdS	Cu_2BeSnS_4				
ZnO/CdS/ Cu_2BeSnS_4	0.01	0.01	3	0.61	23.30	70.71	10.12
ZnO/CdS/CIGS							23.30 [59]
ZnO/CdS/CZTSSe							13.00 [59]

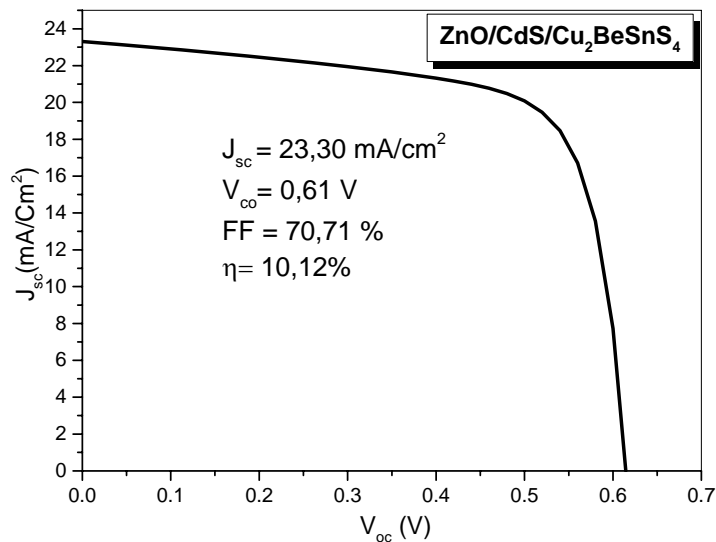


Figure IV.16. Courbe courant-tension (J-V) d'une cellule solaire à base de Cu_2BeSnS_4 .

Nous avons réalisé une simulation pour une cellule solaire à films minces utilisant Cu_2BeSnS_4 comme matériau de base, en exploitant le logiciel wxAMPS-1D. L'efficacité de cette cellule solaire a été améliorée en ajustant l'épaisseur ainsi que les niveaux de dopage dans les différentes couches comme les couches TCO, tampons et absorbantes. En outre, les performances maximales obtenues sont d'environ 10.12 % pour cette cellule solaire spécifique.

IV.8. Conclusion

Les propriétés structurales, électroniques et optiques des composés de chalcogénure à base de cuivre, à savoir Cu_2BeSnS_4 , $Cu_2BeSnSe_4$ et $Cu_2BeSnTe_4$, ont été évaluées dans le cadre de cette recherche. Dans le contexte de la structure de phase tétragonale, ces propriétés ont été estimées à l'aide de calculs ab initio utilisant la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW, Full Potential - Linearized Augmented Plane Wave) basée sur la théorie fonctionnelle de la densité (DFT), avec l'approximation de densité locale (LDA) et le potentiel d'échange modifié de Becke-Johnson (mBJ).

L'étude montre que les composés Cu_2BeSnS_4 et $Cu_2BeSnSe_4$ sont des semi-conducteurs avec des bandes interdites directes (gap direct) au point Γ , mais $Cu_2BeSnTe_4$ a une bande interdite indirecte (gap indirect) (de Γ à X). La bande interdite directe (gap direct) Cu_2BeSnS_4 de 1.16 eV est considérée comme une énergie de gap optimale pour la conversion photovoltaïque. En outre, sur la base des résultats, il a été noté que les trois composés présentent des caractéristiques électroniques identiques, caractérisées par leur nature semi-conductrice avec des énergies de gap variables, et ont été considérés comme possédant des énergies de cohésion favorables.

Une analyse exhaustive a été réalisée pour calculer et examiner en profondeur les caractéristiques optiques linéaires des deux directions de polarisation ($E \perp C$ et $E // C$). Les résultats démontrent que les trois composés présentent des propriétés optiques favorables. Notamment, le composé Cu_2BeSnS_4 présente une absorption significativement plus élevée par rapport aux autres. De plus, nos résultats confirment que les composés examinés peuvent fonctionner efficacement comme des absorbants exceptionnels, augmentant ainsi l'efficacité globale des cellules solaires.

Grâce à nos conclusions concernant la réflectivité estimée, les énergies de gap, le coefficient d'absorption et d'autres propriétés, nous pouvons conclure, en nous référant aux critères de choix des matériaux photovoltaïques, que nos composés étudiés sont pertinents pour l'utilisation dans les applications PV.

