

République Algérienne Démocratique et Populaire

MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA  
RECHERCHE SCIENTIFIQUE  
Université de Tébessa



## THESE

Présenté à la Faculté des Sciences Exactes et Sciences  
de la Nature et de la Vie  
Département des Sciences de la matière

Pour l'obtention du diplôme de

## DOCTORAT

Option: Physique de la matière condensée

Présenté par :

MESBAHI MOUNA

## THEME

ETUDE DES COUCHES ABSORBANTES A BASE DE  
CUIVRE ET DE ZINC DANS LES CELLULES  
PHOTOVOLTAIQUES

Soutenu le: XX / XX / 2018

Devant la commission d'examen

A. BOUMALI	Prof.	Université de Tébessa	Président
M.L. BENKHEDIR	Prof.	Université de Tébessa	Rapporteur
N.BAADJI	M.C.A	Université DE M'SILA	Examineur
F.CHEMAM	Prof.	Université de Tébessa	Examineur
A.BOUGUERRA	M.C.A	Université de Souk Ahras	Examineur

Mémoire effectué

au

*Laboratoire de Physique Appliquée et Théorique LPAT*



## REMERCIEMENT

*Un très grand merci à mon dieu ALLAH qui est toujours présent avec moi dans les moments faciles et difficiles de la vie.*

Mes premiers remerciements vont à monsieur Mohammed Loutfi Benkhedir, professeur à l'Université de Tébessa, qui a été durant ces années bien plus qu'un directeur de thèse. IL a su me guider au début, et me laisser de plus en plus de liberté ensuite, marquant sa présence sur la fin par son intérêt vif et ses remarques toujours pertinentes. Son enthousiasme profond pour la recherche, complété d'une grande connaissance de toutes ses facettes, m'ont permis d'avoir une démarche équilibrée et de ne négliger aucune opportunité.

J'exprime mes sincères remerciements à Monsieur A. Boumali, Professeur à l'Université de Tébessa, d'avoir accepté de présider le Jury de soutenance de cette thèse.

J'exprime ma plus grande gratitude à Monsieur N. Badji , Maître de conférences à l'Université de M'ssila d'avoir accepté d'examiner ce travail, sa présence nous honore.

J'exprime mes sincères remerciements à Monsieur F. Chemam, Professeur à l'Université de Tébessa, d'avoir accepté de d'examiner ce travail.

J'exprime ma plus grande gratitude à Monsieur A. Bouguerra , Maître de conférences à l'Université de Souk Ahras d'avoir accepté d'examiner ce travail, sa présence nous honore.

Je remercie vivement tout les enseignants de l'université de Tébessa et tous les membres du laboratoire de physique appliquée et théorique LPAT.

Je tiens à remercier tout spécialement ma famille surtout mes parents et tous ceux qui m'ont aidé de près ou de loin.

## TABLE DES MATIERE

### INTRODUCTION GENERALE

<b>CHAPITRE I</b> .....	1
<b>SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE SUR LES MATERIAUX CHALCOPYRITE</b>	
<b>I.1 INTRODUCTION</b> .....	2
<b>I.2 LES PROPRIETES DES CZTS</b> .....	2
a. Propriétés cristallographiques.....	2
b. Propriétés optiques.....	4
c. propriétés électriques.....	5
<b>I.3 CELLULES PHOTOVOLTAIQUES A BASE DES COMPOSES Cu<sub>2</sub>-II-IV-S<sub>4</sub></b> .....	7
a. Généralités.....	7
b. différents composés de la cellule .....	8
<b>I.4 AVANTAGES DE CZTS</b> .....	10
<b>I.5 CONCLUSION</b> .....	11
<b>I.6 REFERENCES</b> .....	11-13
<b>CHAPITRE II</b> .....	14
<b>APPROCHE THEORIQUE : MÉTHODOLOGIE</b>	
<b>II.1 INTRODUCTION</b> .....	15
<b>II.2 EXPRESSION DE L'HAMILTONIEN</b> .....	15
<b>II.3 APPROXIMATION DE BORN-OPPENHEIMER</b> .....	17
<b>II.4 PREMIER THEOREME DE HOHENBERG ET KOHN</b> .....	18
<b>II.5 DEUXIÈME THEOREME DE HOHENBERG ET KOHN : PRINCIPE VARIATIONNEL</b> .....	20
<b>II.6 EQUATION DE KOHN ET SHAM</b> .....	20
1. Approximation de la densité locale (local density approximation).....	22

2. Approximation du gradient generalisé G.G.A (Generalized Gradient Approximation).....	23
3. Fonctionnelles hybrides.....	24
<b>II.7 RESOLUTION DES EQUATIONS DE KOHN ET SHAM .....</b>	<b>24</b>
<b>II.8 LE FORMALISME PAW .....</b>	<b>25</b>
<b>II.9 LA MÉTHODE DES ONDES PLANES AUGMENTÉES (FP-LAPW) .....</b>	<b>26</b>
a.méthode des ondes planes augmentées.....	27
b. principe de la méthode LAPW.....	29
c. Roles des énergies de linéarisation(EI).....	30
d. developement en orbitales locales.....	31
d.1 Méthode LAPW+LO.....	31
d.2 Méthode APW+lo.....	31
d.3 Concept de la méthode FP-LAPW.....	32
<b>II.10 ÉCHANTILLONNAGE DE LA ZONE DE BRILLOUIN.....</b>	<b>33</b>
<b>II.11 POTENTIEL DE CORRECTION</b>	
a. Le potentiel de Beck-Johnson modifié (mBJ).....	34
b. Le potentiel d'Hubbard U.....	35
<b>II.12 LOGICIEL UTILISÉ... ..</b>	<b>35</b>
Wien2k .....	35
<b>II.13 CONCLUSION .....</b>	<b>38</b>
<b>II.14 REFERENCES .....</b>	<b>38</b>
<b>CHAPITRE III .....</b>	<b>37</b>
<b>RÉSULTATS ET DISCUSSION DES SYSTEMES QUATERNAIRE KS-</b>	
<b>Cu<sub>2</sub>ZnSn(Ge)S(Se)<sub>4</sub></b>	
<b>III.1 INTRODUCTION.....</b>	<b>41</b>
<b>III.2 RESULTATS ET DISCUSSION</b>	
1. Détails de calculs.....	41
2. Propriétés structurales.....	43
3. Propriétés électroniques.....	45

a. La densité d'état (DOS).....	45
b. La structure de bande.....	49
4. Propriétés optiques.....	51
<b>III.3 CONCLUSION.....</b>	<b>57</b>
<b>III.4 REFERENCES.....</b>	<b>57</b>
<b>CHAPITRE IV .....</b>	<b>48</b>
<b>RÉSULTATS ET DISCUSSION DES SYSTEMES SS-Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> , Cu<sub>2</sub>SnS<sub>3</sub>-Cc, Cu<sub>2</sub>SnS<sub>3</sub>-Cmc21 et Cu<sub>2</sub>SnS<sub>3</sub>-Imm2</b>	
<b>IV.1 INTRODUCTION.....</b>	<b>59</b>
<b>IV.2 RESULTATS ET DISCUSSION .....</b>	<b>60</b>
1. Détails de calculs.....	60
2. Propriétés structurales.....	61
3. Propriétés électroniques .....	54
4. Propriétés optiques.....	69
a. La partie réelle de la fonction diélectrique.....	69
b. La partie imaginaire de la fonction diélectrique.....	71
c. Le coefficient d'absorption.....	73
<b>IV.4 CONCLUSION.....</b>	<b>75</b>
<b>IV.4 REFERENCES.....</b>	<b>76</b>
<b>CONCLUSION GENERALE.....</b>	<b>77</b>
Annexe A : Listes des figures et des tableaux	
Annexe B : Publication	
Résumé	



**INTRODUCTION GENERALE**

## **INTRODUCTION GENERALE**

La production de l'électricité à partir de l'énergie solaire connaît une grande croissance ces dernières années, et doit croître d'avantage avec un coût de production de plus en plus concurrentiel. En effet l'énergie produite à partir des ressources fossiles, en plus du problème de pollution, connaîtra une décroissance vu l'appauvrissement continu de ces ressources. Pour diminuer de plus en plus le coût de revient de l'énergie photovoltaïque, on doit augmenter le rendement conversion de la cellule solaire et diminuer son coût de fabrication.

Les cellules solaires à couches minces sont une alternative de choix pour remporter le challenge du coût de revient et du rendement de conversion des cellules solaires. Les laboratoires de recherches s'investissent massivement dans ce domaine afin de maîtriser cette technologie. Cependant, l'utilisation de matériaux rares et coûteux tels que l'Indium et le Gallium (technologie CIGS), ou toxique tel que le Tellure de Cadmium (technologie CdTe) limitent la production à très large gamme de l'électricité à partir de ces cellules. C'est pourquoi de nombreux travaux de part le monde ont récemment démarré sur le développement de couches minces photovoltaïques à partir d'éléments abondants et non toxiques. On observe qu'un intérêt particulier est donné à  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  (CZTS) qui semble être un matériau extrêmement prometteur dans la fabrication et l'amélioration de la couche absorbante des cellules solaires. L'obtention récemment d'un rendement de 9,66 % d'une cellule obtenue par [1] une équipe d'IBM fait de ce matériau un des plus prometteurs pour le futur des couches minces photovoltaïques. Le rendement théorique, selon la règle de Shockley-Queisser, des cellules à base de CZTS est de 30%. Expérimentalement ce rendement a atteint seulement 11%. [2]. Il est important de comprendre les raisons de cette limitation dans le rendement, et dans ce cadre rentre notre travail. On se propose pour étudier, par voie de simulation, des causes possibles de cette limitation tel que l'effet de la structure de CZTS, stannite ou kesterite, la stœchiométrie et la présence des phases secondaires. Les propriétés des CZTSe et CZGS(Se) ont été aussi explorés en tant que candidats possibles pour l'utilisation comme couche absorbante.

Cette thèse est composée de quatre chapitres :

Le premier chapitre de ce manuscrit a pour but de présenter l'état de l'art des matériaux chalcopyrites et leur utilisation comme film absorbant dans les cellules photovoltaïques. Un intérêt particulier est accordé à  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  : nous décrivons sa structure



cristallographique et son comportement à l'état stœchiométrique. Ensuite, nous nous intéressons à ces propriétés optiques et électriques.

La méthodologie utilisée au cours de cette thèse pour étudier les propriétés des composés  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{Ge})\text{S}(\text{Se})_4$  et  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$  est détaillée dans le deuxième chapitre. En effet, les méthodes théoriques basées sur la chimie théorique permettent d'étudier les systèmes solides. Elles constituent des techniques complémentaires aux expériences, afin de déterminer la géométrie, la structure électronique, ainsi que les propriétés magnétiques et optiques. Parmi les différentes techniques utilisables pour modéliser des systèmes de matériaux cristallins et des surfaces, la théorie de la fonctionnelle de la densité qui s'est rapidement imposée comme un moyen relativement rapide et fiable pour mieux comprendre les propriétés électroniques et structurales de nos systèmes. Nous détaillons également dans cette partie les approximations et les potentiels de corrections que nous avons utilisées.

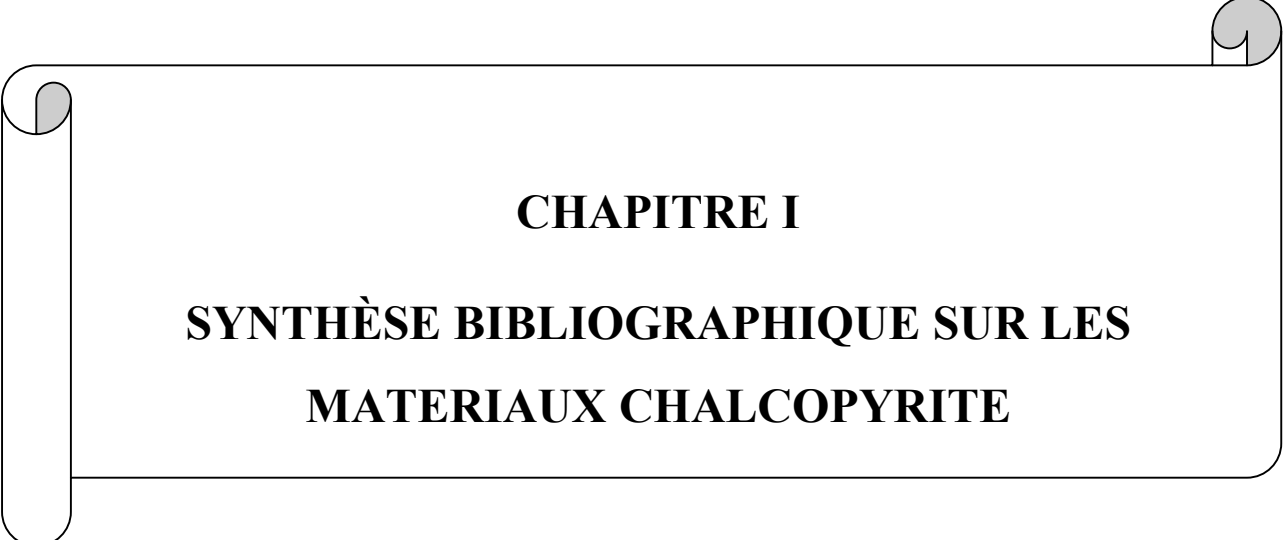
Dans le troisième chapitre, nous abordons les résultats du calcul théorique avec WIEN2k (An Augmented PlaneWave Plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties) avec l'utilisation de l'approximation PBE-GGA et le potentiel de correction TB-mBJ combiné avec le potentiel d'Hubbard U des systèmes KS- $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ , KS- $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  et KS- $\text{Cu}_2\text{ZnGeS}_4$  à l'état stœchiométrique. Notre but est d'explorer les possibles raisons militants le rendements des cellules photovoltaïques à base de ces matériaux.

Dans le quatrième chapitre nous étudions avec l'approximation GGA et le potentiel de correction TB-mBJ+U les composés SS-  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ ,  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$ -Cc,  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$ -Cmc21 et  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$ -Imm2. Le but est toujours le même que celui cité au paragraphe précédent

Nous terminons ce manuscrit par une synthèse globale des résultats obtenus, données sous forme de conclusion générale.

[1] *A. Walsh, S. Chen, S. Wei, and X. Gong* "Kesterite Thin-Film Solar Cells: Advances in Materials Modelling of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ " *Adv. Energy Mater.* 2, 400–409(2012).

[2] *Sh. Chen, A. Walsh, Ye Luo, Ji-Hui Yang, X. G. Gong, and Su-Huai Wei*, "Wurtzite-derived polytypes of kesterite and stannite quaternary chalcogenide semiconductors", *Phys. Rev. B* 82, 195203, (2010).



**CHAPITRE I**

**SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE SUR LES**

**MATERIAUX CHALCOPYRITE**

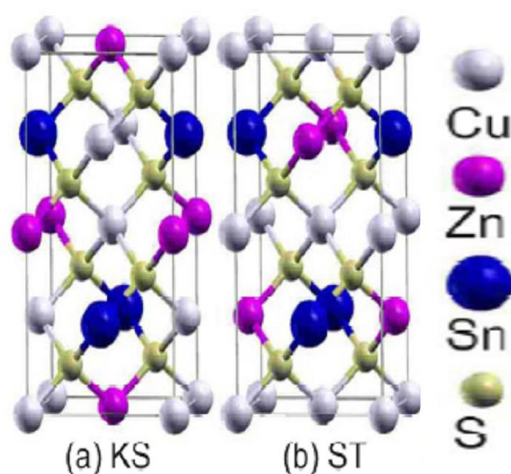
## **I.1 INTRODUCTION**

Dans le domaine d'électricité photovoltaïque (PV), plus de 80% du marché du solaire est actuellement dominé par la technologie à base de silicium [1]. En revanche, les Technologies PV à base de couches minces s'appuient sur des matériaux à bande interdite directe comme CdTe,  $\text{CuIn}(\text{S},\text{Se})_2$  et plus généralement  $\text{Cu}(\text{In},\text{Ga})(\text{S},\text{Se})_2$  (CIGSSe). Malgré la largeur de la bande interdite directe et le coefficient d'absorption élevé ( $10^4$ - $10^5 \text{ cm}^{-1}$ ), ces matériaux montrent des limitations inévitables, à savoir, la toxicité de quelques éléments utilisés comme le Cd et la quantité insuffisante dans la croûte terrestre des éléments comme l'In et le Ga. De ce fait l'importance des matériaux (CZTS(Se)) étudiés dans ce travail est grande.

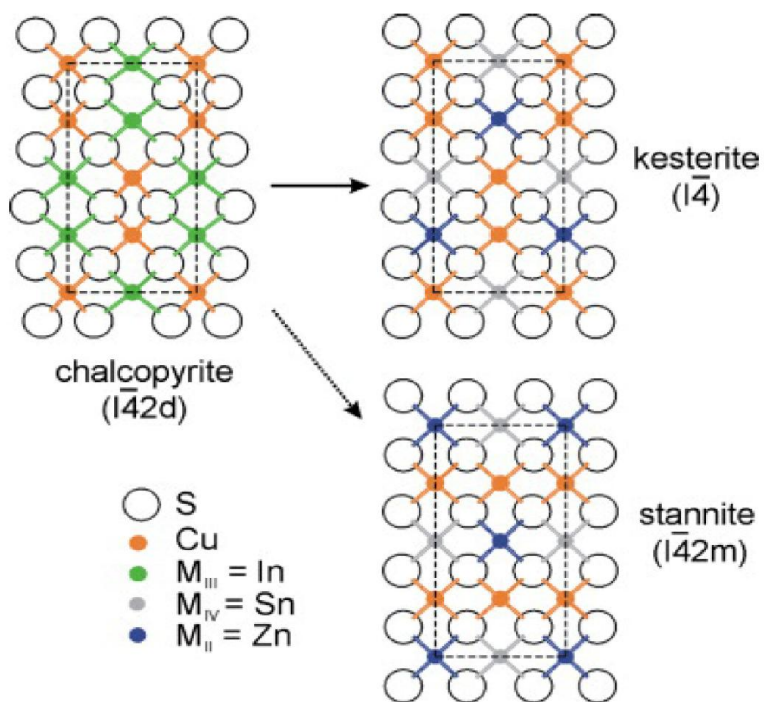
## **I.2 LES PROPRIÉTÉS DES CZTS**

### **a. Propriétés cristallographiques**

Il est connu que les composés CZTS(Se) adoptent l'une des deux structures suivantes : stannite ou wurtzite stannite [2]. Des études récentes, expérimentales et théoriques ont révélé que ces matériaux cristallisent à l'état fondamental dans la structure kesterite (KS) [3]. Il est remarquable qu'un changement de positions des atomes de Cu et de Zn peut introduire un mélange entre les phases kesterite et stannite. Les atomes de cuivre occupent les positions  $2a(0,0,0)$  et avec le zinc (germanium) les positions  $2c(0,1/2,1/4)$  et  $2d(1/2,0,1/4)$ . Les atomes de soufre occupent les positions  $8g$  dans la structure kesterite alors que dans la phase stannite les atomes de zinc occupent les sommets  $2a(0,0,0)$  et le site  $4d(0,1/2,1/4)$ . Les atomes d'étain occupent les positions  $2b(1/2,1/2,1/2)$  dans les deux phases.



**Figure I.1** : la structure cristalline (a).KS-Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> (b).SS-Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub>[3]



**Figure I.2** : représentation schématique de la structure chalcopyrite, kesterite et stannite [4].

Le tableau I.1 résume les propriétés structurales des composés étudiés dans cette thèse

Composé	Structure	a (Å)	c (Å)
CZTS	KS	5,427	10.848
CZTS	KS	5,432	10.840
CZTS		5,44	10.822
CZTS	ST	5,436	10.81
CZTS	PD-KS	5,428	
CZTSe	ST	5,606	
CZTSe	ST	5,766	
CZTSe	KS	5,684	11.353
Cu <sub>2</sub> ZnSn(Se <sub>2,4</sub> S <sub>1,6</sub> )		5.567	11.168
Cu <sub>2</sub> ZnSn(Se <sub>3,9</sub> S <sub>0,1</sub> )		5.668	11.349
Cu <sub>2</sub> ZnGeS <sub>4</sub>		5.341	10.509

**Tableau I.1** : les propriétés structurales de tout les composés étudiés[5].

**b. Propriétés optiques**

il est connu que l'absorption dans les semi-conducteurs dépend de l'énergie du photon incident et de la structure de bande du composé dont la transition est possible :

$$E_2 - E_1 = h\nu \dots\dots\dots(I.1)$$

\*  $h\nu$  : l'énergie du photon incident

\*  $E_1$  : un niveau énergétique de la bande de valence

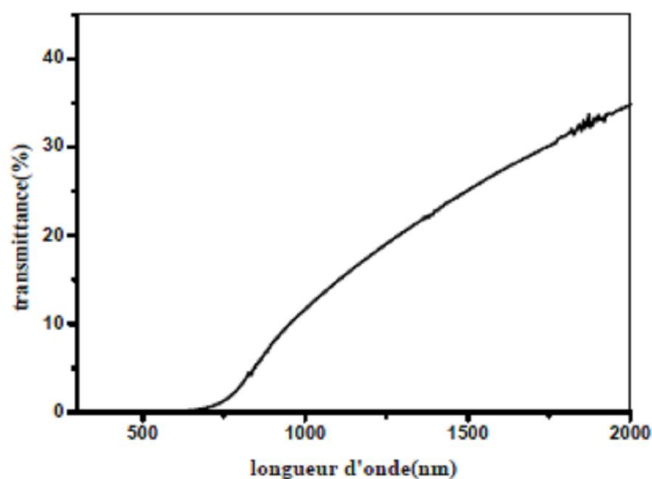
\*  $E_2$  : un niveau énergétique de la bande de conduction

La probabilité d'absorption du photon détermine le coefficient d'absorption optique  $\alpha$ . Les transitions entre les bandes d'énergie s'écrit par la relation suivante :  $\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^n \dots\dots\dots(I.2)$

A : une constante.

$n=1/2, 3/2$  ou  $2$  si la transition est : directe permise, directe interdite et indirecte permise respectivement.

Les études des composés CZTS montrent qu'il est un semi-conducteur de type p a gap directe avec un indice de réfraction  $2.07$  et un coefficient d'absorption d'environ  $10^4\text{cm}^{-1}$  [5].Le tableau **I.2** resume les energie de bande interdite ( $E_g$ ) pour les composés  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{Ge})\text{S}(\text{Se})_4$ .



**Figure I.3** : spectre typique de transmittance d'une couche mince de CZTS [5]

composé	$E_g(\text{eV})$
$\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$	1.5[6,7] 1.49 [8,9] 1.46-1.51 [10,11]
$\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$	1.40-1.65[4]
$\text{Cu}_2\text{ZnGeS}_4$	1.63[12]

**Tableau I.2** les energie de gap des systèmes étudiés.

### c. Propriétés électriques

L'influence d'un champ électrique ou magnétique sur le déplacement des porteurs de charge nous permet de caractériser les propriétés électriques des semi-conducteurs [13].