Un système de calcul a été utilisé pour analyser différents paramètres, tels que l'épaisseur de chaque couche dans une cellule, afin d'évaluer leur impact sur les caractéristiques du système. Cela nous a permis de voir comment ces paramètres affectent les propriétés électriques des structures. La combinaison $ZnO/CdS/Cu_2BeSnS_4$ est un matériau composite couramment utilisé en photovoltaïque. Nous déterminerons ensuite les épaisseurs optimales de chaque

couche, permettant d'atteindre les meilleures performances pour maximiser l'efficacité des cellules solaires.

IV.9. Références bibliographiques du chapitre 4

- [1] Baranov, A. V., Stolyarova, T. A., Brichkina, E. A., & Osadchii, E. G. (2019). Standard Enthalpy of the Formation of Selenium Stannite $Cu_2FeSnSe_4$. *Geochemistry International*, 57(10), 1120–1123.
- [2] Wang, Y. P., Levcenco, S., Dumcenco, D. O., Huang, Y. S., Ho, C. H., & Tiong, K. K. (2012). Composition Dependent Band Gaps of Single Crystal $Cu_2ZnSn(SxSe_{1-x})_4$ Solid Solutions. *Solid State Phenomena*, 194, 139–143
- [3] Nakazawa, K. I. (1988). Electrical and Optical Properties of Stannite-Type Quaternary Semi-conductor Thin Films. *Japanese Journal of Applied Physics*, 27(11R), 2094.
- [4] Tajima, S., Umehara, M., Hasegawa, M., Mise, T., & Itoh, T. (2016). Cu_2ZnSnS_4 photovoltaic cell with improved efficiency fabricated by high-temperature annealing after CdS buffer-layer deposition. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 25(1), 14–22. Portico.
- [5] Yao, L., Ao, J., Jeng, M.-J., Bi, J., Gao, S., Sun, G., He, Q., Zhou, Z., Sun, Y., & Chang, L. B. (2017). A CZTSe solar cell with 8.2% power conversion efficiency fabricated using electrodeposited Cu/Sn/Zn precursor and a three-step selenization process at low Se pressure. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 159, 318–324.
- [6] Haass, S. G., Diethelm, M., Werner, M., Bissig, B., Romanyuk, Y. E., & Tiwari, A. N. (2015). 11.2% Efficient Solution Processed Kesterite Solar Cell with a Low Voltage Deficit. *Advanced Energy Materials*, 5(18). Portico.
- [7] Bag, S., Gunawan, O., Gokmen, T., Zhu, Y., & Mitzi, D. B. (2012). Hydrazine-Processed Ge-Substituted CZTSe Solar Cells. *Chemistry of Materials*, 24(23), 4588–4593.
- [8] Jiang, F., Ikeda, S., Harada, T., & Matsumura, M. (2013). Pure Sulfide Cu_2ZnSnS_4 Thin Film Solar Cells Fabricated by Preheating an Electrodeposited Metallic Stack. *Advanced Energy Materials*, 4(7).Portico.
- [9] Todorov, T. K., Tang, J., Bag, S., Gunawan, O., Gokmen, T., Zhu, Y., & Mitzi, D. B. (2012). Beyond 11% Efficiency: Characteristics of State of the Art $Cu_2ZnSn(S,Se)_4$ Solar Cells. *Advanced Energy Materials*, 3(1), 34–38.Portico.
- [10] Green, M. A., Dunlop, E. D., Siefert, G., Yoshita, M., Kopidakis, N., Bothe, K., & Hao, X. (2022). Solar cell efficiency tables (Version 61). *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 31(1), 3–16. Portico.
- [11] Shi, W., Khabibullin, A. R., & Woods, L. M. (2020). Exploring Phase Stability and Properties of I-II₂-III-VI₄ Quaternary Chalcogenides. *Advanced Theory and Simulations*, 3(8).
- [12] Khelfane, A., Ziane, M. I., Tablaoui, M., Hecini, M., Ouadjaout, D., & Derbal, M. (2023). Composition dependence of the optical band gap and the secondary phases via zinc content in CZTS material. *Inorganic Chemistry Communications*, 151, 110639.
- [13] Chen, R., & Persson, C. (2017). Electronic and optical properties of $Cu_2XS_nS_4$ ($X = Be, Mg, Ca, Mn, Fe, \text{ and } Ni$) and the impact of native defect pairs. *Journal of Applied Physics*, 121(20).