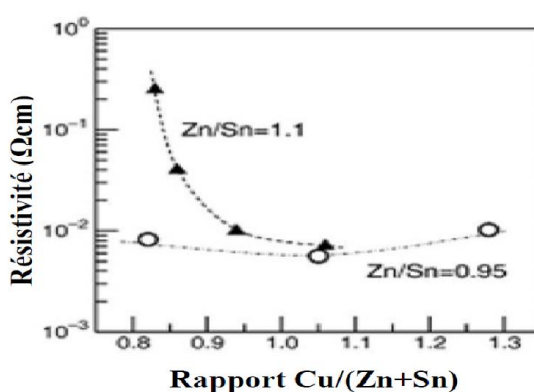
Les systèmes CZTS(Se) ont l'avantage d'avoir une bande interdite directe 1.5eV et 1eV pour CZTS et CZTSe respectivement qui présente la gamme très utile pour l'énergie solaire terrestre [13].

Le tableau I.3 présente les propriétés électriques des composé CZTS(Se) pour les films préparés avec diverse méthodes [13].

composés	Densité de porteur (cm <sup>3</sup> )	Mobilité (cm <sup>2</sup> /Vs)	Resistivité (Ω.cm)
<b>Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub></b>	<b>8.2x10<sup>18</sup> [10]</b>	<b>6.3 [10]</b>	<b>0.16 [10]</b>
	<b>8.0x10<sup>18</sup> [14]</b>	<b>6.0 [14]</b>	<b>0.13 [14]</b>
<b>Cu<sub>2</sub>ZnSnSe<sub>4</sub></b>	<b>2.1x10<sup>17</sup> [15]</b>	<b>39.7 [15]</b>	<b>0.74 [15]</b>

**Tableau I.3 : les propriétés électriques des composés étudiés.**

La figure I.4 présente la variation de la résistivité en fonction du rapport Cu/(Zn+Sn) entre  $2.5 \times 10^{-1}$  et  $7 \times 10^{-3}$  Ωcm avec l'augmentation du rapport Cu/(Zn+Sn) et que les films Zn/Sn =0.95 possèdent une résistivité invariante  $10^{-2}$  Ωcm pour les films CZTS préparés avec la méthode d'évaporation par Tanaka et al [13]. On peut déduire que les films riches en Sn et Cu ont une faible résistivité ça veut dire qu'ils ne sont pas convenables pour la fabrication des cellules photovoltaïques [13].

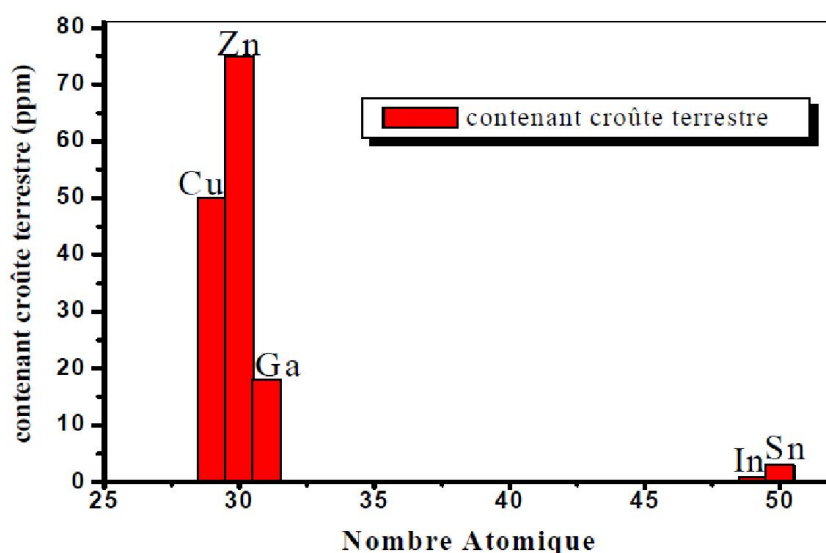


**Figure I.4 : la variation de la résistivité en fonction du rapport Cu/(Zn+Sn) [13]**

### **I.3 CELLULES PHOTOVOLTAIQUES A BASE DES COMPOSES Cu<sub>2</sub>-II-IV-S<sub>4</sub>**

#### **a. GENERALITES**

**CZTS** ( $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ ) est le semi-conducteur composé I<sup>2</sup>-II-IV-VI<sub>4</sub> quaternaire, qui se compose de matériaux abondants, est un nouveau type d'absorbeur pour les cellules solaires à couches minces. Ce film semi-conducteur peut être obtenu en remplaçant la moitié des atomes d'indium dans  $\text{CuInS}_2$  chalcopyrite par du zinc, l'autre moitié avec de l'étain et la substitution du sélénium avec le soufre. Les éléments composants le CZTS sont abondants dans la croûte terrestre (Cu: 50 ppm, Zn: 75 ppm, Sn: 2,2 ppm, S: 260 ppm) et ils possèdent une toxicité extrêmement faible. De l'autre côté, dans le cas du composé CIS, le contenu de l'indium et le Galium dans la croûte terrestre est de 0,05 ppm ou moins [14]. Le besoin est de 30 tonnes d'indium pour produire 1 GW de puissance électrique [15].



**Figure I.5:** Contenu de l'élément utilisé dans la cellule solaire à base de CIS et CZTS dans la croûte terrestre

La technologie à base de CZTS utilise des matériaux qui permettent d'éviter les métaux lourds et sont facilement disponibles à un coût moindre. En vertu de ces matériaux, l'objectif est de créer la prochaine génération de la technologie solaire qui abaisse le coût de production d'électricité, l'énergie solaire permettant de devenir une alternative aux sources d'énergie omniprésente à base de carbone.

En 1988, *Ito Et Nakazawa* ont rapporté, pour la première fois, l'effet photovoltaïque dans une hétérojonction construite de couches d'oxyde transparent comme contact, de cadmium d'étain comme couche tampon, et de couche de CZTS comme couche absorbante. La cellule est déposée sur un substrat en acier inoxydable. En 1997, Friedlmeier et al. [16] ont fabriqués des films minces de CZTS par évaporation thermique. Pour l'hétérojonction de ce film et le



CdS / ZnO couche fenêtre optique, ils ont signalé que la plus haute efficacité de conversion est de 2,3%. En 1999, l'équipe de Katagiri [17] a rapporté une amélioration du rendement de conversion jusqu'à 2,63%. En 2003, Seol et al. [18] ont préparés par pulvérisation magnétron RF des films minces CZTS et ils ont indiqué que l'indice de réfraction est de 2,07, le coefficient d'absorption est d'environ  $10^4 \text{ cm}^{-1}$ , et que l'énergie de gap est d'environ 1,51 eV avec une efficacité de conversion de 5,45% [19]. En 2007 une valeur de 5.74 %,est atteinte [20] puis en 2008 augmentée à 6,7%. [18] Récemment, le rendement annoncé en 2010 par IBM [20] est de 9,6%.

## **B. Structure de la cellule PV en couches minces :**

Une cellule PV en couches minces à base des composés  $\text{Cu}_2\text{-II-IV-VI}$ , se compose de :

- ✓ **Un substrat:** le plus souvent c'est une plaque de verre sodé, ou des substrats flexibles (type Upolex) ou métalliques. L'épaisseur est de 1 à 3 mm.
- ✓ **Un contact ohmique inférieur:** constitué d'une fine couche de molybdène (Mo) d'environ 0.2-1  $\mu\text{m}$ .
- ✓ **Une couche absorbante:** souvent c'est une couche de semi-conducteur de type p et d'une épaisseur de 1 à 2  $\mu\text{m}$ . Cette couche doit être caractérisée par :
  1. un grand coefficient d'absorption dans le domaine du visible (CZTS -  $10^4 \text{ cm}^{-1}$  [4]).
  2. une bande interdite directe d'une largeur de l'ordre de 1.1-1.7 eV (CZTS- 1.5 eV [6]).
  3. une conductivité de l'ordre de  $1\text{-}10^{-2} (\Omega.\text{cm})^{-1}$ [07].
- ✓ **Une couche tampon:** si une jonction semi-conducteur absorbant/oxyde transparent conducteur est réalisée, une jonction PV peut exister mais son rendement sera limité par l'inadaptation des bandes interdites et les courants de fuites dus à la présence de zones désordonnées aux joints de grains. De ce fait, il est préférable d'introduire une fine couche (10-50 nm), dite couche tampon (ou fenêtre optique), entre ces deux composés pour optimiser les performances de la cellule. Cette fenêtre doit être caractérisée par :
  1. un gap d'une valeur comprise entre 2.4 et 3.2 eV permettant une transition souple entre la bande interdite de la couche absorbante et celle de la couche d'oxyde transparent conducteur.
  2. une conductivité de type n de l'ordre de  $10^{-3}(\Omega\text{cm})^{-1}$  plus faible que celle de la couche absorbante pour former la jonction avec la couche absorbante.

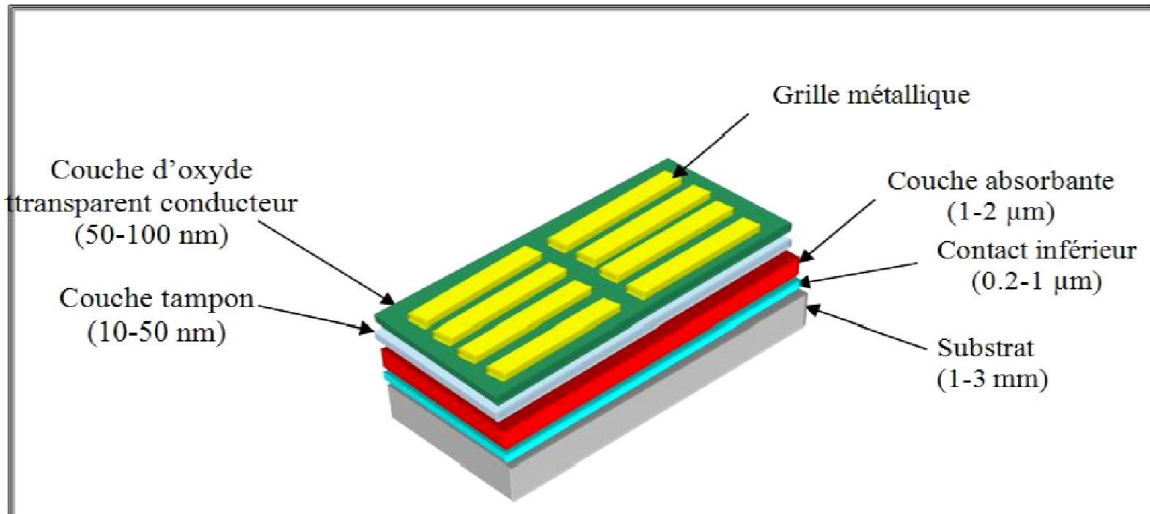
3. une morphologie très homogène afin d'éviter tout effet de court circuit au niveau des joints de grains. Parmi les couches tampon qui répondent à ces critères nous citons les couches de: CdS...

✓ ***Une couche d'oxyde transparent conducteur (OTC):***

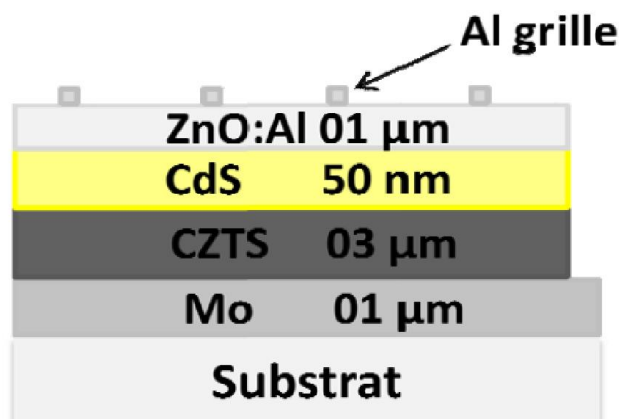
Constituée d'un matériau transparent et conducteur avec une conductivité supérieure à  $10^3(\Omega\text{cm})^{-1}$ . De telles propriétés sont obtenues en utilisant des couches minces formées de matériaux binaires de SnO<sub>2</sub> et In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, connue sous le nom ITO plus de ZnO. Leur transparence est liée à la valeur de leur bande interdite tandis que leurs propriétés électriques dépendent de la composition des couches [13]. Nous notons que la couche ITO qui est conductrice remplacera le contact ohmique supérieur.

✓ ***Un contact ohmique supérieur (grille métallique) :***

Généralement, c'est une couche d'environ 50 nm de Ni suivi d'une couche d'Al d'environ 2 à 3  $\mu\text{m}$  et parfois une couche antireflet (MgF<sub>2</sub>) est ajoutée.



***Figure I-6: Schéma simplifié de composants d'une cellule Photovoltaïque en couches minces[5]***

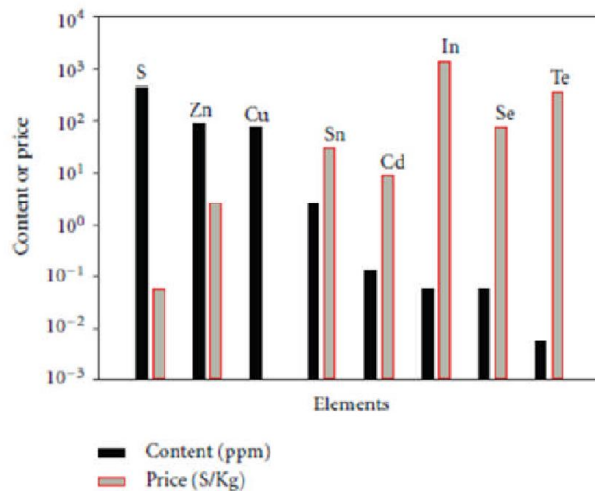


**Figure I-7:** Schéma de composants d'une cellule Photovoltaïque en couches minces[5]

#### **I.4 LES AVANTAGES DE CZTS**

Les cellules solaires à base de CZTS ont un rendement théorique de 36% selon le règle de Shockley-queisser Ce Rendement n'a jamais été atteint pour des raisons multiples. une parties de ces causes est exploré dans ce travail. Le film semi-conducteur CZTS peut être obtenue en remplaçant la moitié des atomes d'indium dans CuInS<sub>2</sub> chalcopyrite par le zinc, et en remplaçant l'autre moitié avec de l'étain [5]. Il possède de prometteuses propriétés optiques et un fort coefficient d'absorption :

- un gap de 1,5 eV [4].
- l'indice de réfraction est de 2,07 [4].
- Fort coefficient d'absorption et de la photoconductivité et de l'ordre de  $10^4 \text{ cm}^{-1}$  [4]
- les éléments constitutifs de CIGS sont chers (In et Ga) et toxiques(Se). En revanche les éléments constitutifs du CZTS sont abondants et donc à faible coût et non-toxiques [5]
- L'efficacité de conversion énergétique atteinte est de 12% [5]. L'efficacité théorique est de 36%.



**Figure I.8:** Contenu et coût des éléments utilisés dans la cellule solaire à base de CdTe, CZTS et CIS dans la croûte terrestre [20].

## **I.5 CONCLUSION**

### **ESPOIR THEORIQUE ET LIMITATION EXPERIMENTALE.**

Comme il a été exprimé en haut une cellule photovoltaïque a un rendement théorique de plus de 30 %, malheureusement l'expérience n'a pas suivi le rendement s'est limité à près de 10%. Les causes possible de cette limitation sont multiples et on explorera dans ce travail l'effet de la phase du CZTS (kesterite ou stannite) comme et la présence intentionnelle de phases secondaires dans la couche CZTS.

Pour cela on utilisera les calculs ab-initio pour explorer les propriétés des CZTS et l'effet des différentes causes mentionnées en haut de la limitation. On utilisera le code wien2k avec des corrections de potentiels appropriés comme il sera détaillé au chapitre suivant.

**I.5 REFERENCES**

- [1] E. Doris, S. Van Geet, "2008 Solar Technologies Market Report", US Department of Energy, NREL Report no. TP-6A2-46025, DOE/GO-102010-2867, pp. 1–131, (2010).
- [2] G. Kühn and H. Neumann, *Z. Chem.* 27 , pp. 197, (1987).
- [3] K. Ito and T. Nakazawa, "Electrical and optical properties of stannite-type quaternary semiconductor thin films". *Jpn. J. Appl. Phys.* 27, pp. 2094-2097, (1988).
- [4] H. Matsushita, T. Maeda, A. Katsui and T. Takizawa, "Thermal analysis and synthesis from the metals of Cu-based quaternary compounds Cu–III–IV–VI<sub>4</sub> and Cu<sub>2</sub>–II–IV–VI<sub>4</sub>", *J. Cryst. Growth* 208, pp. 416–422, (2000).
- [5] F. Ramzi, "elaboration et caracterisation de couche absorbante des cellules solaires en couches minces a base de Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub>". memoire de magister (2012).
- [6] N. Kamoun, H. Bouzouita and B. Rezig, "Fabrication and characterization of Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> thin films deposited by spray pyrolysis technique", *Thin Solid Films* 515, pp. 5949-5952, (2007).
- [7] H. Katagiri, K. Saitoh, T. Washio, H. Shinohara, T. Kurumadani and S. Miyajima, *Technical Digest of the 11th International Photovoltaic Science and Engineering Conference, Sapporo*, pp. 647, (1999).
- [8] K. Tanaka, N. Moritake and H. Uchiki, "Preparation of Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> thin films by sulfurizing sol–gel deposited precursors", *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 91, pp. 1199-1201, (2007).
- [9] K. Sekiguchi, K. Tanaka, K. Moriya, and H. Uchiki, "Epitaxial growth of Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> thin films by pulsed laser deposition", *Phys. Status Solidi C3*, pp. 315–319, (2006).
- [10] J. Zhang, L. Shao, Y. Fu and E. Xie, "Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> thin films prepared by sulfurization of ion beam sputtered precursor and their electrical and optical properties", *Rare Met. Eng.* 25, pp. 315–319, (2006).
- [11] N. Nakayama and K. Ito, "Sprayed films of stannite Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub>", *Appl. Surf. Sci.* 92, pp. 171–175, (1996).
- [12] W. Schäfer and R. Nitsche, "Tetrahedral quaternary chalcogenides of the type Cu<sub>2</sub>–II–IV–S<sub>4</sub>(Se<sub>4</sub>)", *Mater. Res. Bull.* 9, pp. 645–654, (1974).
- [13] F.D. Dhlamini, Thèse de Magister, Université de Rand Afrikaans, (2003).

[14] H.Wanga, J.Bell, "Thin film solar cells based on Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> absorber", Faculty of Built Environment and Engineering, Queensland University of Technology, Brisbane QLD 4001, Australia, (2011).

[15] W. Thumm D. Freitag, L. Ballhorn, A. Behechti, K. Fischer, "Structural configuration and toxicity of chlorinated alkanes", Proc. World Conf. on Photovoltaic Energy Conversion–1, Hawaii, pp. 262, (1994).

[16] Th. M. Friedlmeier, N. Wieser, T. Walter, H. Dittrich and H. W. Schock, "Heterojunctions based on Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> and Cu<sub>2</sub>ZnSnSe<sub>4</sub> thin films", in: Proceedings of the 14th European Conference of Photovoltaic Science and Engineering and Exhibition, Bedford, p.1242-1245, (1997).

[17] J. S. Seol, S. Y. Lee, J. C. Lee, H. D. Nam, K. H. Kim, "Electrical and optical properties of Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> thin films prepared by RF magnetron sputtering process", Sol. Energy Mater, Sol. Cells 75, pp. 155–162, (2003).

[18] H. Katagiri, K. Jimbo, K. Moriya and K. Tsuchida, "Solar cell without environment pollution using CZTS thin film". Proceedings of the 3rd World Conference on Photovoltaic Solar Energy Conversion, Osaka, pp. 2874–2879 (2003).

[19] F. Di. Benedetto, G. P. Bernardini, D. Borrini, W. Lottermoser, G. Tippelt, G. Amthauer, "57Fe and 119Sn Moessbauer study on stannite (Cu<sub>2</sub>FeSnS<sub>4</sub>)–kesterite (Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub>) solid solution", Phys. Chem. Miner.31,pp. 683–690, (2005).

[20][http://www.semiconductor..today.com/news\\_items/2010/OCT/SOLARFRONTIER\\_191010.htm](http://www.semiconductor..today.com/news_items/2010/OCT/SOLARFRONTIER_191010.htm).



**CHAPITRE II**

**APPROCHE THEORIQUE : METHODOLOGIE**

## II.1 INTRODUCTION

Les techniques de calcul mises au point au cours des dernières décennies sont nombreuses, en particulier, les méthodes *ab-initio* qui sont devenues aujourd'hui un outil de base pour le calcul des propriétés électroniques et structurales des systèmes les plus complexes. Elles sont aussi un outil de choix pour la prédiction de nouveaux matériaux, et parfois elles ont pu remplacer des expériences très coûteuses ou même irréalisables en laboratoire.

La compréhension des propriétés des matériaux, consiste à étudier le système d'électrons et de noyaux fortement interagissant qui le constituent. La résolution de l'équation de Schrödinger (équation II.1) pour un tel système est extrêmement difficile :

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

Un solide est une collection de particules lourdes, chargées positivement (noyaux) et de particules légères, chargées négativement (électrons). Avec N noyaux, nous sommes confrontés donc à un problème de (N+ZN) particules en interaction. C'est un problème à plusieurs corps. L'hamiltonien exacte pour ce système est :

$$\hat{H} = \hat{T}_n + \hat{T}_e + \hat{V}_{n-n} + \hat{V}_{n-e} + \hat{V}_{e-e} \quad (\text{II.2})$$

Où  $T_n$  représente l'énergie cinétique des noyaux,  $V_{nn}$  l'énergie potentielle d'interaction entre les noyaux,  $V_{ne}$  l'énergie potentielle d'attraction noyaux-électrons,  $V_{ee}$  l'énergie potentielle de répulsion entre les électrons et  $T_e$  l'énergie cinétique des électrons. Afin de trouver des états propres approximés acceptables (solution exacte du problème à N corps), l'appel à des approximations est très nécessaire [1-2].

## II.2 EXPRESSION DE L'HAMILTONIEN

Désignons les coordonnées des électrons par  $r_1, r_2, \dots$  et par  $R_1, R_2, \dots$  celles des noyaux. L'état stationnaire des particules est décrit par l'équation de Schrödinger (II.1)

Où  $\hat{H}$  est l'hamiltonien du cristal,  $\psi$  sa fonction d'onde propre,  $E$  l'énergie du cristal (sa valeur propre). La fonction d'onde du cristal dépend des coordonnées de toutes les particules qui le composent

$$\psi = \psi(r_1, r_2, \dots; R_1, R_2, \dots) = \psi(r_i; R_\alpha) \quad (\text{II.3})$$



L'opérateur hamiltonien comprend toutes les formes d'énergie, notamment :

L'énergie cinétique des électrons  $\hat{T}_e$  qui est définie comme suite :

$$\hat{T}_e = \sum_i \hat{T}_i = \sum_i \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i \right) \quad (\text{II.4})$$

Où  $m$  est la masse de l'électron ;  $\hbar = \frac{h}{2\pi}$  avec  $h$  étant la constante de Planck ;  $\Delta_i = \nabla_i^2$  est

l'opérateur de Laplace pour le  $i$ -ième électron :

$$\Delta_i = \nabla_i^2 = \frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_i^2} \quad (\text{II.5})$$

L'énergie cinétique des noyaux  $\hat{T}_n$  s'écrit de la façon suivante :

$$\hat{T}_n = \sum_{\alpha} \hat{T}_{\alpha} = \sum_{\alpha} \left( -\frac{\hbar^2}{2M_{\alpha}} \Delta_{\alpha} \right) \quad (\text{II.6})$$

$M_{\alpha}$  étant la masse du noyau

L'énergie d'interaction des électrons (deux par deux)  $\hat{V}_{e-e}$  s'écrit donc :

$$\hat{V}_{e-e} = \frac{1}{2} \sum_{i,j \neq i} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |r_i - r_j|} \quad (\text{II.7})$$

L'expression de l'énergie d'interaction des noyaux (deux par deux)  $\hat{V}_{n-n}$  est donnée par :

$$\hat{V}_{n-n} = \frac{1}{2} \sum_{\alpha \neq \beta} \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta} e^2}{4\pi\epsilon_0 |R_{\alpha} - R_{\beta}|} \quad (\text{II.8})$$

Où  $Z_{\alpha}e$  et  $Z_{\beta}e$  sont les charges des noyaux  $\alpha$  et  $\beta$

L'énergie d'interaction entre noyaux et électrons  $\hat{V}_{n-e}$  est donnée par :

$$\hat{V}_{n-e} = -\sum_{i,\alpha} \frac{Z_\alpha e^2}{4\pi\epsilon_0 |r_i - R_\alpha|} \quad (\text{II.9})$$

L'équation de Schrödinger (II.1) s'écrit donc comme suite :

$$\left( \hat{T}_n + \hat{T}_e + \hat{V}_{n-n} + \hat{V}_{n-e} + \hat{V}_{e-e} \right) \psi = E\psi \quad (\text{II.10})$$

$$\left\{ \sum_i \frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i + \sum_i \frac{\hbar^2}{2M_\alpha} \Delta_\alpha + \frac{1}{2} \sum_{i,j \neq i} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |r_i - r_j|} + \frac{1}{2} \sum_{\alpha \neq \beta} \frac{Z_\alpha Z_\beta e^2}{4\pi\epsilon_0 |R_\alpha - R_\beta|} + \sum_{i,\alpha} \frac{Z_\alpha e^2}{4\pi\epsilon_0 |r_i - R_\alpha|} \right\} \psi = E\psi \quad (\text{II.11})$$

L'équation de Schrödinger (II.11) contient (Z+1)N variables, N étant le nombre d'atomes du cristal. Cela tient non seulement à des difficultés de calcul d'ordre technique, mais à une impossibilité de fait, car la mécanique quantique moderne ne dispose d'aucune méthode pour résoudre ce problème. Pour trouver une solution de l'équation de Schrödinger d'un système de particules se trouvant en interaction, on introduit l'approximation de Born-Oppenheimer [3-5].

### II.3 APPROXIMATION DE BORN-OPPENHEIMER

Toutes les méthodes de résolution de l'équation de Schrödinger reposent sur cette approximation, on suppose que les noyaux sont très lourds et donc plus lents que les électrons. Par conséquent, nous pouvons fixer les noyaux à des positions fixes, les réduisant à une source donnée de charges positives : ils deviennent externes au nuage électronique. Nous obtenons ainsi un problème de NZ particules négatives en interaction, mouvant dans le potentiel supposé maintenant externe, des noyaux. L'énergie cinétique de ces derniers devient nulle et leur énergie potentielle est supposée constante. L'équation (II.10) devient:

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{V}_{n-e} + \hat{V}_{e-e} \quad (\text{II.12})$$

Le problème est maintenant purement électronique et néglige les vibrations du réseau ; ce qui donne à cette approximation le nom adiabatique. Cependant, le problème est plus simple que l'original, mais toujours difficile à résoudre.

Plusieurs méthodes existent pour la résolution de l'équation (II.12) dont les premières sont les méthodes de Hartree-Fock. Il existe aussi une méthode plus moderne et probablement plus puissante qui est la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT). Elle a été formellement établie par les deux théorèmes de Hohenberg et Kohn [6]. Ces auteurs ont démontré que tous les aspects de la structure électronique d'un système dans un état

fondamental non dégénéré sont complètement déterminés par sa densité électronique  $\rho(\vec{r})$  au lieu de sa fonction d'onde  $\psi$  tel que :

$$\rho(\vec{r}) = N \int \dots \int \left| \psi(\vec{X}_1, \vec{X}_2, \dots, \vec{X}_N) \right|^2 ds_1 d\vec{X}_2 \dots d\vec{X}_N ; \vec{X}_i \equiv \vec{r}_i, s_i \quad (\text{II.13})$$

Les propriétés de la densité électronique sont telles que :

1.  $\rho(\vec{r})$  est une fonction positive de seulement trois variables d'espace. Elle tend vers zéro quand  $\vec{r}$  tend vers l'infini. Son intégrale sur tout l'espace donne le nombre N d'électrons :

$$\left\{ \begin{array}{l} \lim_{r \rightarrow \infty} \rho(\vec{r}) = 0 \\ \int \rho(\vec{r}) d\vec{r} = N \end{array} \right.$$

2.  $\rho(\vec{r})$  est une observable qui peut être mesurée expérimentalement (par diffraction X par exemple)

3. Sur chaque position atomique, le gradient de  $\rho(\vec{r})$  présente une discontinuité :

$$\lim_{r \rightarrow \infty} [\nabla_a + 2Z_a] \bar{\rho}(\vec{r}) = 0$$

où  $\bar{\rho}(\vec{r})$  représente la moyenne sphérique de  $\rho(\vec{r})$ .

4. L'asymptote exponentielle pour une grande distance par rapport à un noyau est :

$$\rho(\vec{r}) \propto \exp[-2\sqrt{2I}|\vec{r}|]$$

Avec I l'énergie d'ionisation exacte.

## II.4 PREMIER THEOREME DE HOHENBERG ET KOHN

D'après le théorème de Hohenberg et Kohn [6], la densité électronique de l'état fondamental  $\rho(\vec{r})$  d'un système lié par des interactions électroniques dans un potentiel

extérieur  $V_{ext}(\vec{r})$  suffit à déterminer ce potentiel à une constante près. Le théorème peut être démontré de la façon suivante :

Soit  $\rho(\vec{r})$  la densité de l'état fondamental non dégénéré d'un système composé de N électrons dans un potentiel  $V_1(r)$  correspondant à la fonction d'onde  $\psi_1$  et d'énergie totale  $E_1$  (qui est la somme de l'énergie cinétique  $T[\rho(\vec{r})]$  et de l'énergie potentielle  $V[\rho(\vec{r})]$ ), il est possible d'écrire :

$$E_1 = \langle \Psi_1 | H_1 | \Psi_1 \rangle = \int dr V_1(r) \rho(r) + \langle \Psi_1 | T + U | \Psi_1 \rangle \quad (\text{II.14})$$

Où  $H_1$  est l'hamiltonien correspondant à  $V_1(r)$  et  $T+U$  sont les opérateurs d'énergie cinétique et d'interaction respectivement.

Maintenant s'il existe un deuxième potentiel différent  $V_2$  défini par la fonction  $\Psi_2 \neq e^{i\theta} \Psi_1$  et qui conduise à la même densité  $\rho(r)$  alors :

$$E_2 = \int dr V_2(r) \rho(r) + \langle \Psi_2 | T + U | \Psi_2 \rangle \quad (\text{II.15})$$

Puisque  $\Psi_1$  est une fonction d'onde non dégénérée de l'état fondamental, donc il est possible d'écrire :

$$\begin{aligned} E_1 &< \langle \Psi_2 | H_1 | \Psi_2 \rangle \\ E_1 &< \int dr V_1(r) \rho(r) + \langle \Psi_2 | T + U | \Psi_2 \rangle \\ E_1 &< E_2 + \int dr (V_2(r) - V_1(r)) \rho(r) \end{aligned}$$

De même :

$$E_2 \leq \langle \Psi_1 | H_1 | \Psi_1 \rangle \quad (\text{II.16})$$

Nous arrivons à la conclusion suivante :

$$E_1 + E_2 < E_1 + E_2 \quad (\text{II.17})$$

La conclusion que l'on peut tirer du résultat de l'équation (II.17), c'est qu'il n'existe pas de potentiel  $V_2$  défini par la fonction  $\Psi_2 \neq e^{i\theta} \Psi_1$  et qui conduit à la même densité  $\rho(r)$ .

Comme  $\rho(\vec{r})$  détermine N et  $V_{ext}(\vec{r})$ , les énergies : cinétique, potentielle et totale sont également déterminées.

$$E[\rho(\vec{r})] = E_{n-e}[\rho(\vec{r})] + T[\rho(\vec{r})] + E_{e-e}(\rho(\vec{r})) = \int \rho(\vec{r}) V_{n-e} d\vec{r} + F_{HK}[\rho(\vec{r})] \quad (\text{II.18})$$

$$F_{HK}[\rho(\vec{r})] = T[\rho(\vec{r})] + E_{e-e}(\rho(\vec{r}))$$

L'équation de Schrödinger peut être résolue d'une façon exacte en connaissant la fonctionnelle  $F_{HK}[\rho(\vec{r})]$ . Cependant, ni  $T[\rho(\vec{r})]$ , ni  $E_{e-e}(\rho(\vec{r}))$  ne sont connus, il en est de même pour la fonctionnelle  $F_{HK}[\rho(\vec{r})]$ .

## II.5 DEUXIEME THEOREME DE HOHENBERG ET KOHN :

### PRINCIPE VARIATIONNEL

Le deuxième théorème de Hohenberg et Kohn montre la possibilité d'obtenir la valeur de la fonctionnelle  $F_{HK}[\rho(\vec{r})]$  en appliquant la méthode variationnelle à la densité  $\rho$  et non à la fonction d'onde  $\Psi$ . Le fait de disposer d'un principe variationnel va permettre d'élaborer des méthodes mathématiques permettant une convergence de la densité électronique.

Cette fonctionnelle donne la plus basse énergie si la densité électronique est celle de l'état fondamental, mathématiquement dit :

$$E_0 = E(\rho_0) = \min E(\rho) \quad (\text{II.19})$$

L'état fondamental est représenté par l'indice « 0 ». Dans l'équation (II.18), seul le premier terme, qui désigne l'interaction électron- noyau, dépend du système. Les autres sont des fonctionnelles universelles. Ce théorème ne fournit pas directement la résolution de l'équation (II.18) puisqu' il ne donne pas la forme des fonctionnelles  $T[\rho(\vec{r})]$  et  $E_{e-e}(\rho(\vec{r}))$ .

Ce deuxième théorème assure l'unicité d'une densité électronique pour n'importe quel système à l'état fondamental. Le traitement du système excité n'est quand à lui pas garanti par cette technique [6,7].

## II.6 EQUATION DE KOHN ET SHAM

La méthode développée par Kohn et Sham [8] a pour objectif d'introduire un système fictif où les électrons n'interagissent pas entre eux mais où la densité électronique reste la

même que dans le système réel. Ce système fictif peut être résolu *exactement* par un seul déterminant de Slater. L'énergie du système totale s'écrit alors :

$$E(\rho_0) = T_{KS}(\rho_0) + \int V_{eff}(\vec{r}) \rho_0(\vec{r}) d\vec{r} \quad (II.20)$$

Où l'énergie cinétique du système fictif est donnée par :

$$T_{KS}(\rho) = -\frac{\hbar}{2m} \sum_{i=1}^N \langle \phi_i^{KS} | \nabla^2 | \phi_i^{KS} \rangle \quad (II.21)$$

$\phi_i^{KS}$  : est une spin orbitale de Kohn-Sham.

Ces spin-orbitales sont employées comme outil mathématique dans la résolution de l'hamiltonien d'un système fictif. La densité électronique est calculée à partir des orbitales de Kohn-Sham comme suit :

$$\rho = \sum_i n_i |\phi_i^{KS}|^2 \quad (II.22)$$

$n_i$  : Occupation de l'orbitale i

Les fonctions  $\phi_i^{KS}$  sont déterminées à l'aide de l'équation aux valeurs propres :

$$(-\nabla^2 + V_{eff}) \phi_i^{KS} = \varepsilon_i \phi_i^{KS} \quad (II.23)$$

Où  $\varepsilon_i$  est l'énergie d'une orbitale de Kohn-Sham. Le potentiel effectif  $V_{eff}$  a la forme suivante :

$$\hat{V}_{eff} = \hat{V}_{Ne} + \hat{U}_{cl} + \hat{V}_{XC} \quad (II.24)$$

$\hat{V}_{Ne}$  représente l'interaction électron noyau décrite auparavant,  $\hat{U}_{cl}$  est le terme exprimant la répulsion coulombienne classique dont l'expression est :

$$\hat{U}_{cl} = \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \quad (II.25)$$

$\hat{U}_{cl}$  est un opérateur à deux électrons, quelque soit leur spin.  $\hat{V}_{XC}$  est le potentiel d'échange et corrélation. Il est relié à l'énergie d'échange et corrélation  $E_{XC}$  selon la formule :

$$\hat{V}_{XC} = \frac{\partial E_{XC}}{\partial \rho} \quad (\text{II.26})$$

Le système à N électrons a été donc remplacé par un système fictif avec la même densité électronique où les électrons n'interagissent pas entre eux. En revanche, ils interagissent avec un potentiel effectif  $\hat{V}_{eff}$  qui, en plus de tenir compte de l'interaction électron-noyau, corrige l'écart entre l'énergie du système réel et celle du système fictif. La contribution d'échange et de corrélation de  $\hat{V}_{eff}, \hat{V}_{XC}$ , est déterminée à partir du système modèle (paramètres atomiques ou moléculaires expérimentaux, gaz homogène d'électrons, etc.).

L'énergie  $E_{XC}$  est généralement exprimée sous une forme locale :

$$E_{XC}(\rho) = \int \varepsilon_{XC}(\rho(\vec{r})) d\vec{r} \quad (\text{II.27})$$

Où  $\varepsilon_{XC}(\rho(\vec{r}))$  est une fonctionnelle qui donne l'énergie d'échange et de corrélation d'un volume élémentaire de l'espace de densité électronique  $\rho(\vec{r})$ . Comme  $\varepsilon_{XC}(\rho(\vec{r}))$  n'est pas connue, nous devons utiliser des fonctionnelles approchées. Elles peuvent être classées comme suit :

### 1. Approximation de la densité locale (LDA)

L'approximation de la densité locale (Local Density Approximation *LDA*) repose sur l'hypothèse que les termes d'échange-corrélation ne dépendent que de la valeur locale de  $\rho(r)$ ; c'est-à-dire qu'elle traite un système non homogène comme étant localement homogène.

L'énergie d'échange- corrélation s'exprime alors de la manière suivante :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}[\rho(r)] d^3r \quad (\text{II.28})$$

Où  $\varepsilon_{xc}[\rho]$  représente l'énergie d'échange - corrélation d'un gaz d'électron uniforme.

Pour les systèmes magnétiques, la LDA doit être étendue à l'Approximation de la Densité Locale de Spin (LSDA : Local Spin Density Approximation), où l'énergie d'échange et de corrélation est une fonctionnelle des deux densités de spin (up) et (down) :

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

La LDA suppose que la fonctionnelle  $\varepsilon_{xc}$  est purement locale. Cette énergie est divisée en deux termes :

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

$\varepsilon_x$  est l'énergie d'échange et  $\varepsilon_c$  est l'énergie de corrélation.

La fonctionnelle peut être constante, mais généralement, elle est déterminée par des procédures de paramétrage comme celles de Wigner, Ceperly et Alder, Perdew et, Zunger, Kohn et Sham, Hedin et Lundqvist et Perdew et Wang [11].

## 2. Approximation du gradient généralisé (GGA)

Dans plusieurs cas, la LDA donne des résultats fiables, mais dans d'autres cas elle présente des contradictions avec les résultats expérimentaux. La plupart des corrections qui ont été introduites à la LDA reposent sur l'idée consistant à tenir en compte les variations locales de la densité. Pour cette raison le gradient de la densité électronique a été introduit conduisant à l'approximation (GGA), generalized Gradient Approximations), dans laquelle l'énergie d'échange et de corrélation est en fonction de la densité électronique et son gradient :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho] = \int \rho(r) f[\rho(r), \nabla\rho(r)] d^3r \quad (\text{II.31})$$

$f[\rho(r), \nabla\rho(r)]$  étant la fonction d'échange et de corrélation dépendante de la densité électronique et son gradient.

Les paramétrisations utilisées pour la GGA sont différentes. Parmi elles, celles de Perdew et al (1992), et Perdew et al (1996). Il existe plusieurs versions de la GGA les plus utilisées sont celles de Perdew et Wang et Perdew [9-10].



### 3. Les fonctionnelles hybrides

Celles-ci combinent l'énergie d'échange « exacte » Hartree-Fock aux fonctionnelles GGA. Cette combinaison d'échange exacte avec l'échange des fonctionnelles GGA améliore la correction de l'auto-interaction des électrons. Dans les calculs périodiques, on utilise rarement les fonctionnelles hybrides, en raison du fait que les intégrales d'échange Hartree-Fock sont très coûteuses quand elles sont calculées sur une base d'ondes planes.

## II.7 RESOLUTION DES EQUATIONS DE KOHN ET SHAM

Pour résoudre les équations de Kohn-Sham, il faut choisir une base pour les fonctions d'onde que l'on peut prendre comme une combinaison linéaire d'orbitales, appelés orbitales de Kohn-Sham (KS) :

$$\psi_j(k, r) = \sum C_{ji} \phi_i(k, r) \quad (\text{II.32})$$

Où les  $\phi_i(k, r)$  sont les fonctions de base et les  $C_{ji}$  les coefficients de développement.

La résolution des équations de Kohn et Sham revient à déterminer les coefficients  $C_{ji}$  pour les orbitales occupées qui minimisent l'énergie totale. La résolution des équations de KS pour les points de symétrie dans la première zone de Brillouin permet de simplifier les calculs. Cette résolution se fait d'une manière itérative en utilisant un cycle d'itérations auto cohérent. Ceci est réalisé en injectant la densité de charge initiale  $\rho_{in}$  pour diagonaliser l'équation séculaire :

$$(H - \varepsilon_i S) = 0 \quad (\text{II.33})$$

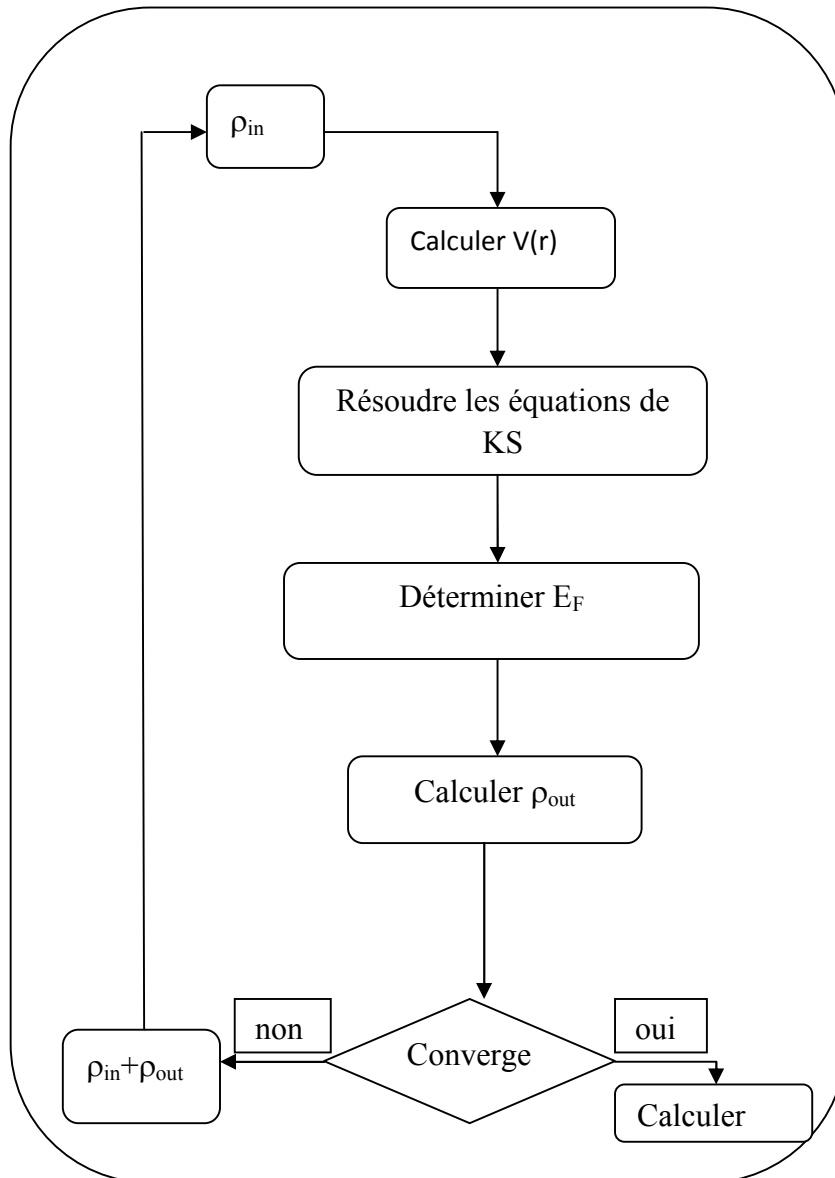
Où  $H$  représente la matrice hamiltonienne et  $S$  la matrice de recouvrement. La nouvelle densité de charge  $\rho_{out}$  est construite avec les vecteurs propres de cette équation séculaire en utilisant la densité de charge totale qui peut être obtenue par une sommation sur toutes les orbitales occupées :

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N \phi_i^*(\vec{r}) \phi_i(\vec{r}) \quad (\text{II.34})$$

Si l'on n'obtient pas la convergence des calculs, on mélange les densités de charges  $\rho_{in}$  et  $\rho_{out}$  de la manière suivante :

$$\rho_{in}^{i+1} = (1 - \alpha) \rho_{in}^i + \alpha \rho_{out}^i \quad (\text{II.35})$$

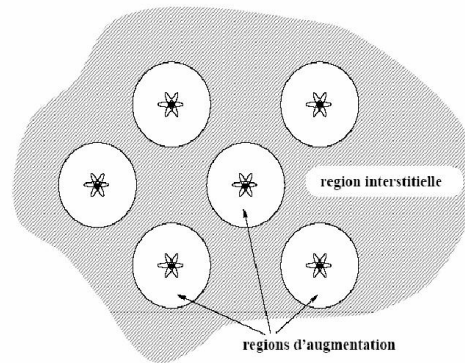
$i$  représente la  $i^{\text{ème}}$  itération et  $\alpha$  un paramètre de mixage. Ainsi la procédure itérative peut être poursuivie jusqu'à ce que la convergence soit réalisée [11].



**Figure II.1 :** Cycle auto cohérent de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

## II.8 LE FORMALISME PAW

L'approche PAW consiste à utiliser deux sortes de fonctions de base : l'une utilise des fonctions d'onde atomiques partielles à l'intérieur des cœurs et l'autre un ensemble de fonctions d'onde plane dans la région interstitielle. Il y a donc une séparation de l'espace en deux zones. La raison de cette séparation est le comportement du potentiel effectif vu par les électrons de valence : dans la région interstitielle, la densité électronique totale est faible (**Figure II.3**). Par conséquent, quelques ondes planes suffiront à décrire les états de valence de manière satisfaisante.