- [14] Sun, K., Liu, F., & Hao, X. (2022). Kesterite $Cu_2ZnSnS_{4-x}Se_x$ Thin Film Solar Cells. *Thin Films Photovoltaics*.
- [15] Patskhverova, L. S. (1969). Nature of the Δ phase in the copper-beryllium system. *Soviet Physics Journal*, 12(5), 646–647.
- [16] Ito, K. (Ed.). (2014). *Copper Zinc Tin Sulfide Based Thin Film Solar Cells*.
- [17] Bourdais, S., Choné, C., Delatouche, B., Jacob, A., Larramona, G., Moisan, C., Lafond, A., Donatini, F., Rey, G., Siebentritt, S., Walsh, A., & Denler, G. (2016). Is the Cu/Zn Disorder the Main Culprit for the Voltage Deficit in Kesterite Solar Cells? *Advanced Energy Materials*, 6(12). Portico.
- [18] Bairwa, J. K., Rani, M., Kamlesh, P. K., Singh, R., Rani, U., Al-Qaisi, S., Kumar, T., Kumari, S., & Verma, A. S. (2023). Modeling and simulation of multifaceted properties of X_2NaIO_6 ($X=Ca$ and Sr) double perovskite oxides for advanced technological applications. *Journal of Molecular Modeling*, 29 (12).
- [19] Rani, U., Kamlesh, P. K., Joshi, T. K., Singh, R., Al-Qaisi, S., Gupta, R., Kumar, T., & Verma, A. S. (2023). Electronic structure, theoretical power conversion efficiency, and thermoelectric properties of bismuth-based alkaline earth antiperovskites. *Journal of Molecular Modeling*, 29 (10).
- [20] Rani, U., Kamlesh, P. K., Singh, R., Kumar, T., Gupta, R., Al-Qaisi, S., Kaur, K., & Verma, A. S. (2023). Exploring properties of organometallic double perovskite $(CH_3NH_3)_2AgInCl_6$: A novel material for energy conversion devices. *Modern Physics Letters B*, 38(18).
- [21] Rani, U., Kamlesh, P. K., Joshi, T. K., Sharma, S., Gupta, R., Al-Qaisi, S., & Verma, A. S. (2023). Alkaline earth based antiperovskite $AsPX_3$ ($X = Mg, Ca,$ and Sr) materials for energy conversion efficient and thermoelectric applications. *PhysicaScripta*, 98 (7), 075902.
- [22] Madsen, G. K. H., Blaha, P., Schwarz, K., Sjöstedt, E., & Nordström, L. (2001). Efficient linearization of the augmented plane-wave method. *Physical Review B*, 64(19).
- [23] Schwarz, K., Blaha, P., & Madsen, G. K. H. (2002). Electronic structure calculations of solids using the WIEN2k package for material sciences. *Computer Physics Communications*, 147(1–2), 71–76.
- [24] Hohenberg, P., & Kohn, W. (1964). Inhomogeneous Electron Gas. *Physical Review*, 136(3B), B864–B871.
- [25] Sham, L. J., & Kohn, W. (1966). One Particle Properties of an Inhomogeneous Interacting Electron Gas. *Physical Review*, 145(2), 561–567.
- [26] Perdew, J. P., & Zunger, A. (1981). Self-interaction correction to density functional approximations for many-electron systems. *Physical Review B*, 23(10), 5048–5079.
- [27] Tran, F., & Blaha, P. (2009). Accurate Band Gaps of Semi-conductors and Insulators with a Semi-local Exchange Correlation Potential. *Physical Review Letters*, 102 (22).
- [28] Ziane, M. I., Bennacer, H., Mostefaoui, M., Tablaoui, M., Hadjab, M., Saim, A., & Bekhedda, K. (2021). Anisotropic optical properties of $Cu_2ZnSn(SxSe_{1-x})_4$ solid solutions: First-principles calculations with TB-mBJ+U. *Optik*, 243, 167490.