**Figure II.2 :** Décomposition de l'espace physique en région de cœurs et en région interstitielle.

A l'intérieur des cœurs, par contre, il y a beaucoup d'électrons dans un faible volume. Les fonctions d'ondes oscillent rapidement entraînant de fortes variations d'amplitude de la densité de charge électronique totale. A cause de ces variations, la décomposition de Fourier du potentiel créé par cette distribution de charge possède des composantes de grands vecteurs d'onde, ce qui défavorise le traitement en onde planes. On est donc amené à décrire de façon différente les fonctions d'onde des électrons de valence dans ces deux régions de l'espace :

- Dans la région interstitielle, on utilise des ondes planes.
- A l'intérieur des cœurs, une décomposition en ondes partielles solutions de l'équation de Schrödinger pour l'atome isolé qui sont nettement mieux adaptées au potentiel qui y règne [12].

## II.9 LA METHODE DES ONDES PLANES AUGMENTEES

### (FP-LAPW)

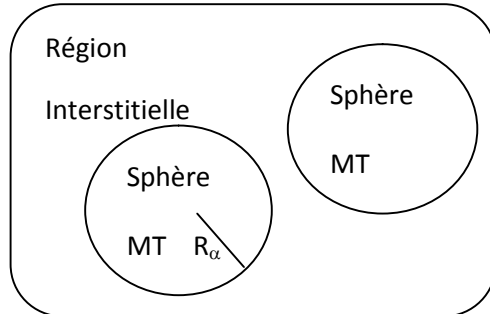
Il existe plusieurs méthodes qui permettent de résoudre l'équation de Schrödinger, ces méthodes diffèrent par la forme utilisée du potentiel et aussi par les fonctions d'onde prises comme base. Parmi ces méthodes il existe :

1. Les méthodes basées sur une combinaison linéaire d'orbitales atomiques (LCAO), permettent de traiter les métaux de transition.

2. Les méthodes des ondes planes orthogonalités (OPW) et leurs dérivées applicables aux bandes de conduction de caractère « s-p » des métaux simples.
3. Les méthodes cellulaires du type ondes planes augmentées (APW).
4. Les méthodes linéarisées mises au point par Andersen : Ondes planes augmentées linéarisées (LAPW) et orbitales «muffin-tin» linéarisées (LMTO), permettent de gagner plusieurs ordres de grandeur dans les temps de calcul.
5. Les méthodes de pseudopotentiels [12,17].

**a. méthode des ondes planes augmentées**

Slater expose la méthode APW (augmented plane wave) au voisinage d'un noyau atomique, le potentiel et les fonctions d'onde sont de la forme « Muffin-Tin » (MT) présentant une symétrie sphérique à l'intérieur de la sphère MT de rayon  $R_\alpha$ . Entre les atomes le potentiel et les fonctions d'onde peuvent être considérés comme étant lisses. En conséquence, les fonctions d'ondes du cristal sont développées dans des bases différentes selon la région considérée : Solutions radiales de l'équation de Schrödinger à l'intérieur de la sphère MT et ondes planes dans la région interstitielle (**Figure II.4**).



**Figure II.3** : Potentiel «Muffin-Tin».

Alors la fonction d'onde  $\Phi(r)$  est de la forme :

$$\phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (II.36)$$

où  $\Omega$  le volume de la cellule,  $C_G$  et  $A_{lm}$  les coefficients du développement en harmoniques sphériques  $Y_{lm}$  et La fonction  $U_l(r)$  est une solution régulière de l'équation de Schrödinger pour la partie radiale qui s'écrit sous la forme :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} rU_l(r) = 0 \quad (\text{II.37})$$

$V(r)$  représente le potentiel Muffin-Tin et  $E_l$  l'énergie de linéarisation. Les fonctions radiales définies par l'équation (II.37) sont orthogonales à tout état propre du cœur mais cette orthogonalité disparaît en limite de sphère.

Slater justifie le choix particulier de ces fonctions en notant que les ondes planes sont des solutions de l'équation de Schrödinger lorsque le potentiel est constant. Quant aux fonctions radiales, elles sont des solutions dans le cas d'un potentiel sphérique, lorsque  $E_l$  est une valeur propre. Cette approximation est très bonne pour les matériaux à structure cubique à faces centrées, et de moins en moins satisfaisante avec la diminution de symétrie du matériau.

Pour assurer la continuité de la fonction  $\phi(r)$  à la surface de la sphère MT, les coefficients  $A_{lm}$  doivent être développés en fonction des coefficients  $C_G$  des ondes planes existantes dans les régions interstitielles ceci est exprimé par l'expression suivante :

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^l}{\Omega^{1/2} U_l(R_\alpha)} \sum_G C_G j_l(|K+g|R_\alpha) Y_{lm}^*(K+G) \quad (\text{II.38})$$

L'origine est prise au centre de la sphère et les coefficients  $A_{lm}$  sont déterminés à partir de ceux des ondes planes  $C_G$ . Les paramètres d'énergie  $E_l$  sont appelés les coefficients variationnels de la méthode APW. Les fonctions individuelles, étiquetées par  $G$  deviennent ainsi compatibles avec les fonctions radiales dans les sphères, et on obtient alors des ondes planes augmentées (APWs).

Les fonctions APWs sont des solutions de l'équation de Schrödinger dans les sphères, mais seulement pour l'énergie  $E_l$ . En conséquence, l'énergie  $E_l$  doit être égale à celle de la bande d'indice  $G$ . Ceci signifie que les bandes d'énergie (pour un point  $k$ ) ne peuvent pas être obtenues par une simple diagonalisation, et qu'il est nécessaire de traiter le déterminant séculaire comme une fonction de l'énergie.

La méthode APW, ainsi construite, présente quelques difficultés liées à la fonction  $U_l(R_\alpha)$  qui apparaît au dénominateur de l'équation (II.38). En effet, suivant la valeur du paramètre  $E_l$ , la valeur de  $U_\alpha(R_\alpha)$  peut devenir nulle à la surface de la sphère MT, entraînant une séparation des fonctions radiales par rapport aux fonctions d'onde plane. Afin de surmonter ce problème plusieurs modifications à la méthode APW ont été apportées, notamment celles proposées par Koelling et par Andersen. La modification consiste à représenter la fonction d'onde  $\phi(r)$  à l'intérieur des sphères par une combinaison linéaire des

fonctions radiales  $U_l(r)$  et de leurs dérivées par rapport à l'énergie  $\dot{U}(r)$ , donnant ainsi naissance à la méthode FP-LAPW [12-17].

### b. principe de la méthode LAPW

Dans la méthode *LAPW*, les fonctions de base dans les sphères *MT* sont des combinaisons linéaires des fonctions radiales  $U_l(r)Y_{lm}(r)$  et de leurs dérivées  $\dot{U}_l(r)Y_{lm}(r)$  par rapport à l'énergie. Les fonctions  $U_l$  sont définies comme dans la méthode *APW* et la fonction  $\dot{U}_l(r)Y_{lm}(r)$  doit satisfaire la condition suivante :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r\dot{U}_l(r) = rU_l(r) \quad (\text{II.39})$$

Dans le cas non relativiste, ces fonctions radiales  $U_l(r)$  et  $\dot{U}_l(r)$  assurent, à la surface de la sphère *MT*, la continuité avec les ondes planes de l'extérieur. Les fonctions d'onde ainsi augmentées deviennent les fonctions de base (*LAPW*) de la méthode *FP-LAPW* :

$$\phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} [A_{lm} U_l(r) + B_{lm} \dot{U}_l(r)] Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II. 40})$$

où les coefficients  $B_{lm}$  correspondent à la fonction  $\dot{U}_l(r)$  et sont de même nature que les coefficients  $A_{lm}$ . Les fonctions *LAPW* sont des ondes planes uniquement dans les zones interstitielles comme dans la méthode *APW*. A l'intérieur des sphères, les fonctions *LAPW* sont mieux adaptées que les fonctions *APW*. En effet, si  $E_l$  diffère un peu de l'énergie de bande  $E$ , une combinaison linéaire reproduira mieux la fonction radiale que les fonctions *APW* constituées d'une seule fonction radiale. Par conséquent, la fonction  $U_l$  peut être développée en fonction de sa dérivée  $\dot{U}_l$  et de l'énergie  $E_l$

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

où :  $O((E - E_l)^2)$  représente l'erreur quadratique énergétique.

La méthode *LAPW* assure ainsi la continuité de la fonction d'onde à la surface de la sphère *MT*. Mais, avec cette procédure, les calculs perdent en précision, par rapport à la méthode *APW* qui reproduit, elle, les fonctions d'onde très correctement, tandis que la méthode *FP-LAPW* entraîne une erreur sur les fonctions d'onde de l'ordre de  $(E - E_l)^2$  et une autre sur les

énergies de bandes de l'ordre de  $(E-E_l)^4$ . Malgré cet ordre d'erreur, les fonctions *LAPW* forment une bonne base qui permet, avec un seul  $E_l$ , d'obtenir toutes les bandes de valence dans une grande région d'énergie.

Lorsque cela n'est pas possible, on peut généralement diviser en deux parties la fenêtre énergétique, ce qui est une grande simplification par rapport à la méthode *APW*. En général, si  $U_l$  est égale à zéro à la surface de la sphère, sa dérivée  $\dot{U}_l$  sera différente de zéro. Par conséquent, le problème de la continuité à la surface de la sphère *MT* ne se posera pas dans la méthode *LAPW*.

Takeda et Kubler [18] ont proposé une généralisation de la méthode *LAPW* dans laquelle  $N$  fonctions radiales et leurs  $(N-1)$  dérivées sont utilisées. Chaque fonction radiale possédant son propre paramètre  $E_{li}$  de sorte que l'erreur liée à la linéarisation soit évitée. On retrouve la méthode *LAPW* standard pour  $N=2$  et  $E_{l1}$  proche de  $E_{l2}$ , tandis que pour  $N>2$  les erreurs peuvent être diminuées. Malheureusement, l'utilisation de dérivées d'ordre élevé pour assurer la convergence nécessite un temps de calcul beaucoup plus grand que dans la méthode *FP-LAPW* standard. Singh [19] a modifié cette approche en ajoutant des orbitales locales à la base sans augmenter l'énergie de *cut-off* des ondes planes [12-17].

### c. rôles des énergies de linéarisation ( $E_l$ )

Les fonctions  $U_l$  et  $\dot{U}_l$  sont orthogonales à n'importe quel état de cœur strictement limité à la sphère *MT*. Mais cette condition n'est satisfaite que dans le cas où il n'y a pas d'états de cœur avec le même  $l$ , et, par conséquent, on prend le risque de confondre les états de semi-cœur avec les états de valence. Ce problème n'est pas traité par la méthode *APW*, alors que le non orthogonalité de quelques états de cœur dans la méthode *FP-LAPW* exige un choix délicat de  $E_l$ .

Dans ce cas, on ne peut pas effectuer le calcul sans modifier  $E_l$ . La solution idéale dans de tels cas est d'utiliser un développement en orbitales locales. Cependant, cette option n'est pas disponible dans tous les programmes, et, dans ce cas, on doit choisir un rayon de la sphère le plus grand possible.

Finalement, il faut remarquer que les divers  $E_l$  devraient être définis indépendamment les uns des autres. Les bandes d'énergie ont des orbitales différentes. Pour un calcul précis de la structure électronique,  $E_l$  doit être choisi le plus proche possible de l'énergie de la bande si la bande a le même  $l$  [12-20].

### d. développement en orbitales locales

Le but de la méthode *LAPW* est d'obtenir des énergies de bande précises au voisinage des énergies de linéarisation  $E_l$ . Dans la plupart des matériaux, il suffit de choisir ces énergies au voisinage du centre des bandes. Ceci n'est pas toujours possible et il existe des matériaux pour lesquels le choix d'une seule valeur de  $E_l$  n'est pas suffisant pour calculer toutes les bandes d'énergie, c'est le cas pour les matériaux ayant des orbitales  $4f$  et les métaux de transition. C'est le problème fondamental de l'état de semi-cœur qui est intermédiaire entre l'état de valence et celui de cœur. Pour pouvoir remédier cette situation on a recours soit à l'usage des fenêtres d'énergies multiples, soit à l'utilisation d'un développement en orbitales locales [20-21].

#### d.1 méthode LAPW+LO

Le développement de la méthode *LAPW* en orbitales locales consiste à modifier les orbitales de sa base pour éviter l'utilisation de plusieurs fenêtres, en utilisant une troisième catégorie de fonctions de base. Le principe est de traiter l'ensemble des bandes à partir d'une seule fenêtre d'énergie. *Singh* a donné ces orbitales, notées « *LO* » sous forme d'une combinaison linéaire de deux fonctions radiales correspondant à deux énergies différentes et de la dérivée par rapport à l'énergie de l'une de ces fonctions: où les coefficients  $C_{lm}$  sont de la même nature que les coefficients  $A_{lm}$  et  $B_{lm}$

$$\phi(r) = \begin{cases} 0 & r > R_\alpha \\ \left[ A_{lm} U_l(r, E_l) + B_{lm} \dot{U}_l(r, E_l) + C_{lm} U_l(r, E_l) \right] Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II.41})$$

Une orbitale locale est définie pour un  $l$  et un  $m$  donnés et également pour un atome donné (dans la cellule unitaire, tous les atomes étant considérés et non seulement les atomes inéquivalents). Ces orbitales locales peuvent également être utilisées au-delà du traitement des états de semi-cœur pour améliorer la base vis-à-vis des bandes de conduction. Cette amélioration de la méthode *LAPW* est à l'origine du succès de la méthode de linéarisation basée sur la méthode *LAPW* dans la mesure où elle permet d'étendre cette méthode originelle à une catégorie de composés beaucoup plus large [12,17, 20,21].

#### d.2 méthode APW+lo

Le problème rencontré dans la méthode *APW* était la dépendance en énergie de l'ensemble des fonctions de base. Cette dépendance a pu être éliminée dans la méthode



$LAPW+LO$  mais au prix d'une base de taille plus importante, et de ce fait les méthodes  $APW$  et  $LAPW+LO$  acquièrent toutes deux une limitation importante.

*Sjösted, Nordström* et *Singh* ont apporté une amélioration en réalisant une base qui combine les avantages de la méthode  $APW$  et ceux de la méthode  $LAPW+LO$ . Cette méthode est appelée «  $APW+lo$  » et correspond à une base indépendante de l'énergie (comme l'était la méthode  $LAPW+LO$ ) et qui ne requiert qu'une énergie de coupure d'ondes planes très faiblement supérieure à celle de nécessaire dans le cadre de la méthode  $APW$ . Elle consiste à utiliser une base  $APW$  standard mais en considérant  $U_l(r)$  pour une énergie  $E_l$  fixée de manière à conserver l'avantage apporté par la linéarisation du problème aux valeurs propres. Mais du fait qu'une base d'énergies fixes ne fournit pas une description satisfaisante des fonctions propres, on y ajoute également des orbitales locales qui permettent d'assurer une flexibilité variationnelle au niveau des fonctions de base radiales.

Une base «  $APW+lo$  » est définie par l'association des deux types de fonctions d'onde suivants :

1. Des ondes planes  $APW$  avec un ensemble d'énergies  $E_l$  fixées :

$$\phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II.42})$$

2. Des orbitales locales différentes de celles de la méthode  $LAPW+LO$  définies par :

$$\phi(r) = \begin{cases} 0 & r > R_\alpha \\ \left[ A_{lm} U_l(r, E_l) + B_{lm} \dot{U}_l(r, E_l) \right] Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II.43})$$

Dans un calcul, une base mixte  $LAPW$  et  $APW+lo$  peut être employée pour des atomes différents et même pour des valeurs différentes du nombre  $l$ . En général, on décrit les orbitales qui convergent plus lentement avec le nombre des ondes planes (comme les états  $3d$  des métaux de transition), ou bien les atomes ayant une petite taille de sphère avec la base  $APW+lo$  et le reste avec une base  $LAPW$  [12].

### d.3 concept de la méthode FP-LAPW

Dans la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (*Full Potential Linearized Augmented Plane Waves* :  $FP-LAPW$ ) aucune approximation n'est faite pour la forme du potentiel ni de la densité de charge. Ils sont plutôt développés en des

harmoniques du réseau à l'intérieur de chaque sphère atomique, et en des séries de Fourier dans les régions interstitielles. Ce qui est à l'origine du nom « *Full-Potential* ».

$$V(r) = \begin{cases} \sum_K V_K e^{iKr} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} V_{lm}(r) Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II. 44})$$

De la même manière, la densité de charge est développée sous la forme :

$$\rho(r) = \begin{cases} \sum_K \rho_K e^{iKr} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} \rho_{lm}(r) Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II.45})$$

## II.10 ECHANTILLONNAGE DE LA ZONE DE BRILLOUIN

Les fonctions de Bloch à partir des orbitales de Kohn-Sham  $\phi_i^{KS}$  sont définies, en principe, sur un nombre infini de vecteurs d'onde  $\vec{k}$  de la zone irréductible de Brillouin. Il est nécessaire de résoudre l'équation (II.41) pour chaque point  $\vec{k}$ . Le calcul de l'énergie totale du système s'effectue en intégrant la somme des énergies des bandes de chaque point  $\vec{k}$  :

$$E\alpha \sum_i \frac{1}{\Omega_{BZ}} \int_{BZ} E_{i,k} g_i(\vec{k}) d\vec{k} \quad (\text{II.46})$$

Où  $\Omega_{BZ}$  représente les poids associés à chaque point  $\vec{k}$ . Dans nos calculs, la discrétisation de la zone de Brillouin a été effectuée par l'algorithme de Monkhorst et Pack [22] qui se sert de la symétrie du système pour générer une grille de points.

Nous avons ainsi transformé un système avec un nombre infini d'électrons en un nombre fini de bandes dépendant du nombre d'électrons par une maille élémentaire. Chaque bande est calculée par un nombre fini de points  $k$ .

## II.11 POTENTIEL DE CORRECTION

### a. Le potentiel de Beck-Johnson modifié (mBJ)

Bien que la DFT de Kohn Sham soit une méthode rapide et fiable pour calculer la structure électronique, les propriétés d'état excité comme le gap sont sévèrement sous-estimés pour beaucoup de semi-conducteurs et isolants. Récemment, Tran et Blaha ont proposé une alternatif pour améliorer le calcul du gap par cette méthode en modifiant le potentiel de Becke-Johnson comme suit :

$$v_{x,\sigma}^{BJ}(r) = v_{x,\sigma}^{BR}(r) + \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{5}{6}} \sqrt{\frac{t_\sigma(r)}{\rho_\sigma(r)}} \quad (\text{II.47})$$

Où  $\rho_\sigma = \sum_{i=1}^{N_\sigma} |\psi_{i,\sigma}|^2$  est la densité d'électrons.

Et  $t_\sigma = \left(\frac{1}{2}\right) \sum_{i=1}^{N_\sigma} \nabla^* \psi_{i,\sigma} \nabla \psi_{i,\sigma}$  est la densité d'énergie cinétique.

Le potentiel d'échange de Becke-Roussel (BR), qui a été proposé pour modeler le potentiel de coulomb est

$$v_{r,\sigma}^{BR}(r) = -\frac{1}{b_\sigma(r)} \left( 1 - e^{-x_\sigma(r)} - \frac{1}{2} x_\sigma(r) e^{-x_\sigma(r)} \right) \quad (\text{II.48})$$

Où  $x_\sigma$  est déterminé pour impliquer l'équation non linéaire  $\rho_\sigma, \nabla \rho_\sigma, \nabla^2 \rho_\sigma$  et  $t_\sigma$

$b_\sigma$  est calculé avec  $b_\sigma = \left[ \frac{x_\sigma^3 e^{-x_\sigma}}{8\pi\rho_\sigma} \right]^{\frac{1}{3}}$

Tran et Blaha ont présentés un paramètre  $c$  pour changer les poids relatifs des deux termes dans le potentiel du BJ ainsi le potentiel modifié (TB-mBJ) est

$$v_{x,\sigma}^{TB-mBJ}(r) = c v_{x,\sigma}^{BR}(r) + (3c - 2) \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{5}{6}} \sqrt{\frac{t_\sigma(r)}{\rho_\sigma(r)}} \quad (\text{II.49})$$

Le calcul pour déterminer  $c$  est donné dans [23] comme suit :

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

Où  $V_{cell}$  est le volume des cellules d'unité et  $\alpha$  et  $\beta$  sont deux paramètres libres dont les valeurs sont  $\alpha = -0.012$  et  $\beta = 1.023 \text{ Bohr}^{\frac{1}{2}}$  selon un ajustement aux résultats expérimentaux [24-26].

### b. le potentiel d'Hubbard U

La méthode LDA+U dépasse le cadre de l'approximation LDA et permet de restaurer la discontinuité du potentiel d'échange-corrélation à la traversée de la bande interdite lorsqu'on passe du système à N électrons, au système à N+1 électrons par l'introduction d'une nouvelle fonctionnelle énergie totale de la densité :

$$E^{LDA+U} = E^{LSDA} + E^{e-e} - E_{dc}^{LSDA} \quad (\text{II.50})$$

Où

$$E_{dc}^{LSDA} = \frac{U}{2}n(n-1) - \frac{J}{2}\sum_{\sigma}n^{\sigma}(n^{\sigma}-1)$$

Dans laquelle les corrélations pour les électrons des états localisés étaient prises en compte de manière explicite. Dans cette nouvelle expression de la fonctionnelle énergie totale, les effets d'échange, de non-sphéricité des orbitales d, ainsi que l'invariance du système par rapport au système d'axes choisi sont inclus.

## II.12 LOGICIEL UTILISÉ

Pour l'ensemble de nos calculs nous avons utilisé le logiciel Wien2k

### WIEN2K

Wien2k est un programme informatique écrit en fortran ; développé par Peter Blaha et Karlheinz Schwarz [25] de l'Institut de chimie des matériaux de l'université technique de vienne ; permettant d'effectuer des calculs quantiques sur les solides périodiques.

WIEN2k utilise la méthode de full-potential (linearized) augmented plane-wave et local-orbitals [FP-(L) APW+lo] pour résoudre les équations de kohn-Sham de la théorie de la fonctionnelle de la densité.

Le code a été distribué pour la première fois en 1990.

Le code Wien2k consiste en différents programmes (**Figure II.5**) indépendants qui sont liés par C. Shell Script :

**NN** : C'est un programme qui donne les distances entre plus proches voisins, qui aide à déterminer le rayon atomique de la sphère.

**LSTART** : Un programme qui génère les densités atomiques et détermine comment les différentes orbitales sont traitées dans le calcul de la structure de bande, comme des états du cœur avec ou sans orbitales locales.

**SYMMETRY** : Il génère les opérations de symétrie du groupe spatial, détermine le groupe ponctuel des sites atomiques individuels, génère l'expansion LM pour les harmoniques du réseau et détermine les matrices de rotation locale.

**KGEN** : Il génère une maille  $k$  dans la zone de Brouillin.

**DSTART** : Il génère une densité de départ pour le cycle SCF par la superposition des densités atomiques générées dans LSTART.

Alors un cycle self consistant est initialisé et répété jusqu'à ce que le critère de convergence soit vérifié. Ce cycle s'inscrit dans les étapes suivantes :

**LAPW0** : Génère le potentiel pour la densité.

**LAPW1** : Calcul les bandes de valence, les valeurs propres et les vecteurs propres.

**LAPW2** : Calcul les densités de valence pour les vecteurs propres.

**LCORE** : Calcul les états du cœur et les densités.

**MIXER** : Mélange les densités d'entrée et de sortie.

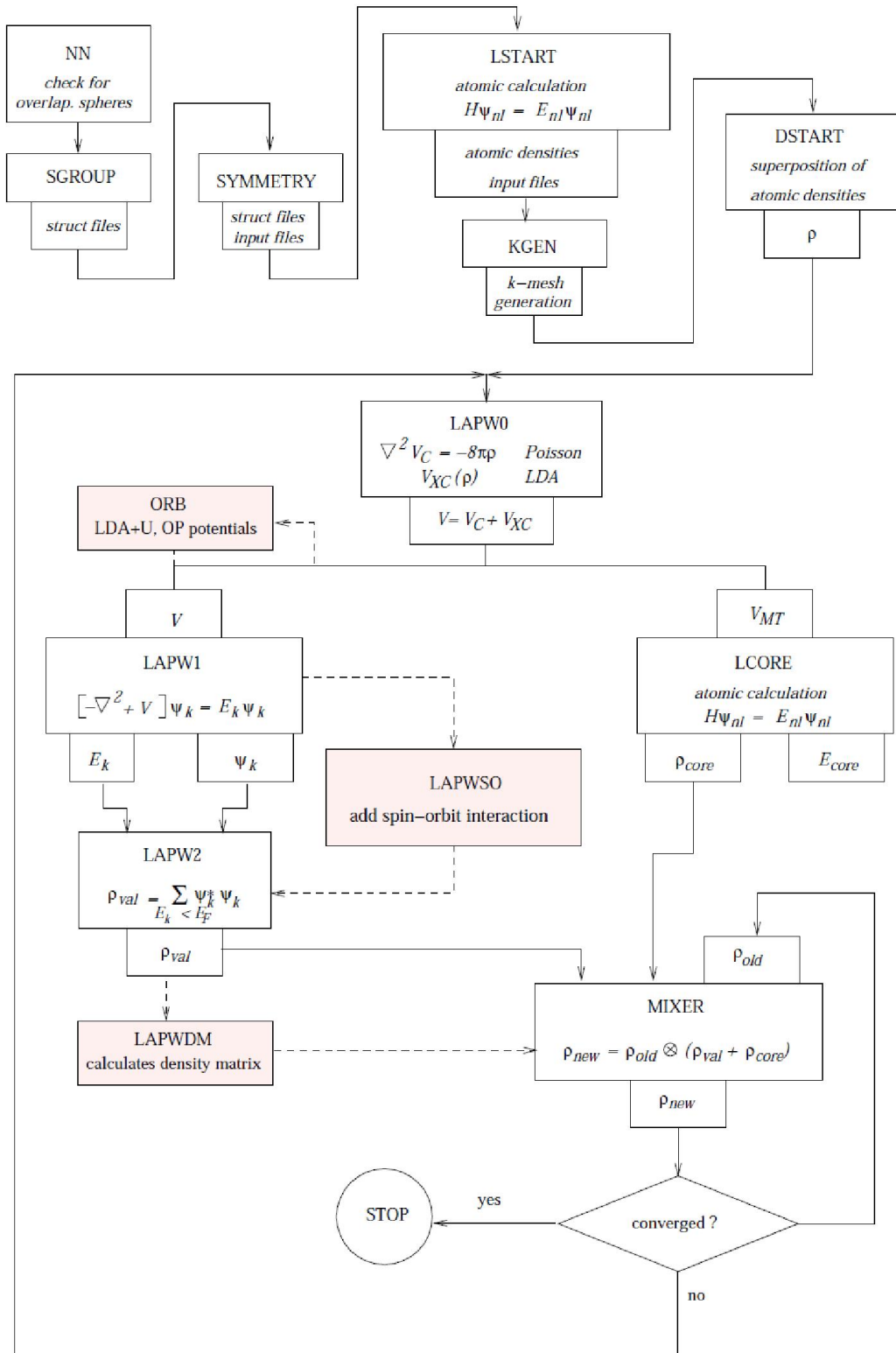


Figure II.4 : Organisation des programmes dans Wien2k [27].

## II.13 CONCLUSION

Dans ce chapitre nous avons présenté la méthodologie nécessaire pour l'étude théorique d'un système solide périodique à N corps et avec l'utilisation du code WIEN2k.

## II.14 REFERENCES

- [1] Robert Eisberg « quantum physics of atoms, molecules, solids, nuclei, and particles » Macmillan Publishing Company (1982).
- [2] D. Marx and J.Hutter, « Ab initio molecular dynamics: Basic theory and advanced methods». Cambridge University Press (2009).
- [3] Y.Yamaguchi, J.D.Godard, Y.Osamura, Henry F.S. « A new dimension to quantum chemistry: Analytic Derivative Methods in Ab initio Molecular Electronic structure theory». Oxford University Press (1994).
- [4] P. Phillips, « Advanced solid state physics». Westview edition (2003).
- [5] C. J. Cramer, « Essentials of computational chemistry: Theories and Models» Wiley edition (2004).
- [6] P. Hohenberg et W. Kohn. Phys. Rev. B, 136 864(1964).
- [7] A.Szabo and Neil S.Ostlund «Modern quantum chemistry, introduction to advanced electronic structure theory ». Mineola, New York (1982).
- [8] W. Kohn, L. J. Sham. Phys. Rev. A, 140 1133(1964).
- [9] Jorge Kohanoff «Electronic structure calculations for solids and molecules: Theory computational methods». Mineola New York (1982).
- [10] R. M. Dreizler, E. K. U. Gross «Density Functional Theory: An approach to the quantum Many-body problem». Springer-Verlag edition (1990).
- [11] S. Lardjane «Etude des propriétés électroniques et magnétiques des oxydes de S.C sous forme de couches minces:  $Zn_{1-x}Co_xO$  ». Thèse de l'Université de Tlemcen (2008).
- [12] E. Megchiche thèse de doctorat de l'Université de Toulouse (2007).

- [13] D.R. Hamman, M. Schluter, et C. Chiang, *Phys. Rev. Lett.*, 43 1494(1979).
- [14] G.B. Bachelet, D.R. Hamman, et M. Schluter, *Phys. Rev.*, B 26, 4199(1982).
- [15] N. Troullier, et J.L. Martins, *Phys. Rev.*, B 43, 8861(1991).
- [16] D. Vanderbilt, *Phys. Rev.*, B, 41, 7892(1990).
- [17] David J.Singh and Lars Nordstom, «Planewaves, pseudopotentials, and the LAPW method». Springer edition (2006).
- [18] T. Takeda and J. Kubler, *J. Phys. F* 5, (1979) 661.
- [19] D. Singh, *Phys. Rev. B* 43, 6388(1991).
- [20] R. Graine thèse de doctorat de l'Université d'Annaba (2008).
- [21] A. Badaoui «Origine du ferromagnétisme dans l'AlN dope par du Mg ». Université de Tlemcen (2008).
- [22] H. J. Monkhorst et J.D. Pack. *Phys. Rev. B*, 13 5188(1976).
- [23] G. Kresse, J. Hafner, *Condens. Matter*, 6 8245(1994).
- [24] G. Kresse, J. Hafner, *Phys. Rev. B*, 47 RC558(1993).
- [25] J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pederson, D.J. Singh, et C. Fioljais. *Phys.Rev. B*, 46 6671(1992).
- [26] P. Blaha, K. Schwarz, G. K.H.Madsen, D. Kvasnicka, J. Luittz. WIEN 2K, An augmented plane wave+local orbitals program for calculating crystal properties, Karlheinz Schwarz, Techn. Universitat, Wien,Austria, (2001).
- [27] [www.wien2k.at](http://www.wien2k.at).



A decorative graphic of a scroll, oriented horizontally. The scroll is white with a black outline and is partially unrolled at both ends. The unrolled portions are shaded in light gray. The text is centered within the unrolled section.

**CHAPITRE III**

**RESULTATS ET DISCUSSION**

### III.1 INTRODUCTION

$\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  (CZTS) est l'un des matériaux les plus prometteurs dans la fabrication des couches absorbantes des cellules photovoltaïques en couche mince. Cependant, bien que ce matériau ait été découvert il y a plus de trente ans pour ces propriétés photovoltaïques, le champ de recherche et d'investigation approfondi sur ce matériau prometteur reste relativement vierge.

Nous nous intéressons dans ce chapitre à l'étude théorique des propriétés structural, électronique et optique du système CZTS, CZTSe, CZGS dans la phase kesterite.

### III.2 RESULTATS ET DISCUSSIONS

#### 1. Détails de calculs

Les calculs ont été effectués avec le logiciel Wien2k. La maille est divisée en deux régions : les sphères atomiques (dites sphères muffin-tin), centrées sur les noyaux, et la région interstitielle située entre les sphères. Dans les sphères muffin-tin la fonction d'onde est remplacée par une fonction atomique, alors que dans la région interstitielle elle est décrite par des ondes planes. D'un point de vue physique, ceci veut dire que tous les électrons (de cœur et de valence) sont considérés dans le calcul et qu'il n'y a pas d'approximation sur le potentiel autour des noyaux. Il s'agit donc d'une méthode dite « tous électrons » et « potentiel complet », C'est pour cette raison que cette approche est l'une des plus précises disponibles actuellement.

Le code permet ainsi de calculer la structure de bande électronique, la densité d'état, la densité de charge électronique et l'énergie totale d'un cristal périodique en utilisant le réseau de bravais ainsi que le groupe de symétrie spatial. L'algorithme est basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), dans sa version LDA, approximation de la densité locale et dans sa version GGA, approximation du gradient généralisé, qui est la plus adaptée pour les oxydes [1].

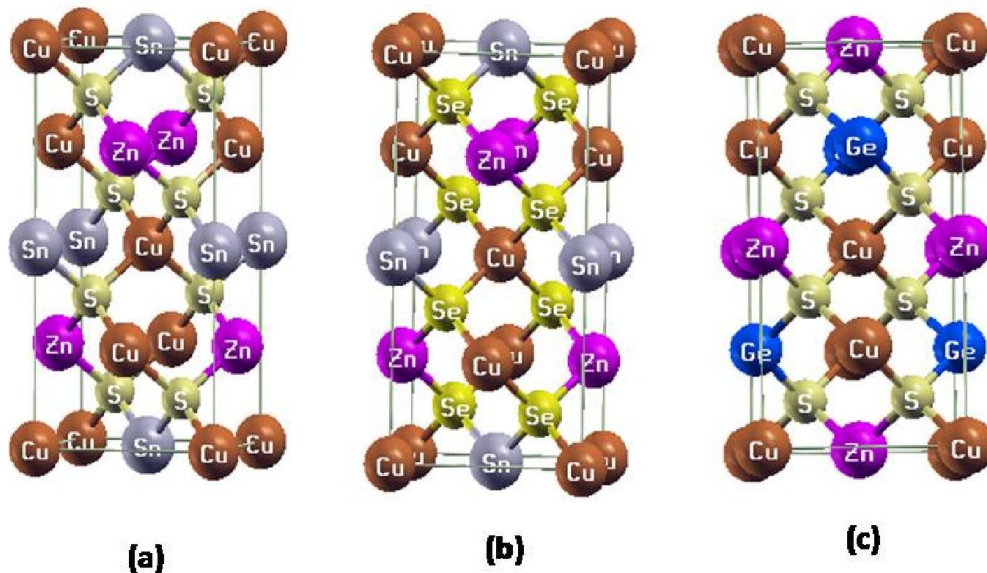
Un calcul self-consistent des solutions des équations de Kohn et Sham est réalisé. Les fonctions de bases, les densités électroniques, et les potentiels sont étendus en combinaison d'harmoniques sphériques autour des sites atomiques, c'est à dire les sphères muffin-tin, avec un cutoff  $l_{\max}=10$  et en ondes planes dans la région interstitielle.

Afin d'obtenir la convergence des valeurs propres, les fonctions d'ondes dans la région interstitielle sont étendues en ondes planes avec un paramètre de coupure (cutoff)

$R_{MT} * K_{max}$  égale à 8 (où  $R_{MT}$  est le rayon moyen des sphères muffin-tin et  $K_{max}$  la norme du plus grand vecteur d'onde utilisé pour le développement en ondes planes des fonctions propres).

Pour tout les systèmes nous avons utilisés un nombre de K-point égale a 1000 dans la première zone de Brillouin.

La structure cristalline présenté dans la figure III.1 des systemes KS-CZTS(Se) et KS-CZGS est une structure cristalline de type chalcopyrite ou les atomes de cuivre occupent les positions wyckoff cordonnées a 2a et 2c, le zinc est situé sur le site 2d alors que l'étéint occupe le site 2b et le soufre se trouve dans le site 8g dans la structure kesterite.



**Figure III.1** : structures cristalline (a).KS-Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> (b). KS-Cu<sub>2</sub>ZnSnSe<sub>4</sub> (c).KS-Cu<sub>2</sub>ZnGeS<sub>4</sub>.

La phase de structure, groupe d'espace , RMT et le parameter de maille a l'équilibre pour tout les systemes étudiés KS-Cu<sub>2</sub>ZnSnS(Se)<sub>4</sub> et KS-Cu<sub>2</sub>ZnGeS<sub>4</sub> sont représentés dans le **tableau III.1**.

**Tableau III. 1** : propriétés structural : phase de structure, groupe d'espace , RMT, le parameter de maille à l'équilibre pour tout les systemes étudiés KS-Cu<sub>2</sub>ZnSnS(Se)<sub>4</sub>, KS-Cu<sub>2</sub>ZnGeS<sub>4</sub>.

Material	structure	Groupe d'espace	RMT	Parametre de maille a l'équilibre	Parametre de maille a la littérature( Å)
Cu <sub>2</sub> ZnSnS <sub>4</sub>	KS	I-4 (N°82)	Cu : <b>2.26</b> Zn : <b>2.26</b> Sn : <b>2.26</b> S : <b>1.85</b>	a= <b>5.507</b> b= <b>5.507</b> c= <b>11.031</b>	<b>5.574[2],5.47[3]</b> <b>5.47[3]</b> <b>10.93 [3]</b>
Cu <sub>2</sub> ZnSnSe <sub>4</sub>	KS	I-4 (N°82)	Cu : <b>2.25</b> Zn : <b>2.25</b> Sn : <b>2.25</b> Se: <b>2.14</b>	a= <b>5.680</b> b= <b>5.680</b> c= <b>11.359</b>	5.941[2]
Cu <sub>2</sub> ZnGeS <sub>4</sub>	KS	I-4 (N°82)	Cu : <b>2.27</b> Zn : <b>2.27</b> Sn : <b>2.20</b> S : <b>1.86</b>	a= <b>5.354</b> b= <b>5.354</b> c= <b>10.604</b>	

Les configurations électroniques des atomes constituant les systèmes CZTS(Se) sont illustrés dans le **tableau III.2**.

**Tableau III.2** : Configuration électronique des atomes constituant les systèmes CZTS(Se)

Elément	Configuration électronique	Nombre d'électrons Z
Cu	[Ar]3d <sup>10</sup> 4s <sup>1</sup>	29
Zn	[Ar]3d <sup>10</sup> 4s <sup>2</sup>	30
Sn	[Kr]4d <sup>10</sup> 5s <sup>2</sup> 5p <sup>2</sup>	50
S	[Ne]3s <sup>2</sup> 3p <sup>4</sup>	16
Se	[Ar]3d <sup>10</sup> 4s <sup>2</sup> 4p <sup>4</sup>	34

## 2. propriétés structurales

La détermination des structures d'équilibre constitue l'étape première et fondamentale dans tout calcul. L'énergie totale a été calculée en variant le volume dans le but de déterminer les paramètres d'équilibre du réseau et le module de compressibilité. La courbe obtenue a été ajustée par l'équation d'état de *Murnaghan* [4] :

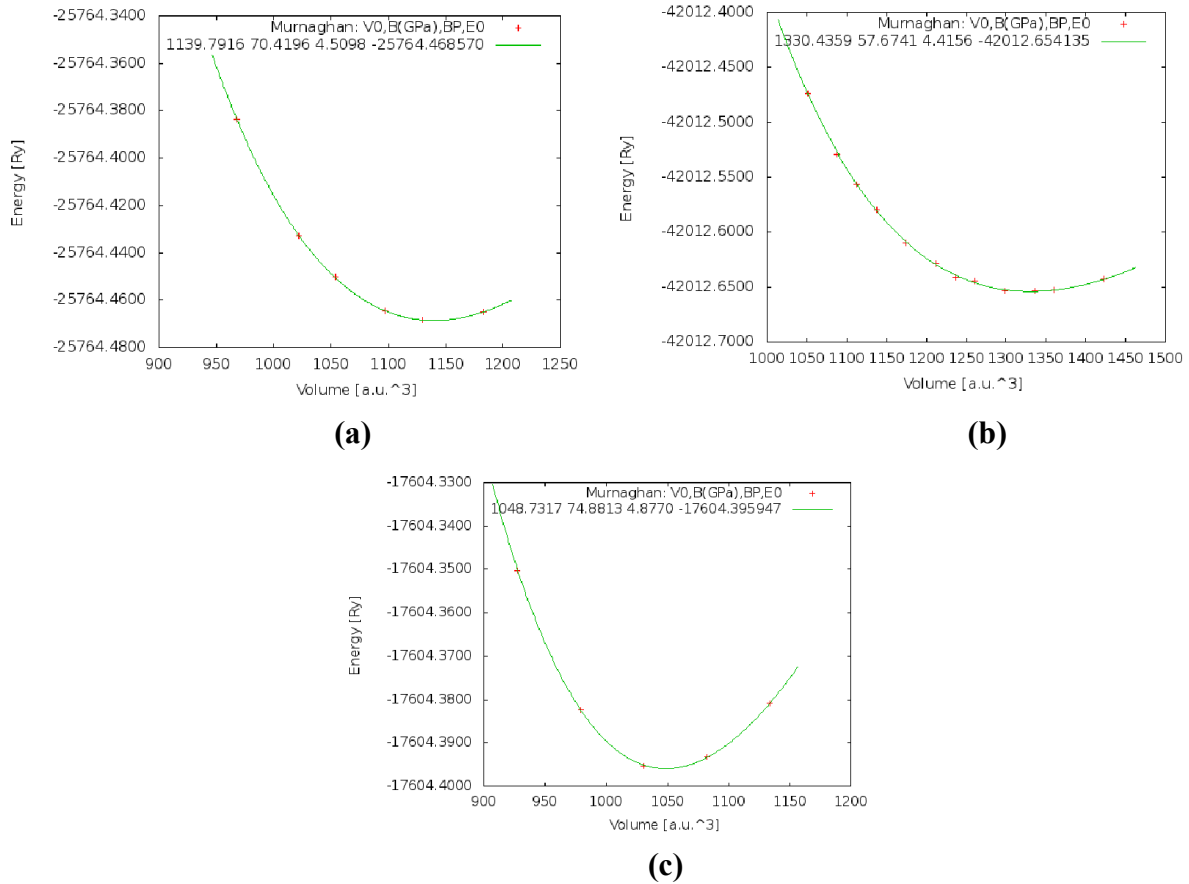
$$E(V) = E_0 + \left[ \frac{BV}{B'_0(B'_0 - 1)} \right] \times \left[ B'_0 \left( 1 - \frac{V_0}{V} \right) + \left( \frac{V_0}{V} \right)^{B'_0} - 1 \right]$$

Où  $E_0$ ,  $B$  et  $V_0$  sont respectivement: l'énergie totale, le module de compressibilité et le volume à l'équilibre.  $B'_0$  est la dérivée du module de compressibilité par rapport à la pression d'équilibre. Le module de compressibilité est évalué au minimum de la courbe  $E(V)$  par la relation :

$$B = V \frac{\partial^2 E}{\partial V^2}$$

L'optimisation structurale s'effectue en calculant l'énergie totale en fonction du volume  $V$ .

La **figure III.2** montre la variation de l'énergie totale en fonction du volume de la cellule unité.



**Figure III.2:** Variation de l'énergie totale en fonction du volume pour KS-CZTS (Se) KS-CZGS .

**Tableau III.3** : energie de stabilité, module de compressibilité  $B$ (Gpa), et sa dérivée pour KS-CZTS (Se) et KS-CZGS.

materiaux	Energie de stabilité du système	Le module de compressibilité $B$ (Gpas)	La dérivée du module de compressibilité $B'_0$
KS-CZTS	-25764.468570	70.4196	4.5098
KS-CZTSe	-42012.654735	57.6741	4.4156
KS-CZGS	-17604.395947	74.8813	4.8770

La variation de l'énergie en fonction du volume pour les composés dans la structure chalcopyrite est représentée sur la **figure III.2**. Les résultats obtenus sont illustrés dans le **tableau III.3**. Ils sont comparés à ceux obtenus expérimentalement et à d'autres prédictions théoriques. Nous avons trouvés que le paramètre du réseau  $a$  (Å) à l'équilibre en utilisant l'approximation GGA pour tout les systèmes étudiés est en accord avec les résultats expérimentaux et théoriques.

### 3. propriétés électroniques

#### a. La structure de bande

Les valeurs des énergies des bandes calculées tout au long des lignes de haute symétrie dans la zone de Brillouin par l'utilisation de l'approximation GGA sont listées dans le **tableau III.4** et représentées sur la **figure III.3**. Le niveau de Fermi (indiqué par une ligne horizontale) est pris comme origine d'énergie.

Le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction au centre de la zone de Brillouin, nous conduit à dire que KS-CZTS(Se) et KS-CZGS est un semi-conducteur à gap direct au point  $\Gamma$ .

Nous remarquons que les valeurs d'énergies de Gap 0.6, 0.4 et 0.3 eV pour les structures KS-CZTS, KS-CZTSe et KS-CZGS respectivement sont bien inférieures aux valeurs

expérimentaux. Le désaccord avec l'expérience s'explique par une défaillance connue de la théorie de la DFT pour les semi-conducteurs et les isolants et qui consiste en la sous-estimation du gap.