- [29] Ziane, M. I., Tablaoui, M., Khelfane, A., Hadjab, M., & Bennacer, H. (2018). Optoelectronic properties of the new quaternary chalcogenides $Zn_2CuInTe_4$ and $Cd_2CuInTe_4$: Ab-initio study. *Optik*, 157, 248–258.
- [30] Sai Gautam, G., Senfle, T. P., & Carter, E. A. (2018). Understanding the Effects of Cd and Ag Doping in Cu_2ZnSnS_4 Solar Cells. *Chemistry of Materials*, 30(14), 4543–4555.
- [31] Schorr, S. (2011). The crystal structure of kesterite type compounds: A neutron and X-ray diffraction study. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 95(6), 1482–1488.
- [32] Bennacer, H., Boukortt, A., Meskine, S., Hadjab, M., Ziane, M. I., & Zaoui, A. (2018). First principles investigation of optoelectronic properties of $ZnXP_2$ ($X = Si, Ge$) lattice matched with silicon for tandem solar cells applications using the mBJ exchange potential. *Optik*, 159, 229–244.
- [33] Murnaghan, F. D. (1944). The Compressibility of Media under Extreme Pressures. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 30(9), 244–247.
- [34] Zhu, H., Liu, Y., Li, D., & Kang, K. (2023). Structural, electronic, and optical properties of Cu_2XSnS_4 ($X = Be, Mg, Ca, Cd, Hg$) semi-conductors: first-principles calculations. *Applied Physics A*, 129(8).
- [35] Matsushita, H., Ichikawa, T., & Katsui, A. (2005). Structural, thermodynamical and optical properties of $Cu_2-II-IV-VI_4$ quaternary compounds. *Journal of Materials Science*, 40(8), 2003–2005.
- [36] Gupta, G. K., Chaurasiya, R., & Dixit, A. (2019). Theoretical studies on structural, electronic and optical properties of kesterite and stannite $Cu_2ZnGe(S/Se)_4$ solar cell absorbers. *Computational Condensed Matter*, 19, e00334.
- [37] Rakshit, M., Chowdhury, S., Majumdar, A., Banerjee, D., Jana, D. (2023). A first principles study of ternary metal chalcogenides Ba_2MnX_3 $X = (Te, Se, S)$ for efficient thermoelectric applications empowered by machine learning interatomic potential. *Computational Materials Science*, 230, 112526.
- [38] Adachi, S. (2015). Earth Abundant Materials for Solar Cells. $Cu_2-II-IV-VI_4$ Semi-conductors, 2015 John Wiley & Sons, Ltd.
- [39] Singh, J. Optical Properties of Materials and Their Applications, second ed. 2020 John Wiley & Sons Ltd. DOI :10.1002/9781119506003.
- [40] Fox, M. (2002). Optical properties of solids, Second Edition.
- [41] Adachi, S. (2009). Properties of Semi-conductor Alloys.
- [42] Bennacer, H., Berrah, S., Boukortt, A., & Ziane, M. I. (2015). Electronic and optical properties of $GaInX_2$ ($X = As, P$) from first principles study. *Indian Journal of Pure & Applied Physics*. Vol 53, No 3, pp. 181-189.
- [43] Ketfi, M. E., Bennacer, H., Saad-Essaoud, S., Ziane, M. I., & Boukortt, A. (2022). Computational evaluation of optoelectronic, thermodynamic and electron transport properties of $CuYZ_2$ ($Z = S, Se$ and Te) chalcogenides semi-conductors. *Materials Chemistry and Physics*, 277, 125553.
- [44] Bass, M., Li, G., Stryland, E. V. (2010). handbook of optics, Volume IV, Optical Properties of Materials, Nonlinear Optics, Quantum Optics, third edition, McGraw-Hill Companies, Inc.