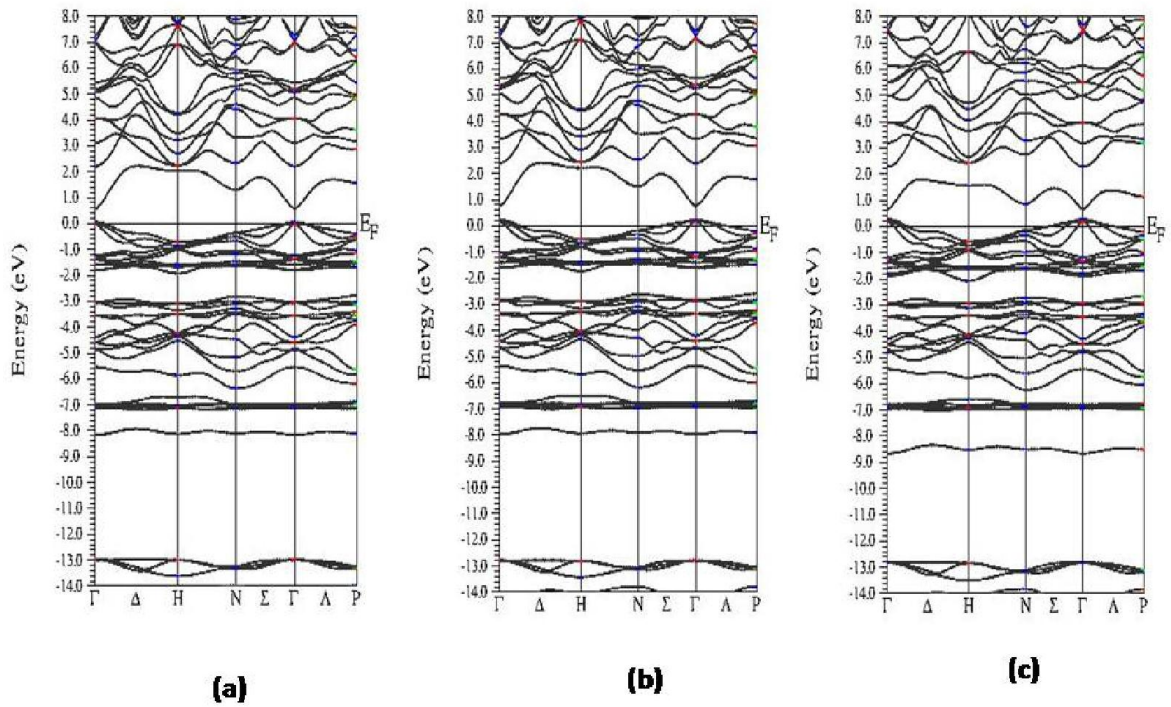
Pour résoudre le problème de la sous estimation de l'énergie de gap nous avons utiliser le potentiel de correction TB-mBJ pour explorer les propriétés électroniques du systèmes KS-CZTS , KS-CZTSe et KS-CZGS, les valeurs des énergies de gap pour toutes les structures étudiées sont calculés à partir des différences d'énergies des maximums des bandes de valence et des minimums des bandes de conduction au centre de la zone de Brillouin (point  $\Gamma$  ). Ces valeurs tabulées dans le tableau III.4 sont proches des valeurs expérimentaux existants. Nous avons constatés qu'il existe des états électroniques au dessus du niveau de Fermi jusqu'à 0.3 eV.

Les états électroniques au dessus de l'énergie de Fermi sont essentiellement constitués par les orbitaux 3d de l'atome de cuivre Cu qui forment la majorité des états électroniques dans le haut de la bande de valence, ces orbitaux sont mal localisé. Ce comportement a, aussi, été constaté dans le cristal AgGaS<sub>2</sub> avec l'approximation PBE-GGA [5].

Pour mieux localiser les états 3d du Cu dans tout les systèmes étudié dans ce chapitre nous avons effectuer des calculs avec la combinaison de potentiel de correction TB-mBJ avec le potentiel d'Hubbard U ; le choix des valeurs de potentiel d'Hubbard utilisé dans ce travaille a été fait par un test; nous avons choisir U=4eV pour les deux structures KS-CZTS et KS-CZTSe et U=2eV pour KS-CZGS.

Les structures de bande des systèmes étudiés avec l'utilisation du potentiel de correction TB-mBJ+U sont illustrés dans la **figures III.4** ; les énergies de bandes interdites calculées à des endroits spécifiques de haute symétrie sont données dans le **tableau III.4** et comparées avec des données trouvées dans la littérature. Nos résultats et la plupart des calculs prédisent que  $E_g(\Gamma-\Gamma) < E_g(L-L) < E_g(X-X)$ . La taille de la bande interdite est de 1.3, 1.0 et 2.0 eV au point  $\Gamma$  pour les systèmes KS-CZTS , KS-CZTSe et KS-CZGS respectivement , qui sont en accord avec d'autres calculs et des résultats expérimentaux [2,3].

La figure III.5 présente le zoom de la structure de bande du système KS-Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> avec l'utilisation de l'approximation PBE-GGA, le potentiel de correction TB-mBJ et le potentiel de correction combiner TB-mBJ+U.



**Figure III.3 :** La structure de bande de (a).KS-CZTS (b).KS-CZTSe (c).KS-CZGS avec l'approximation GGA.



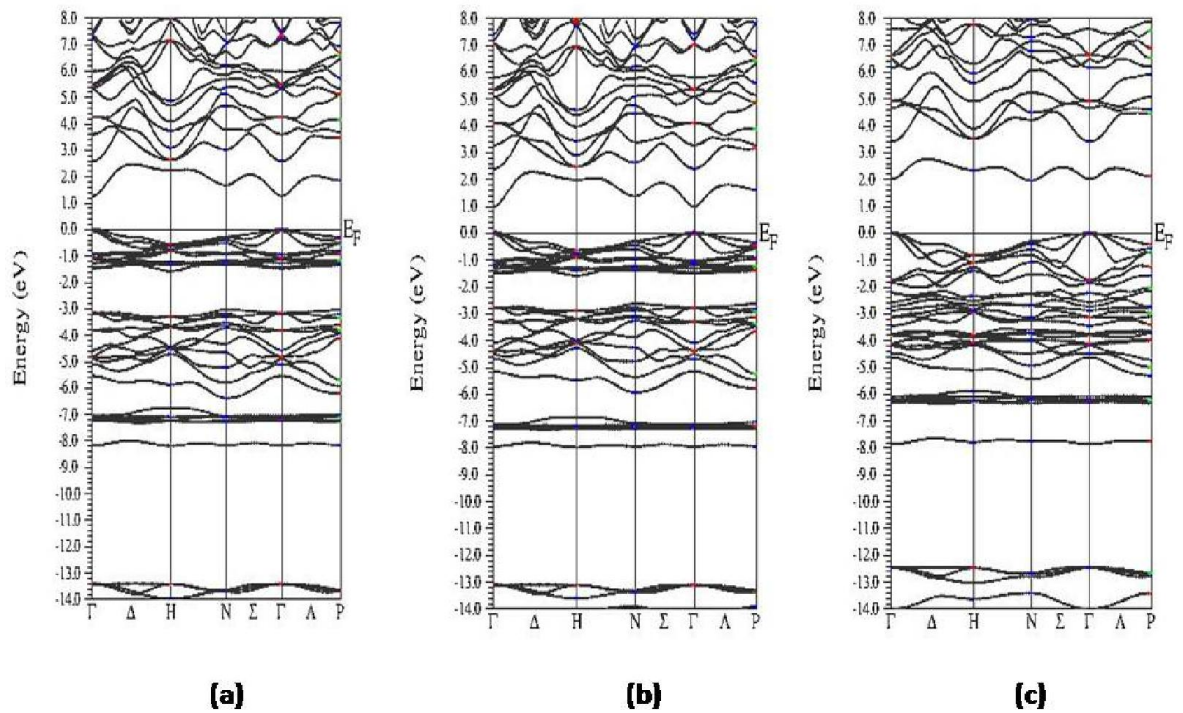


Figure III.4 : La structure de bande de (a).KS-CZTS (b).KS-CZTSe (c).KS-CZGS en utilisant le potentiel de correction TB-mBJ+U.

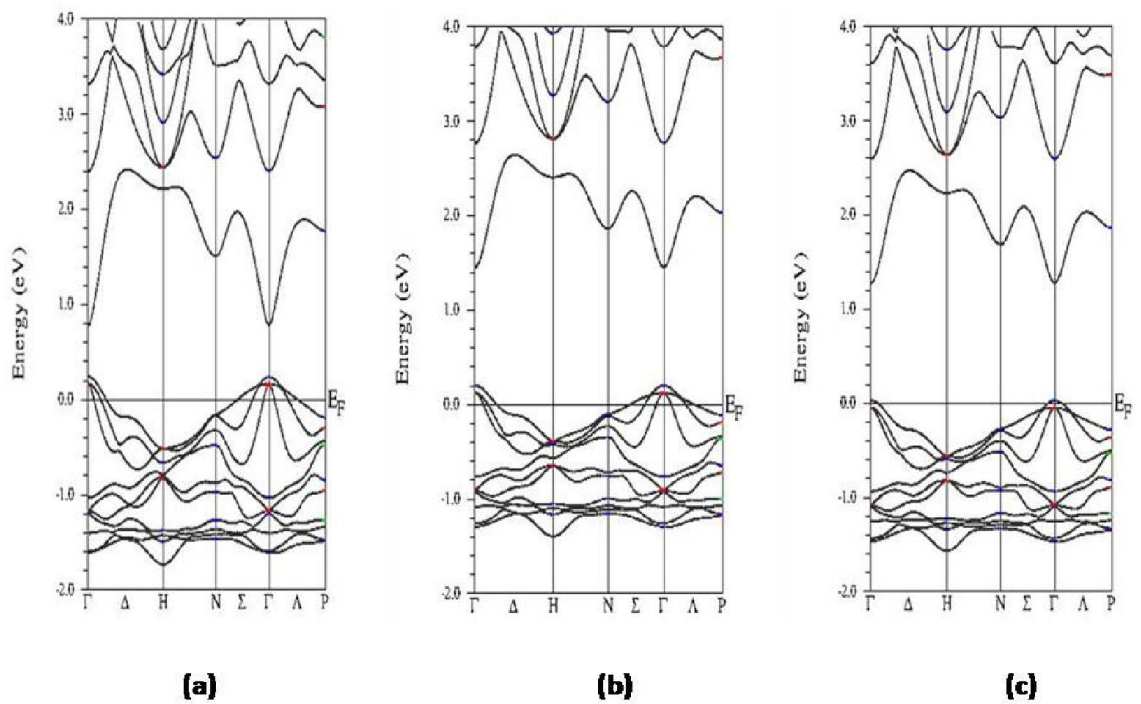


Figure III.5 zoom de la structure de bande de  $\text{KS-Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  avec l'utilisation de (a).GGA, (b).TB-mBJ+U, (c).TB-mBJ+U.

**Tableau III.4 :** Les énergies de bandes interdites des systèmes KS-CZTS(Se) et KS-CZGS avec l'utilisation de l'approximation GGA, et les potentiels de corrections TB-mBJ et TB-mBJ+U.

	Eg (eV) GGA	Eg (eV) TB- mBJ	Eg (eV) TB- mBJ+U	Other calculated values	expérimental
<b>KS- Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub></b>	0.6	1.30	1.30	0.56[6],1.18[2],	1.30[7],1.50[8]
<b>KS- Cu<sub>2</sub>ZnSnSe<sub>4</sub></b>	0.4	1.02	1.00	1.23[2]	
<b>KS- Cu<sub>2</sub>ZnGeS<sub>4</sub></b>	0.3	1.8	2.0		2.0[9]

### b. La densité d'état (DOS)

Les densités d'états (DOS) totales et partielles (PDOS) projetées, calculées en utilisant le potentiel de correction TB-mBJ+U des tous les systèmes étudiés dans cette partie sont illustrées sur les **figures III.6** le niveau de Fermi est pris comme origine des énergies.

Les DOS des composés quaternaires KS-cZTS et KS-CZTSe présente une région profonde comprise entre -15eV et -13eV est dominée principalement par la contribution des états s et p de Sn.

Ces systèmes montrent également une bande de valence comprise entre -8eV et EF dont la bande de valence a une région profonde et une région près de niveau de Fermi : la région profonde est formée principalement des états s et d de Zn, s de Sn et p de S(Se). Alors que la région peu profonde située près de niveau de fermi est constituée principalement par les états d de Cu.

Le haut de la bande de conduction est formé principalement par la contribution de l'état s de Sn et p de S (Se).

La décomposition du moment angulaire des atomes constitutifs de KS-CZGS nous traçons de DOS ; la partie la plus profonde de DOS et comprise entre -15eV et -12.5 eV est constituée des états s de S.

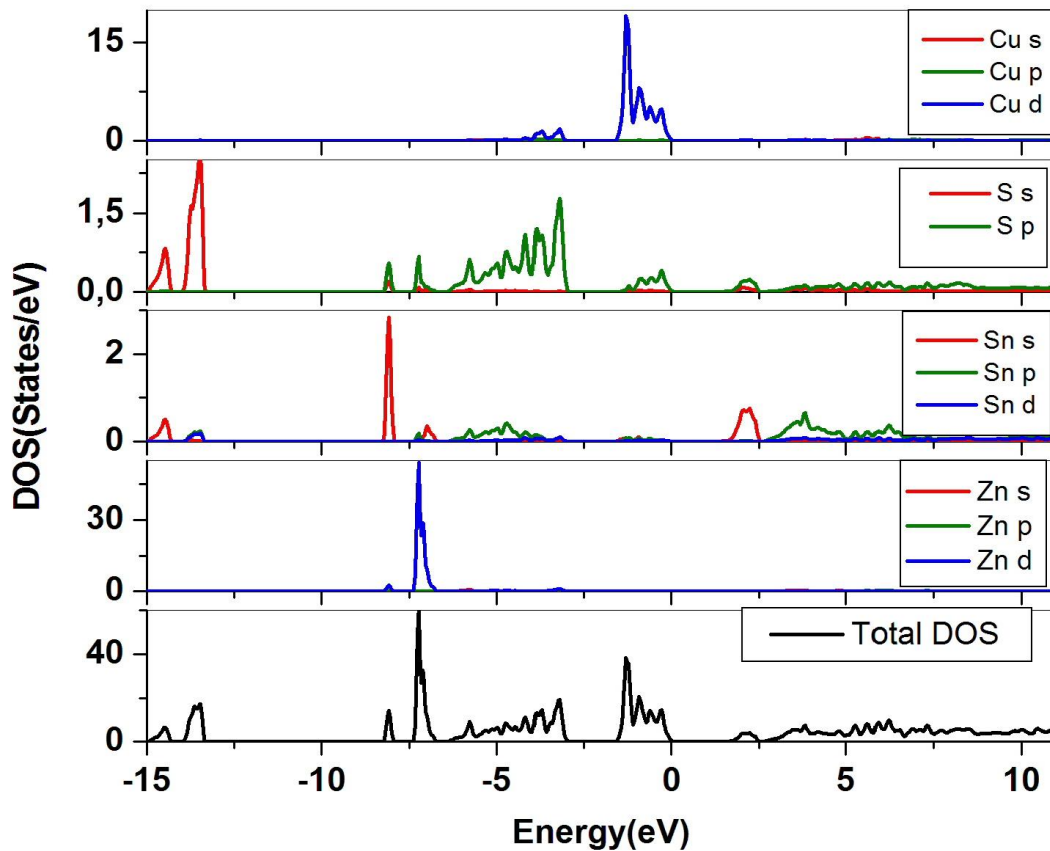
La deuxième partie du DOS comprise entre -8eV et -5eV est dominée par les états d de Zn, s de Ge et une petit mélange des états p de S et p de Ge.

La troisième partie s'étend de -5eV et EF est principalement composée par les états d du Cu avec une petit mélange avec les états p de Cu et S.

Le maximum de la bande de valence est dominé principalement des états d du Cu.

Le minimum de la bande de conduction est constitué par les états s de Ge, p de S et le haut de la bande de conduction est formée par les états p de Cu, Ge et S.

Notre DOS calculé pour la phase kesterite des composés CZTS, CZTSe, CZGS est similaire aux DOS calculés pour les phases kesterite et wurtzite kesterite en utilisant le code WIEN2k [3,10] la seule différence est que le bas de la bande de valence est décalée vers les énergies supérieur de 1eV lors de l'application de potentiel de correction TB-mBJ et TB-mBJ+U.



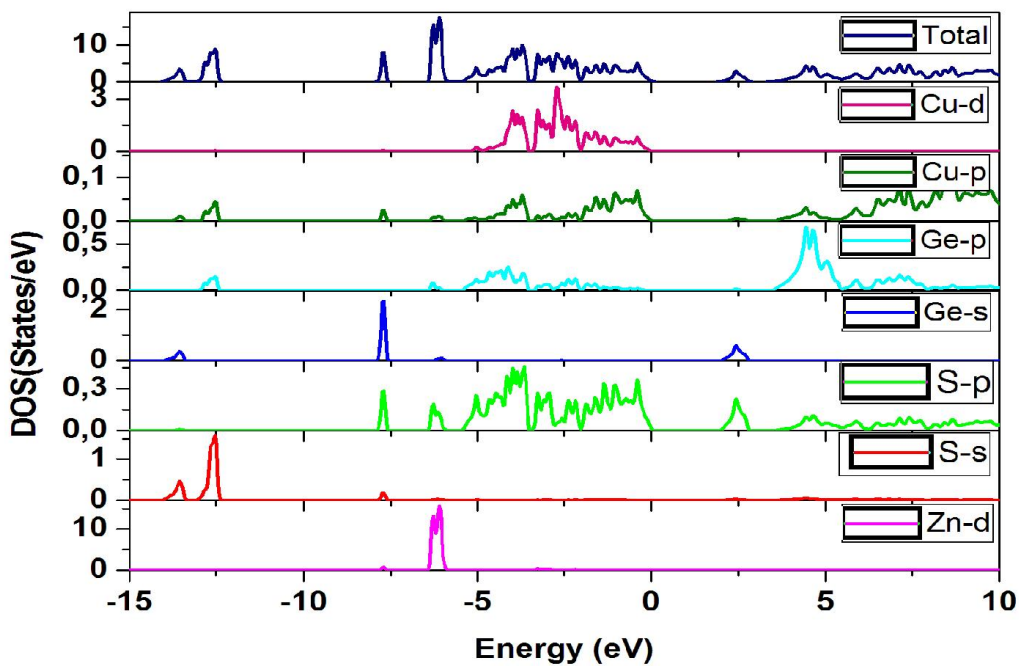
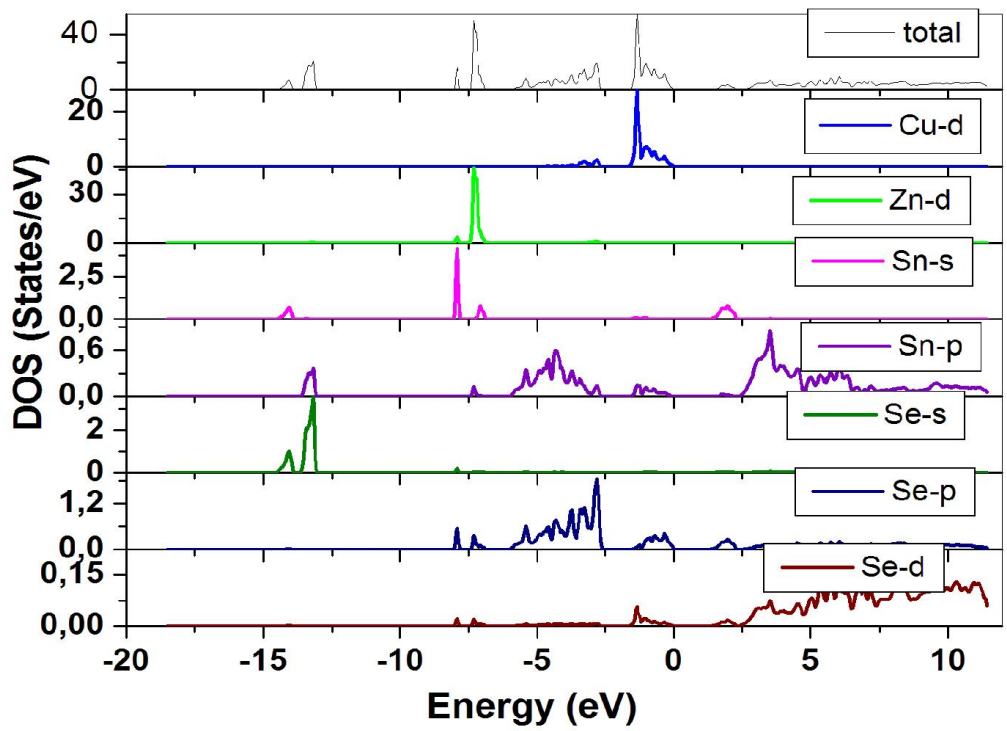


Figure III.6: DOS total et partielle PDOS avec l'utilisation de TB-mBJ+U de (a).KS-Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> (b). KS-Cu<sub>2</sub>ZnSnSe<sub>4</sub> (c). KS-Cu<sub>2</sub>ZnGeS<sub>4</sub>

#### 4. Les propriétés optiques

Les propriétés optiques peuvent être approchées par le calcul de la constante diélectrique  $\epsilon$ :

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega) \quad (1)$$

où  $\epsilon_1(\omega)$  est la partie réelle et  $\epsilon_2(\omega)$  est la partie imaginaire de la constante diélectrique. Ces paramètres sont donnés par les équations:

$$\epsilon_1(\omega) = 1 + \left(\frac{2}{\pi}\right) \int_0^{\infty} \frac{\omega' \epsilon_2(\omega')}{(\omega'^2 - \omega^2)} d\omega' \quad (2)$$

$$\epsilon_2(\omega) = \left(\frac{4\pi e^2}{\omega^2 m^2}\right) \sum_{i,j} \int \langle i | M | j \rangle^2 f_i (1 - f_j) \delta(E_j - E_i - \omega) d^3k \quad (3)$$

Tandis que l'absorption optique est donnée par l'équation :

$$\alpha(\omega) = \frac{\sqrt{2}}{c} \omega \sqrt{-\epsilon_1(\omega) + \sqrt{\epsilon_1^2(\omega) + \epsilon_2^2(\omega)}} \quad (4)$$

La figure III.7 représente la partie réelle de la fonction diélectrique des composés KS-CZTS, KS-CZTSe et KS-CZGS en utilisant l'approximation PBE-GGA et le potentiel de correction TB-mBJ+U.