- [45] Ziane, M. I., Bensaad, Z., Ouahrani, T., & Bennacer, H. (2015). First principles study of structural, electronic and optical properties of indium gallium nitride arsenide lattice matched to gallium arsenide. *Materials Science in Semi-conductor Processing*, 30, 181–196.
- [46] Ambrosch-Draxl, C., & Sofo, J. O. (2006). Linear optical properties of solids within the full-potential linearized augmented plane wave method. *Computer Physics Communications*, 175(1), 1–14.
- [47] Gajdoš, M., Hummer, K., Kresse, G., Furthmüller, J., & Bechstedt, F. (2006). Linear optical properties in the projector-augmented wave methodology. *Physical Review B*, 73(4).
- [48] Lucarini, V., Saarinen, J. J., Peiponen, K. E., Vartiainen, E. M. (2005). *Kramers-Kronig Relations in Optical Materials Research*, Springer Science & Business Media, Berlin, 2005.
- [49] Khandy, S. A., & Gupta, D. C. (2016). Structural, elastic and thermo-electronic properties of paramagnetic perovskite PbTaO_3 *RSC Advances*, 6(53), 48009-48015.
- [50] Fernandes, P. A., Salomé, P. M. P., & Cunha, A. F. da. (2010). A study of ternary Cu_2SnS_3 and Cu_3SnS_4 thin films prepared by sulfurizing stacked metal precursors. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 43(21), 215403.
- [51] Berg, D. M., Djemour, R., Gütay, L., Siebentritt, S., Dale, P. J., Fontane, X., Izquierdo-Roca, V., & Pérez-Rodríguez, A. (2012). Raman analysis of monoclinic Cu_2SnS_3 thin films. *Applied Physics Letters*, 100(19)
- [52] Amanathan, K., Contreras, M. A., Perkins, C. L., Asher, S., Hasoon, F. S., Keane, J., Young, D., Romero, M., Metzger, W., Noufi, R., Ward, J., & Duda, A. (2003). Properties of 19.2% efficiency $\text{ZnO/CdS/CuInGaSe}_2$ thin film solar cells. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 11(4), 225.230. Portico.
- [53] Kumar Singh, R., Kumar Chouksey, V., Rani, M., & Rani, Y. (2020). Correlation between suicide and organ weight. *IP International Journal of Forensic Medicine and Toxicological Sciences*, 5(3), 99.102.
- [54] Session 65 – Endometrium. (2005). *Human Reproduction*, 20(suppl_1), i95–i97.
- [55] UlHaq, B., AlFaify, S., Jbara, A. S., Ahmed, R., Butt, F. K., Laref, A., Chaudhry, A. R., & Shah, Z. A. (2020). Optoelectronic properties of three PbSe polymorphs. *Ceramics International*, 46(14), 22181. 22188.
- [56] Jbara, Ahmed S., Othaman, Z., Aliabad, H. A. R., & Saeed, M. A. (2017). Electronic and Optical Properties of γ - and Alumina by First Principle Calculations. *Advanced Science, Engineering and Medicine*, 9(4), 287–293.
- [57] Jbara, A. S., Munir, J., U Haq, B., & Saeed, M. A. (2020). Density functional theory study of mixed halide influence on structures and optoelectronic attributes of $\text{CsPb}(\text{I}/\text{Br})_3$. *Applied Optics*, 59(12), 3751.
- [58] Gupta, G. K., & Dixit, A. (2020). Simulation studies on photovoltaic response of ultrathin $\text{CuSb}(\text{S}/\text{Se})_2$ ternary compound semi-conductors absorber-based single junction solar cells. *International Journal of Energy Research*, 44(5), 3724–3736. Portico.
- [59] (2008). National Renewable Energy Laboratory (NREL) 2007 Research Review. Office of Scientific and Technical Information (OSTI).

Conclusion et perspectives

Aujourd'hui, les composites chalcogènes sont largement utilisés dans divers secteurs, notamment l'électronique, l'optique, la catalyse et la science des matériaux. Leur utilisation est motivée par une gamme étendue de propriétés fascinantes, parmi les quelles leur conductivité électrique, leur sensibilité à la lumière et leur aptitude à être modifiés chimiquement occupent une place prépondérante. Parmi les exemples les plus emblématiques, on retrouve les semi-conducteurs. Dans le domaine des applications photovoltaïques, les matériaux composés à base de chalcogènes comme les éléments chimiques soufre (S), sélénium (Se) et tellure (Te), se présentant sous diverses formes, ont été largement utilisés.

Lors de cette thèse, on a employé une méthode de calcul quantique afin d'analyser les différentes propriétés, structurales, électroniques et optiques des composés chalcogènes. Les composés quaternaires chalcogènes de type $\text{Cu}_2\text{BeSnX}_4$ ($X=\text{S}$, Se et Te), étudiés dans ce travail, jouent également un rôle crucial en tant que matériaux premier choix pour la production et la réalisation de nombreux appareils électroniques et optoélectroniques.

Dans cette étude, nous avons pu apporter des clarifications et des éclaircissements sur les calculs quantiques en DFT (théorie de la fonctionnelle de la densité), en appliquant la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) intégrée dans le logiciel de calcul WIEN2k, à l'aide d'approximations telles que LDA, TB-mBJ de Tran et Blaha. Ainsi, les simulations ab-initio étaient susceptibles de compléter, voire de remplacer les données expérimentales.

Ce travail a porté sur l'analyse des propriétés structurales et optoélectroniques des composés quaternaires constitués d'éléments chalcogénures, représentés par $\text{Cu}_2\text{BeSnX}_4$ (où X représente S, Se ou Te), ces composés n'ont pas encore fait l'objet d'études expérimentales. Nous examinerons ces composés quaternaires qui contiennent Be dans la phase de Kesterite tétragonale, qui est classée sous le groupe spatial I-4. La structure du groupe spatial I-4 Kesterite du matériau $\text{Cu}_2\text{BeSnS}_4$ présente une stabilité thermodynamique supérieure à celle de la phase Stannite I-42m.

L'étude des propriétés structurales de nos composés, montre une relaxation structurelle. Les structures sont excessivement similaires à celles de la cellule idéale double zinc-blende, qui peut être distinguée par un paramètre structurel interne de 0.25 et un rapport de $c/a=2$. Les résultats sont mis en comparaison avec d'autres données théoriques. La fiabilité de notre calcul est validée par la correspondance entre nos résultats et les résultats théoriques. Les résultats obtenus confirment que ces composés sont thermodynamiquement stables.

Les calculs effectués nous permettent de confirmer que les propriétés structurales de ces semi-conducteurs sont conformes aux valeurs expérimentales et à d'autres calculs théoriques.

La méthode FP-LAPW donne une image exceptionnelle de la structure de bande de ces semi-conducteurs en raison de leurs propriétés électroniques. On a calculé les structures de bande d'énergie des $\text{Cu}_2\text{BeSnX}_4$ ($X=\text{S}, \text{Se}$ et Te) en se basant sur l'approximation TB-mBJ. La viabilité des substances quaternaires à base de chalcogénures dans les applications optoélectroniques nécessite d'autres propriétés électroniques, telle que la densité des états totale ou partielle (TDOS/PDOS). La dispersion de bande de tous les composés de bande est améliorée, ce qui indique une éventuelle diminution des masses effectives d'électrons dans la bande de conduction et des trous dans la zone de valence, respectivement.

L'énergie de gap pour nos composés $\text{Cu}_2\text{BeSnS}_4$, $\text{Cu}_2\text{BeSnSe}_4$ et $\text{Cu}_2\text{BeSnTe}_4$, sont d'environ 1.2 eV, 0.87 eV et 0.25 eV respectivement. À l'exception du composé $\text{Cu}_2\text{BeSnS}_4$, il n'existe pas de données sur les énergies de gap pour les deux autres composés dans la littérature. Au moment de comparer la valeur calculée de l'énergie de gap pour le matériau $\text{Cu}_2\text{BeSnS}_4$ avec les données de la littérature existante, nous avons observé un niveau satisfaisant de concordance.

La bande interdite directe (gap direct) de $\text{Cu}_2\text{BeSnS}_4$, qui est de 1.16 eV, est considérée comme une énergie de gap optimale pour la conversion photovoltaïque. En outre, sur la base des résultats, il a été noté que les trois composés présentent des caractéristiques électroniques identiques, caractérisées par leur nature semi-conductrice avec des énergies de gap variables, et ont été considérés comme possédant des énergies de cohésion favorables. Nos résultats montrent que les composés $\text{Cu}_2\text{BeSnS}_4$ et $\text{Cu}_2\text{BeSnSe}_4$ sont des semi-conducteurs avec des bandes interdites directes (gap direct) au point Γ , mais $\text{Cu}_2\text{BeSnTe}_4$ a une bande interdite indirecte (gap indirect) (de Γ à X).