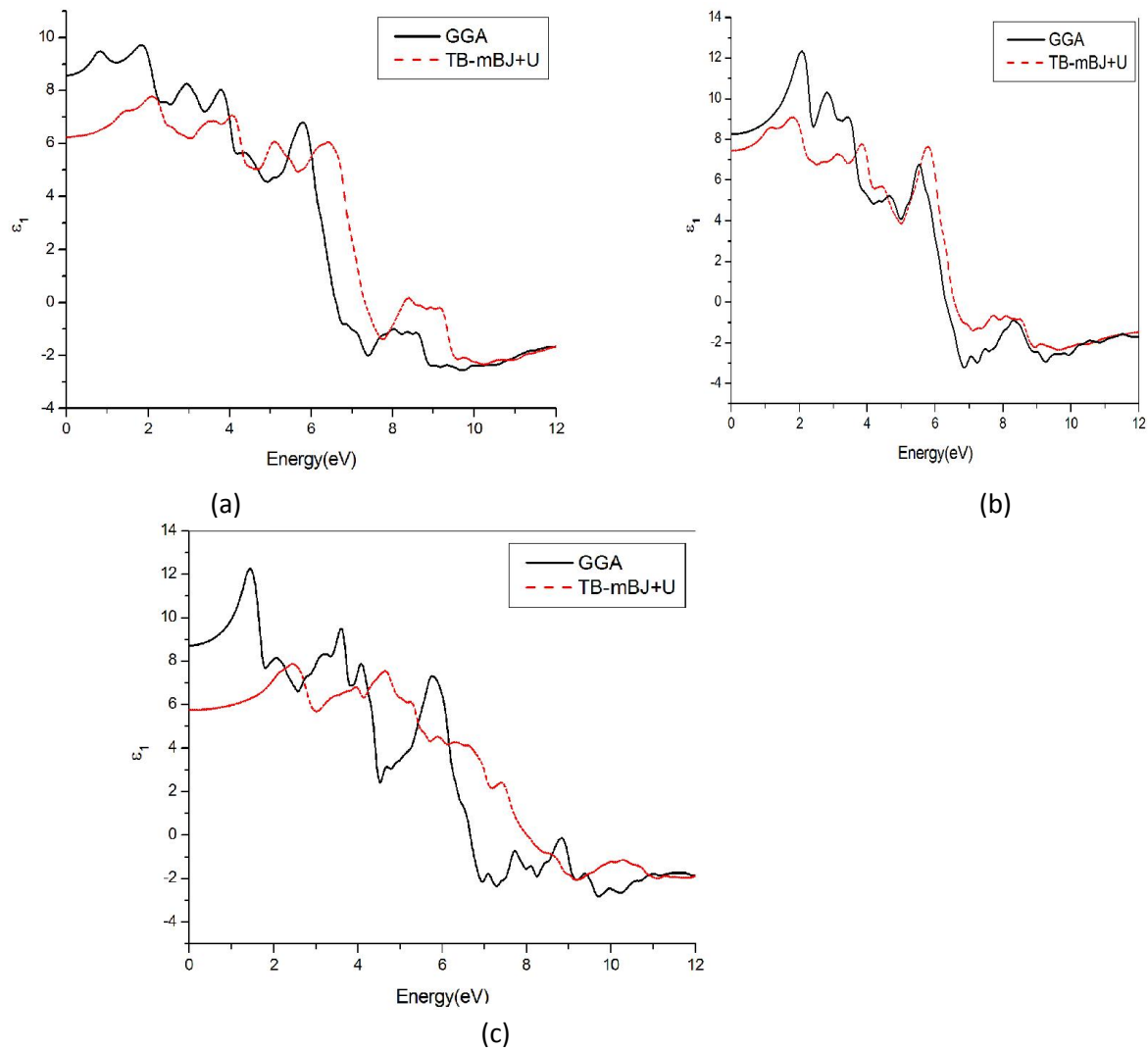
L'analyse de la partie réelle de la fonction diélectrique nous permet de calculer la constante diélectrique macroscopique qui est donnée par la limite de basse énergie.

Les résultats obtenus avec l'utilisation de l'approximation GGA et le potentiel de correction TB-mBJ+U pour tous les systèmes étudiés dans ce chapitre sont illustrés dans le tableau III.5.

D'après les résultats obtenus, nous constatons que les valeurs de la constante diélectrique macroscopique à la fréquence 0 trouvées par le potentiel de correction TB-mBJ+U sont en bon accord avec d'autres résultats théoriques et expérimentaux.

**Tableau III.5 :** la partie réelle de la fonction diélectrique à la fréquence 0 avec l'utilisation de l'approximation GGA et le potentiel de correction TB-mBJ+U du systèmes KS-CZTS(Se) et KS-CZGS.

Materials	$\epsilon_1(\omega)$		
	GGA	TB-mBJ+U	Other results
$\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4\text{-KS}$	8.9	6.2	7.72[2],6.8[11],6.79[12]
$\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4\text{-KS}$	10.1	7.5	11.26[2],8.6[11],8[12]
$\text{Cu}_2\text{ZnGeS}_4\text{-KS}$	10.0	5.8	6.2, 6.4[13]



**Figure III.7 :** la partie réelle de la fonction diélectrique des systèmes (a).KS-CZTS (b).KS-CZTSe (c).KS-CZGS avec l'approximation GGA et le potentiel de correction TB-mBJ+U.

La partie imaginaire de la fonction diélectrique des trois composés étudiés dans ce chapitre KS-Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub>, KS-Cu<sub>2</sub>ZnSnSe<sub>4</sub> et KS-Cu<sub>2</sub>ZnGeS<sub>4</sub> avec l'utilisation de l'approximation PBE-GGA et le potentiel de correction TB-mBJ+U est représentée dans la **figure III.8**.

Notre analyse de la partie imaginaire de la fonction diélectrique prouve que le premier point critique de la fonction diélectrique se produit à 1, 0.6, 0.4 eV en utilisant l'approximation GGA et 1.4, 1 et 2 eV en utilisant le potentiel de correction TB-mBJ+U pour les systèmes KS-CZTS, KS-CZTSe et KS-CZGS respectivement.

Ces points sont la décomposition gamma-gamma, qui donne le seuil des transitions optiques direct entre le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction, ceci est connu comme la limite d'absorption fondamentale.

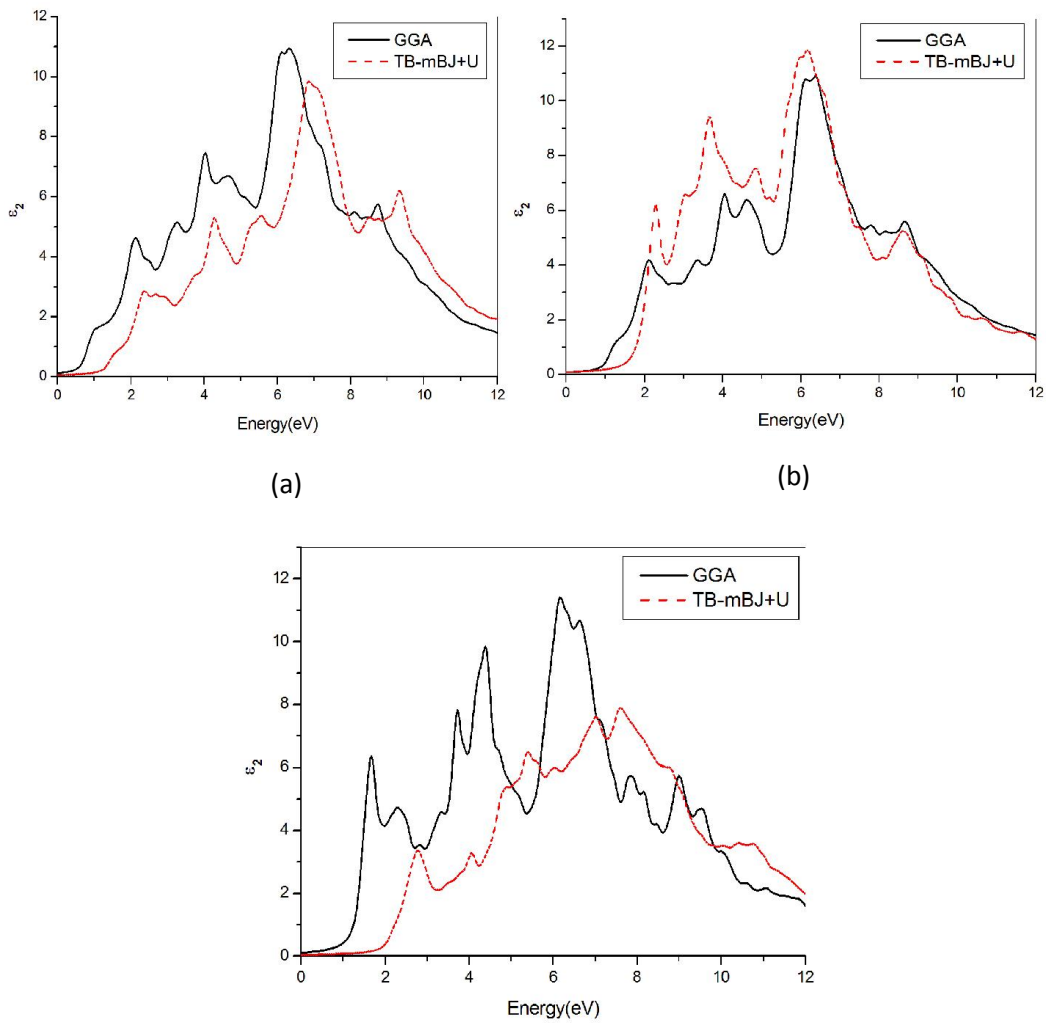
Le premier pic dans la courbe de la partie imaginaire de la fonction diélectrique est à 2 (2.2eV) pour les deux systèmes KS-CZTS et KS-CZTSe et 1.8 (2.5) eV pour le composé KS-CZGS avec l'utilisation de l'approximation PBE-GGA et le potentiel de correction TB-mBJ+U respectivement, cette transition peut être attribuée à la transition du maximum de la bande de valence au premier pic de la bande de conduction.

Le pic principal est d'environ 6eV (7eV) pour le système KS-CZTS, 6 eV (6.2 eV) pour le matériau KS-CZTSe et 6 eV (7 eV) pour le système KS-CZGS en utilisant l'approximation PBE-GGA et le potentiel de correction TB-mBJ+U respectivement.

Il est remarquable ici que l'effet de U est beaucoup plus grand dans le système KS-CZTS par rapport au système KS-CZTSe et KS-CZGS. La différence dans la position énergétique du pic principal, lorsqu'on utilise GGA ou TB-mBJ + U, est d'environ 1eV en CZTS alors qu'elle n'est que de 0,2 eV en KS-CZTSe et KS-CZGS.

La correction dans les états au-dessus de la bande de valence est également plus importante dans le composé KS-CZTS que dans le système KS-CZTSe et KS-CZGS. Ceci suggère que la correction U est très efficace lorsqu'elle est appliquée au CZTS que le composé KS-CZTSe et KS-CZGS.

Considérant que toutes les orbitales de l'atome S et de l'atome Se sont équivalentes dans les deux composés et que l'orbitale d de Se se situe dans la bande de conduction, la différence de l'effet de correction U peut être attribuée au volume de Se supérieur à celui de S et la différence d'électronégativité entre S et Se [7].



**Figure III.8 :** la partie imaginaire de la fonction diélectrique des systèmes (a).KS-CZTS (b).KS-CZTSe (c).KS-CZGS avec l'approximation GGA et le potentiel de correction TB-mBJ+U.

La figure III.9 présente la courbe du coefficient d'absorption de tout les composés étudiés  $\text{KS-Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ ,  $\text{KS-Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$  et  $\text{KS-Cu}_2\text{ZnGeS}_4$  avec l'utilisation de l'approximation PBE-GGA et le potentiel de correction TB-mBJ+U ; les valeurs du coefficient d'absorption trouvés sont présenté dans le **tableau III.6**.

D'après les courbes du coefficient d'absorption nous constatons que les matériaux présentent un écart direct a 0.6eV (1.3eV) pour le système KS-CZTS, 1eV (1.5eV) pour le système KS-CZTSe et 1eV (1.8eV) pour le système KS-CZGS avec l'utilisation de l'approximation PBE-GGA et le potentiel de correction TB-mBJ+U respectivement.



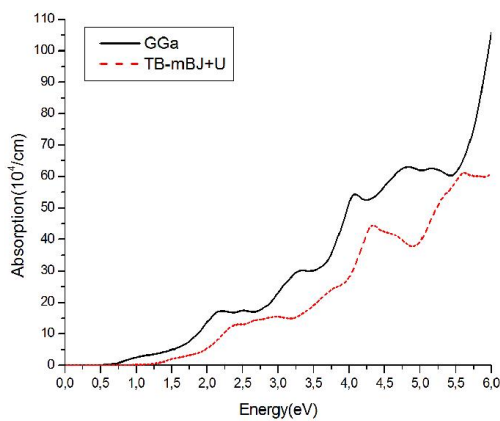
Le coefficient d'absorption est égale a  $4 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1}$  ,  $2.5 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1}$  et  $2 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1}$  avec l'utilisation de potentiel de correction TB-mBJ+U pour les systèmes KS-CZTS, KS-CZTSe et KS-CZGS respectivement.

Les valeurs trouvés par le potentiel de correction TB-mBJ+U pour tous les systèmes étudiées sont proches des valeurs expérimentaux [7].

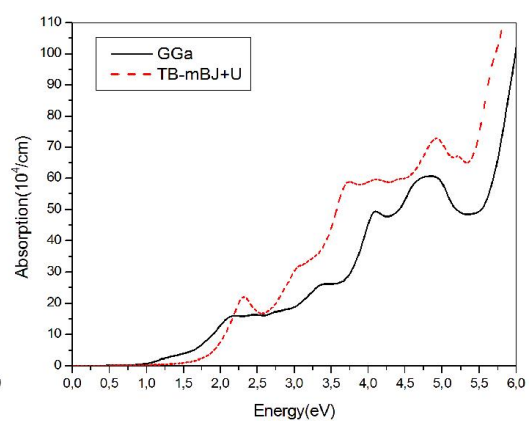
D'après les résultats trouvées nous constatons que le composé KS-Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> est le meilleur film absorbant pour la cellule photovoltaïque du fais de son coefficient d'absorption a l'écart direct proche a l'écart idéal pour la cellule solaire[14].

**Tableau III.6 :** le coefficient d'absorption des systèmes KS-CZTS(Se) et KS-CZGS avec l'utilisation de l'approximation GGA et le potentiel de correction TB-mBJ+U.

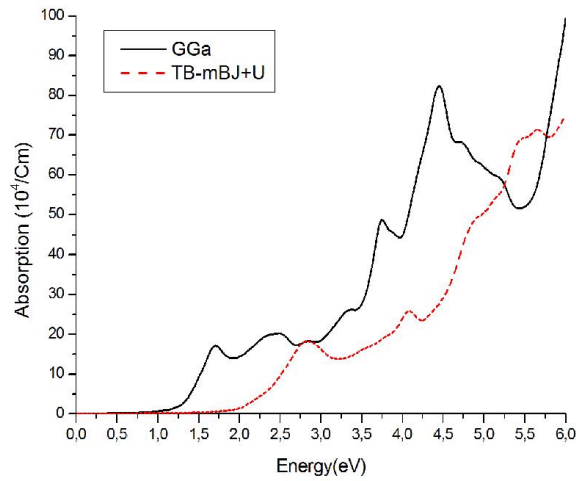
Materials	$\alpha(\omega)$		
	GGA	TB-mBJ+U	Other results
Cu <sub>2</sub> ZnSnS <sub>4</sub> -KS	$10^4$	$4 \cdot 10^4$	$>10^4$ [2]
Cu <sub>2</sub> ZnSnSe <sub>4</sub> -KS	$10^4$	$2.5 \cdot 10^4$	
Cu <sub>2</sub> ZnGeS <sub>4</sub> -KS	$10^4$	$2 \cdot 10^4$	



(a)



(b)



(c)

**Figure III.9 :** le coefficient d'absorption des systèmes (a).KS-CZTS (b).KS-CZTSe (c).KS-CZGS avec l'approximation GGA et le potentiel de correction TB-mBJ+U.

### III.3 CONCLUSION

Dans ce chapitre, nous avons exposés les résultats théoriques basés sur la méthode DFT avec l'approximation GGA et les potentiels de corrections TB-mBJ et TB-mBJ+U en utilisant le code Wien2k. Nous avons traité les propriétés structurales (optimisation de tout les systèmes **KS-CZTS**, **KS-CZTSe**, **KS-CZGS** et aussi les propriétés électroniques (la densité d'état et la structure de bande) ainsi que ses propriétés optiques (la fonction diélectrique, le coefficient d'absorption) avec l'utilisation de l'approximation GGA et les potentiels de correction TB-mBJ et TB-mBJ+U.

## III.4 REFERENCES

- [1] J. Goniakowski, J. M. Holender, L. N. Kantorovich, M. J. Gillan, J. Gillan and J. A. White, *Phys. Rev. B*, 53 257(1996).
- [2] Anima Ghosh, R. Thangavel, M. Rajagopalan, “First principles study of electronic and optical properties of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnX}_4$  ( $X = \text{S, Se}$ ) solar absorbers by Tran–Blaha-modified Becke–Johnson potential approach”, *J Mater Sci* 48, 8259–8267, (2013).
- [3] M. Istiaque Hossain, “Prospects of CZTS solar cells from the perspective of material properties, fabrication methods and current research”, *Chalcogenide Letters* Vol. 9, No. 6, 231 – 242, (2012).
- [4] F. D. Murnaghan, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 30, 5390 (1944).
- [5].C. D. Brunetta, B. Karuppanan, K.A. Rosmus, J.A. Aitken, “The crystal and electronic band structure of the diamond-like semiconductor  $\text{Ag}_2\text{ZnSiS}_4$ ”, *Journal of Alloys and Compounds* 516, 65– 72, (2012).
- [6] Lee A. Burton and Aron Walsh, “Band alignment in SnS thin-film solar cells: Possible origin of the low conversion efficiency”, *Appl. Phys. Lett.* 102, 132111, (2013).
- [7] Persson C J. “Electronic and optical properties of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  and  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ ”, *Appl Phys* 107,053710, (2010).
- [8] Suryawanshi MP, Agawane GL, Bhosale SM, Shin SW, Patil PS, Kim JH, Moholkar AV *Mater Technol Adv Perform Mater*28: 98, (2013).
- [9] M. Leon, S. Levchenko, R. Serna, G. Gurieva, A. Nateprov, J.M. Merino, E.J. Friedrich, U. Fillat, S. Schorr, E. Arushanov, *J. Appl. Phys.* 108, (2010).
- [10] Shiyong Chen, Aron Walsh, Ye Luo, Ji-Hui Yang, X. G. Gong, and Su-Huai Wei, *Phys. Rev B* 82, 195203, (2010).
- [11] Maeda, T.; Nakamura, S.; Wada, T. “Phase stability and electronic structure of In-free photovoltaic semiconductors,  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$  and  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  by first-principles calculation” *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 1165, (2009).
- [12] S. Botti, D. Kammerlander, and Miguel A. L. Marques, “Band structures  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  and  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$  from many-body methods”, *Appl. Phys. Lett.* 98, 241915, (2011).

[13] Nisha Kodan, S. Auluck ,B.R. Mehta Journal of Alloys and Compounds 675 , 236-243, (2016).

[14] *A. Walsh , Sh.Chen , Su-Huai Wei , and Xin-Gao Gong*, “Kesterite Thin-Film Solar Cells: Advances in Materials Modelling of Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub>” Adv. Energy Mater., 2, 400–409, (2012).

## **CHAPITRE IV**

**RESULTATS ET DISCUSSION DES SYSTEMES  
SS-Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> , Cu<sub>2</sub>SnS<sub>3</sub>-Cc, Cu<sub>2</sub>SnS<sub>3</sub>-Cmc21 et  
Cu<sub>2</sub>SnS<sub>3</sub>-Imm2**

## IV.1 INTRODUCTION

Les composés  $Cu_2ZnSnS(Se)_4$  adoptent la structure Kesterite en tant que leur structure de stabilité ; le désordre des occupation des position Wickoff des atomes Cu et Zn peut introduire une confusion entre les phases Kesterite et stannite[1].

Selon les calculs du bilan de photons de Shockley-Queisser, CZTS devrait avoir un rendement de plus de 30% [2-5]. Jusqu'à présent, le rendement expérimental est plutôt faible par rapport a la limite théorique, après l'étude théorique de ce composé dans le chapitre précédent, il est convient de chercher quelques raisons possibles de cette limite expérimentale.

Parmi ces raisons possibles, le désordre des occupations des positions Wickoff pour les atomes Cu et Zn (formation de la phase stannite) et la formation de certaines phases secondaires qui perturbent l'homogénéité du film absorbant.

Dans ce chapitre nous nous sommes intéressés de l'étude théorique en utilisant le code WIEN2k, dont sa fonctionnelle DFT avec l'approximation GGA et avec le potentiel de correction TB-mBJ+U des composes  $SS-Cu_2ZnSnS_4$  ,  $Cu_2SnS_3-Cc$ ,  $Cu_2SnS_3-Cmc21$  et  $Cu_2SnS_3-Imm2$ .

## IV.2 RESULTATS ET DISCUSSION

### 1. Détail du calcul

Les calculs ont été effectués avec le logiciel Wien2k en utilisant la méthode DFT-GGA. Un calcul self-consistent des solutions des équations de Kohn et Sham est réalisé. Les fonctions de bases, les densités électroniques, et les potentiels sont étendus en combinaison d'harmoniques sphériques autour des sites atomiques, c'est à dire les sphères muffin-tin, avec un cutoff  $l_{\max}=10$  et en ondes planes dans la région interstitielle.

Afin d'obtenir la convergence des valeurs propres, les fonctions d'ondes dans la région interstitielle sont étendues en ondes planes avec un paramètre de coupure (cutoff)  $R_{MT} * K_{\max}$  égale à 8 (où  $R_{MT}$  est le rayon moyen des sphères muffin-tin et  $K_{\max}$  la norme du plus grand vecteur d'onde utilisé pour le développement en ondes planes des fonctions propres). Le nombre de Kpoint utilisé pour tout les systèmes étudiés  $SS-Cu_2ZnSnS_4$ ,  $Cu_2SnS_3-Cc$ ,  $Cu_2SnS_3-Cmc21$  et  $Cu_2SnS_3-Imm2$  est égale a 1000.

Le **tableau IV.1** résume les paramètres d'entrés (nombre d'électrons  $Z$ , et la configuration électronique) utilisés dans notre calcul.

**Tableau IV.1** : Configuration électronique des atomes constituant les systèmes  $SS-Cu_2ZnSnS_4$ ,  $Cu_2SnS_3-Cc$ ,  $Cu_2SnS_3-Cmc21$  et  $Cu_2SnS_3-Imm2$

Elément	Configuration électronique	Nombre d'électrons $Z$
Cu	$[Ar]3d^{10}4s^1$	29
Zn	$[Ar]3d^{10}4s^2$	30
Sn	$[Kr]4d^{10}5s^25p^2$	50
S	$[Ne]3s^23p^4$	16

## 2. Propriété structural

La figure **IV.1** présente la structure cristalline des systèmes étudiés dans ce chapitre  $Cu_2ZnSnS_4$  dans sa phase stannite, et les phases secondaires du système  $Cu_2ZnSnS_4$   $Cu_2SnS_3-Cc$ ,  $Cu_2SnS_3-Cmc21$  et  $Cu_2SnS_3-Imm2$ .

Pour déterminer les propriétés structurales au voisinage de l'équilibre, une procédure consiste à évaluer l'énergie totale du système pour différentes valeurs du paramètre du réseau. Ensuite les résultats obtenus sont ajustés par une équation d'état empirique où l'état fondamental correspond à l'énergie minimale dans notre travail nous avons utilisé l'équation Murnaghan.

Le paramètre de réseau à l'équilibre  $a_0$  est donné par le minimum de la courbe d'énergie  $E_{tot}$  (équation **IV.1**). Le module de compressibilité  $B$  est déterminé à partir de la courbure de cette courbe (équation **IV.2**) et sa dérivée  $B'$  est déterminé à partir de l'équation **IV.3**.

$$V = V_0 \left[ 1 + \frac{B'}{B} \right]^{-\frac{1}{B'}} \quad (\text{IV.1})$$

$$B = V \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \quad (\text{IV.2})$$

$$E = E_0 + \frac{B}{B'(B'+1)} \left[ V \left( \frac{V_0}{V} \right)^{B'} - V_0 \right] + \frac{B}{B'} (V - V_0) \quad (\text{IV.3})$$

La figure (**IV.2**) présente la variation de l'énergie totale en fonction du volume des systèmes  $SS-Cu_2ZnSnS_4$ ,  $Cu_2SnS_3-Cc$ ,  $Cu_2SnS_3-Cmc21$  et  $Cu_2SnS_3-Imm2$  à l'état stœchiométrique. Les résultats obtenus, paramètre de réseau à l'équilibre  $a_0$ , le module de compressibilité  $B$  et sa dérivée  $B'$  sont reportés dans le tableau (**III-2**).