Concernant les propriétés optiques. La fabrication de semi-conducteurs et les techniques associées ont entraîné une demande croissante de méthodes de caractérisation optique pour l'étude des matériaux. Ces méthodes regroupent différentes propriétés optiques qui influent sur l'interaction de la lumière ou du spectre électromagnétique avec ces matériaux. Dans ce travail, nous avons examiné les caractéristiques optiques de $\text{Cu}_2\text{BeSnX}_4$ ($X = \text{S}, \text{Se},$ et Te) en ce qui concerne la fonction diélectrique, le coefficient d'absorption, l'indice de réfraction et la réflectivité. L'analyse se concentre principalement sur deux directions: $E//C$ et $E \perp C$, qui sont respectivement parallèles et perpendiculaires à l'axe cristallographique 'c'.

Les résultats démontrent que les trois composés présentent des propriétés optiques favorables. Notamment, le composé $\text{Cu}_2\text{BeSnS}_4$ présente un coefficient d'absorption significativement plus élevé par rapport aux autres composés. De plus, nos résultats confirment que les composés examinés peuvent fonctionner efficacement comme des absorbants exceptionnels, augmentant ainsi l'efficacité globale des cellules solaires. Selon les résultats obtenus, il est démontré que les deux matériaux, $\text{Cu}_2\text{BeSnS}_4$ et $\text{Cu}_2\text{BeSnSe}_4$, en particulier le $\text{Cu}_2\text{BeSnS}_4$, sont des semi-conducteurs attirants pour des applications photovoltaïques.

Pour garantir une proposition et une conception efficaces de ces cellules photovoltaïques, nous avons optimisé des paramètres essentiels. On a tenté de moduler les résultats obtenus dans la simulation et la conception de cellules solaires basées sur ces matériaux. Sous la lumière AM 1.5G, les performances d'installation de cellule solaire séparée ont été optimisées en utilisant le programme de simulation wxAMPS-1D et comparé en termes de dopage, d'épaisseur des couches diélectriques et d'absorption. La couche de tampon $\text{Cu}_2\text{BeSnS}_4$ a les meilleures caractéristiques de performance ($\eta = 10.12\%$, $\text{FF} = 80.71\%$, $J_{\text{sc}} = 23.3 \text{ mA/cm}^2$ et $V_{\text{oc}} = 0.61\text{V}$).

Comme perspective de ce travail, il serait pertinent d'effectuer des expériences pour évaluer nos composés proposés et ainsi comparer les résultats obtenus. Ce travail met en lumière les propriétés des semi-conducteurs à base de matériaux chalcogènes ($\text{Cu}_2\text{BeSnX}_4$, $X = \text{S, Se, Te}$). Il offre un aperçu succinct de ces matériaux ainsi que des nouvelles approches envisagées pour le développement des technologies photovoltaïques à film mince dans le futur. Enfin, cette étude a pour objectif de promouvoir de nouvelles études sur les chalcogénures en évaluant, classifiant et discutant des possibilités potentielles dans cette classe de semi-conducteurs en plein essor. Cela va permettre de faire progresser les dispositifs optoélectroniques et d'explorer de nouvelles façons de développer les technologies photovoltaïques à film mince, ce qui pourrait révolutionner ce domaine dans le futur.

Publications et conférences

1. Publications :

- [1] **Serai, H.**, Ziane, M. I., Bennacer, H., Hadjab, M., Denawi, A. H., Ouali, M. A., Ladjal, M., & Boukortt, A. (2024). Computational investigation on the structural, electronic and optical characteristics of earth-abundant solar absorbers $\text{Cu}_2\text{BeSnX}_4$ (X= S, Se, Te). *Optik*, 306, 171794.

2. Conférences :

- [1] M. E. Kefi, **H. Serai**, H. Bennacer. Ab-initio study on optical properties of CuBiS_2 -Based solar cells applications. 1^{er} Atelier national sur WIEN2k. Décembre 2019 Mostaganem, Algérie.
- [2] H. Bennacer, M. E. Kefi, **H. Serai**. Ab-initio investigation of optoelectronic properties of BeSiAs_2 - based solar cells application. 1^{er} Atelier National sur WIEN2k. Décembre 2019 Mostaganem, Algérie.