En comparant nos résultats avec ceux de l'expérience, on remarque que nos résultats sont en bon accord avec l'expérience et avec les résultats théoriques.

**Tableau IV.2:** Les rayons muffin-tin  $R_{MT}$  et le nombre des points  $k$  utilisés



Materiaux	structure	Groupe d'espace	RMT	Parameter de maille ( Å )	Parameter de maille dans la literature ( Å )
$Cu_2ZnSnS_4$	SS	I-42m (N°121)	Cu :2.25 Zn :2.25 Sn :2.25 S :2.14	a=5.432 b=5.432 c=10.823	5.637[6],5.46[7] 5.46[7] 10.95[6]
$Cu_2SnS_3$	monoclinic	Cc	Cu :2.30 Sn :2.29 S :2.04	a=6.709 b=6.741 c=11.620	6.71[7] 6.74[7] 11.62[7]
$Cu_2SnS_3$	Orth	Cmc21	Cu :2.31 Sn :2.29 S :2.05	a=11.575 b=6.691 c=6.400	11.58[7] 6.70[7] 6.40[7]
$Cu_2SnS_3$	Orth	Imm2	Cu :2.30 Sn :2.30 S :2.04	a=11.612 b=3.923 c=5.428	11.61[7] 3.92[7] 5.43[7]

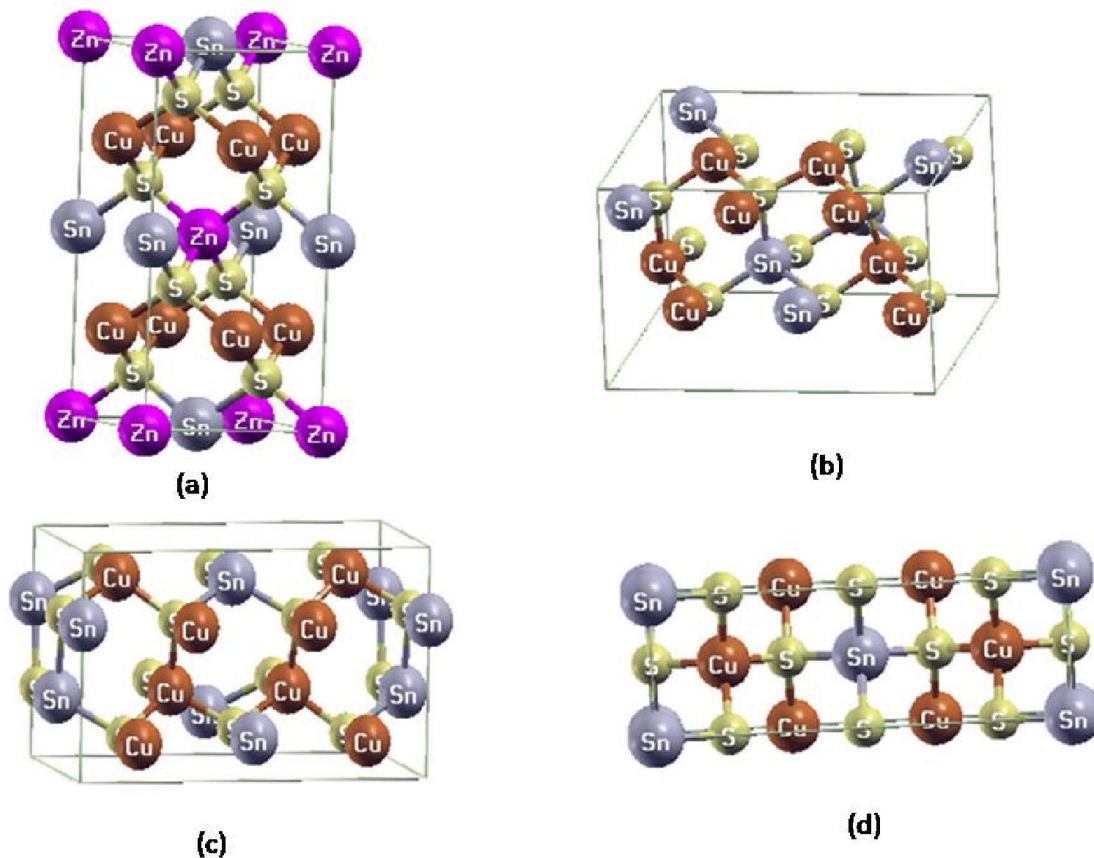
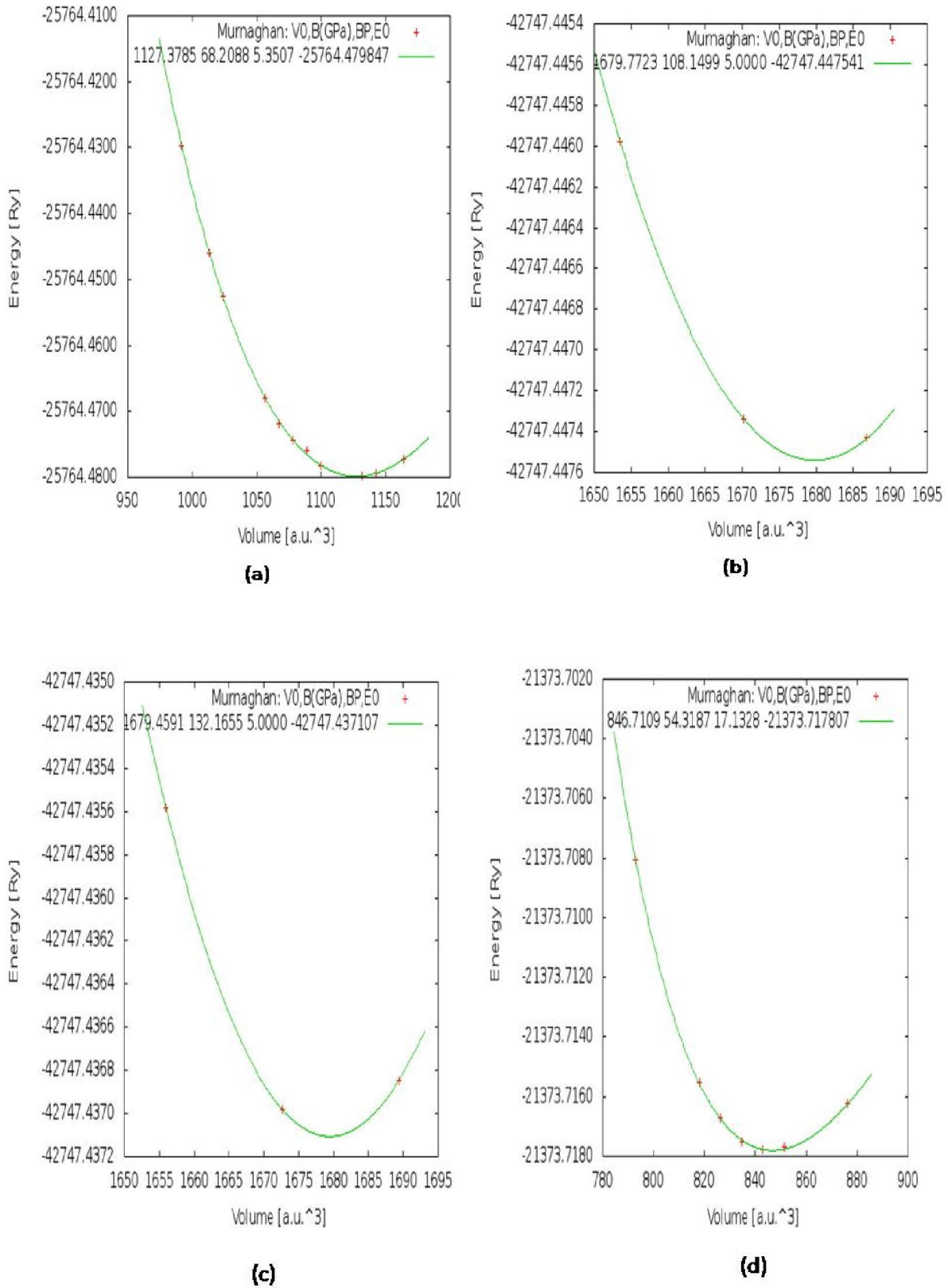


Figure IV.1 : structures cristalline (a).SS-Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> (b). Cu<sub>2</sub>SnS<sub>3</sub>-Cc (c). Cu<sub>2</sub>SnS<sub>3</sub>-Cmc21 (d). Cu<sub>2</sub>SnS<sub>3</sub>-Imm2.



**Figure IV.2** : variation de l'énergie totale en fonction du volume pour (a). $SS-Cu_2ZnSnS_4$  (b).  $Cu_2SnS_3-Cc$  (c).  $Cu_2SnS_3-Cmc21$  (d).  $Cu_2SnS_3-Imm2$ .

**Tableau IV.3** : energie de stabilité , module de compressibilité **B**(Gpa), et sa dérivée pour  $SS-Cu_2ZnSnS_4$  ,  $Cu_2SnS_3-Cc$ ,  $Cu_2SnS_3-Cmc21$  et  $Cu_2SnS_3-Imm2$ .

materiaux	Energie de stabilité du système	Le module de compressibilité B (Gpas)	La dérivée du module de compressibilité $B'_0$
<b>SS-CZTS</b>	-25764.468570	70.4196	4.5098
<b><math>Cu_2SnS_3-Cc</math></b>	-42012.654735	57.6741	4.4156
<b><math>Cu_2SnS_3-Cmc21</math></b>	-17604.395947	74.8813	4.8770
<b><math>Cu_2SnS_3-Imm2</math></b>	-17604.395947	74.8813	4.8770

### 3. Propriétés électroniques

Les calculs des structures de bande pour nos composés étudiés dans ce chapitre  $SS-Cu_2ZnSnS_4$ ,  $Cu_2SnS_3-Cc$ ,  $Cu_2SnS_3-Cmc21$  et  $Cu_2SnS_3-Imm2$ , ont été réalisés suivant la direction de haute symétrie dans la première zone de Brillouin, dont le niveau de Fermi est pris comme origine d'énergie.

Une étude Ab-initio a été réalisée en se basant sur l'approximation GGA, les courbes des structures de bandes obtenues pour tous les systèmes étudiés  $SS-Cu_2ZnSnS_4$ ,  $Cu_2SnS_3-Cc$ ,  $Cu_2SnS_3-Cmc21$  et  $Cu_2SnS_3-Imm2$  sont illustrées dans la figure **IV.3**.

A travers courbes nous constatons que tout les composés  $SS-Cu_2ZnSnS_4$ ,  $Cu_2SnS_3-Cc$ ,  $Cu_2SnS_3-Cmc21$  et  $Cu_2SnS_3-Imm2$  possèdent un gap direct au point  $\Gamma$  centre de la zone de Brillouin.

Les valeurs des énergies de gaps obtenus des composés  $SS-Cu_2ZnSnS_4$ ,  $Cu_2SnS_3-Cc$ ,  $Cu_2SnS_3-Cmc21$  et  $Cu_2SnS_3-Imm2$  l'objectif de nos calculs dans cette section d'étude, sont résumé dans le tableau **IV.3**

A titre comparatif des  $E_g$  trouvé en utilisant l'approximation GGA avec autre résultats expérimentaux, il est clair qu'il y a une forte différence.

Cette différence connue par la sous estimation de l'énergie de gap, qui peut aller jusqu'à 50% par rapport à l'expérience, le problème majeur des calculs ab-initio basés sur la DFT (GGA ou LDA approximation).[8-10].

Pour améliorer les propriétés électroniques des matériaux étudiés et approcher de valeurs expérimentales des énergies de gap nous avons introduit le potentiel de correction TB-mBJ.

Les courbes des structures de bandes trouvés avec l'approximation du potentiel de correction TB-mBJ sont similaires à ceux trouvés par l'approximation GGA avec des états en dessus de niveau de Fermi qui est pris comme origine d'énergie dans tout les courbes.

Ces états sont due la contribution des orbitales d de l'atome de cuivre (Cu) qui sont mal localisé au niveau de Fermi comme bien interpréter dans l'étude de la densité d'état total et partiel DOS et PDOS.

Pour résoudre cette situation problème nous avons réalisé une étude théorique avec l'utilisation du potentiel de correction TB-mBJ et Hubbard U combiner TB-mBJ+U ; les courbes des structures de bande de nos composés  $SS-Cu_2ZnSnS_4$ ,  $Cu_2SnS_3-Cc$ ,  $Cu_2SnS_3-Cmc21$  et  $Cu_2SnS_3-Imm2$  sont illustré dans la figure **IV.4**.

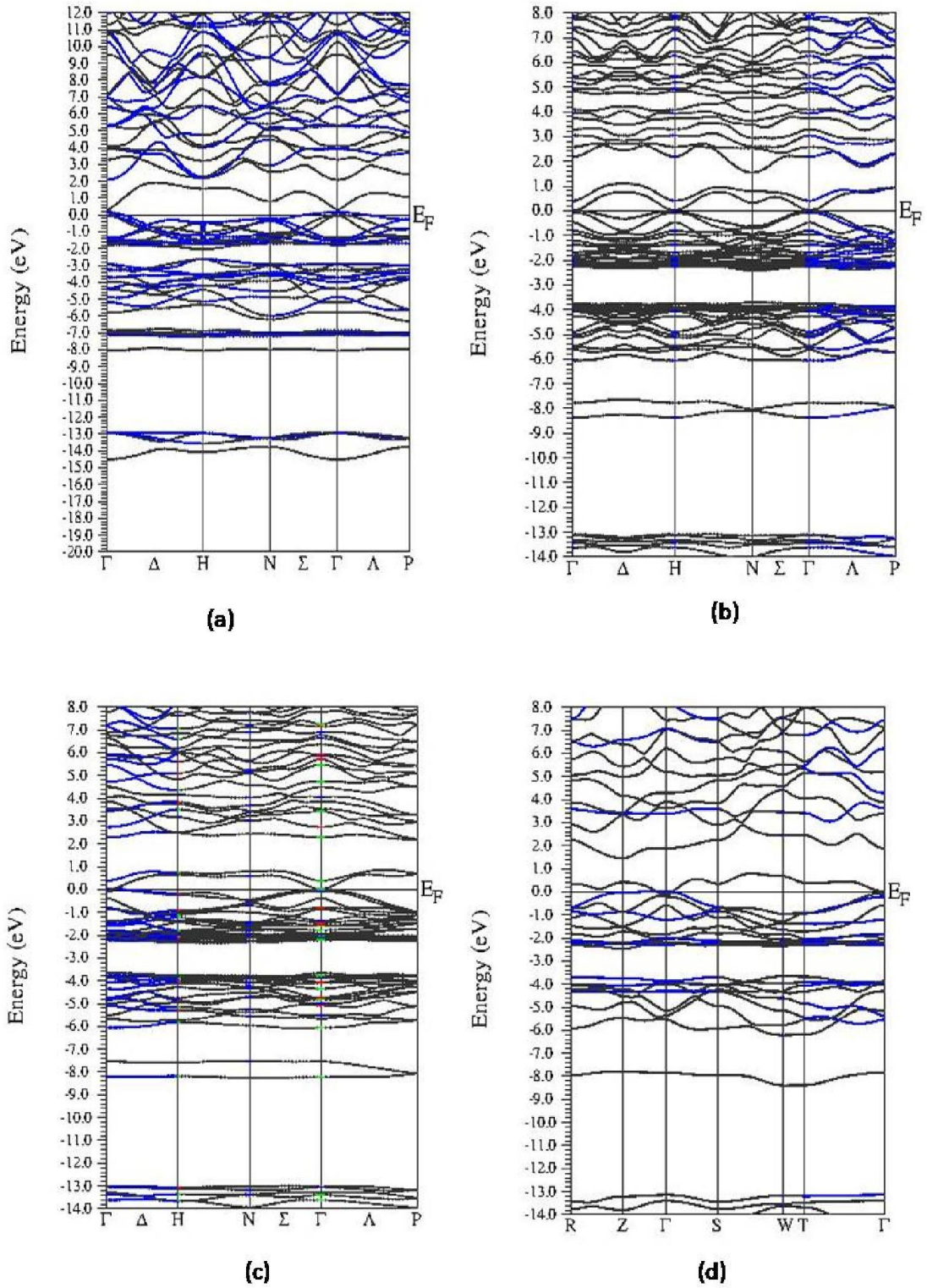
Le choix des valeurs du potentiel d'Hubbard U est fais par un test  $U=4$  eV tout les composé étudié dans ce chapitre  $SS-Cu_2ZnSnS_4$ ,  $Cu_2SnS_3-Cc$ ,  $Cu_2SnS_3-Cmc21$  et  $Cu_2SnS_3-Imm2$ .

Les valeurs des énergies de gaps obtenus des composés  $SS-Cu_2ZnSnS_4$ ,  $Cu_2SnS_3-Cc$ ,  $Cu_2SnS_3-Cmc21$  et  $Cu_2SnS_3-Imm2$  l'objectif de nos calculs dans cette section d'étude avec l'utilisation du potentiel de correction TB-mBJ+U , sont résumé dans le tableau **IV.3**.

Les résultats obtenus des composés  $SS-Cu_2ZnSnS_4$ ,  $Cu_2SnS_3-Cc$ ,  $Cu_2SnS_3-Cmc21$  et  $Cu_2SnS_3-Imm2$  avec l'utilisation du potentiel de correction TB-mBJ+U, sont en bon accord avec des résultats expérimentaux.

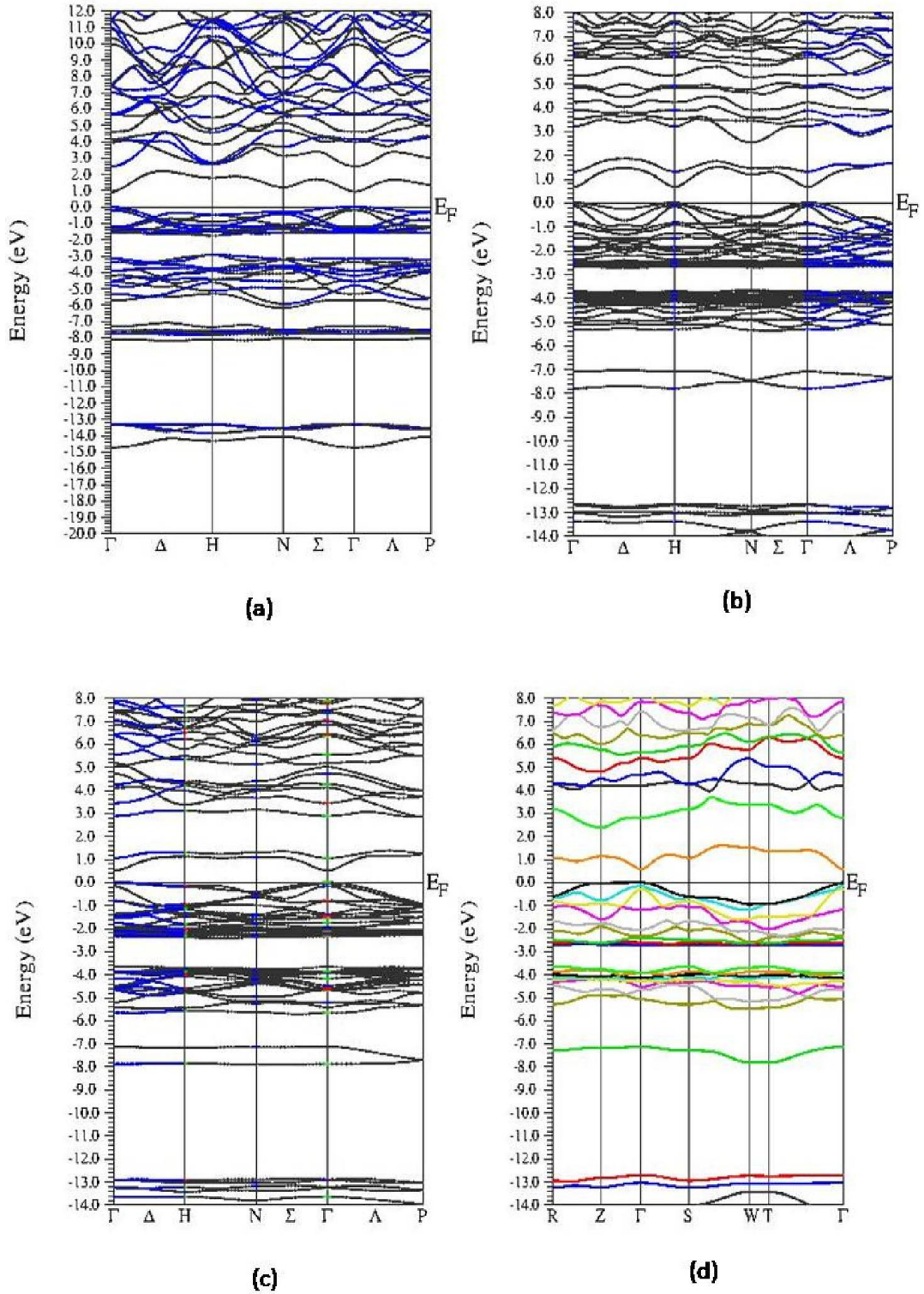
**Tableau IV.4:** Les énergies de bandes interdites calculées à des endroits spécifiques de haute symétrie du systèmes KS-CZTS(Se) et KS-CZGS avec l'utilisation de l'approximation GGA, et les potentiels de corrections TB-mBJ et TB-mBJ+U.

	Eg (eV) GGA	Eg (eV) TB- mBJ	Eg (eV) TB- mBJ+U	Other caluced values	expérimental
$Cu_2ZnSnS_4-SS$	-	0.2	0.8	0.50[7],1.17[6]	1.0[6]
$Cu_2SnS_3- Cc$	-	-	0.7	0.09[7], 0.95[7] 0.84[11]	-
$Cu_2SnS_3- Cmc21$	-	-	0.8	0.11[7], 1.35[7]	-
$Cu_2SnS_3- Imm2$	-	-	0.6	-	-



**Figure IV.3 :** La structure de bande de (a). $SS-Cu_2ZnSnS_4$  (b).  $Cu_2SnS_3-Cc$  (c).  
 $Cu_2SnS_3-Cmc21$  (d).  $Cu_2SnS_3-Imm2$  avec l'approximation GGA.





**Figure IV.4 :** La structure de bande de (a). $SS-Cu_2ZnSnS_4$  (b).  $Cu_2SnS_3-Cc$  (c).  
 $Cu_2SnS_3-Cmc21$  (d).  $Cu_2SnS_3-Imm2$  en utilisant le potentiel de correction TB-mBJ+U

#### 4. Propriétés optiques

##### a. Partie réelle de la fonction diélectrique

La partie réelle de la fonction diélectrique pour les composés  $SS-Cu_2ZnSnS_4$ ,  $Cu_2SnS_3-Cc$ ,  $Cu_2SnS_3-Cmc21$  et  $Cu_2SnS_3-Imm2$  sont représentés sur la figure IV.5 ; le calcul se fait avec l'approximation GGA et le potentiel de correction TB-mBJ+U.

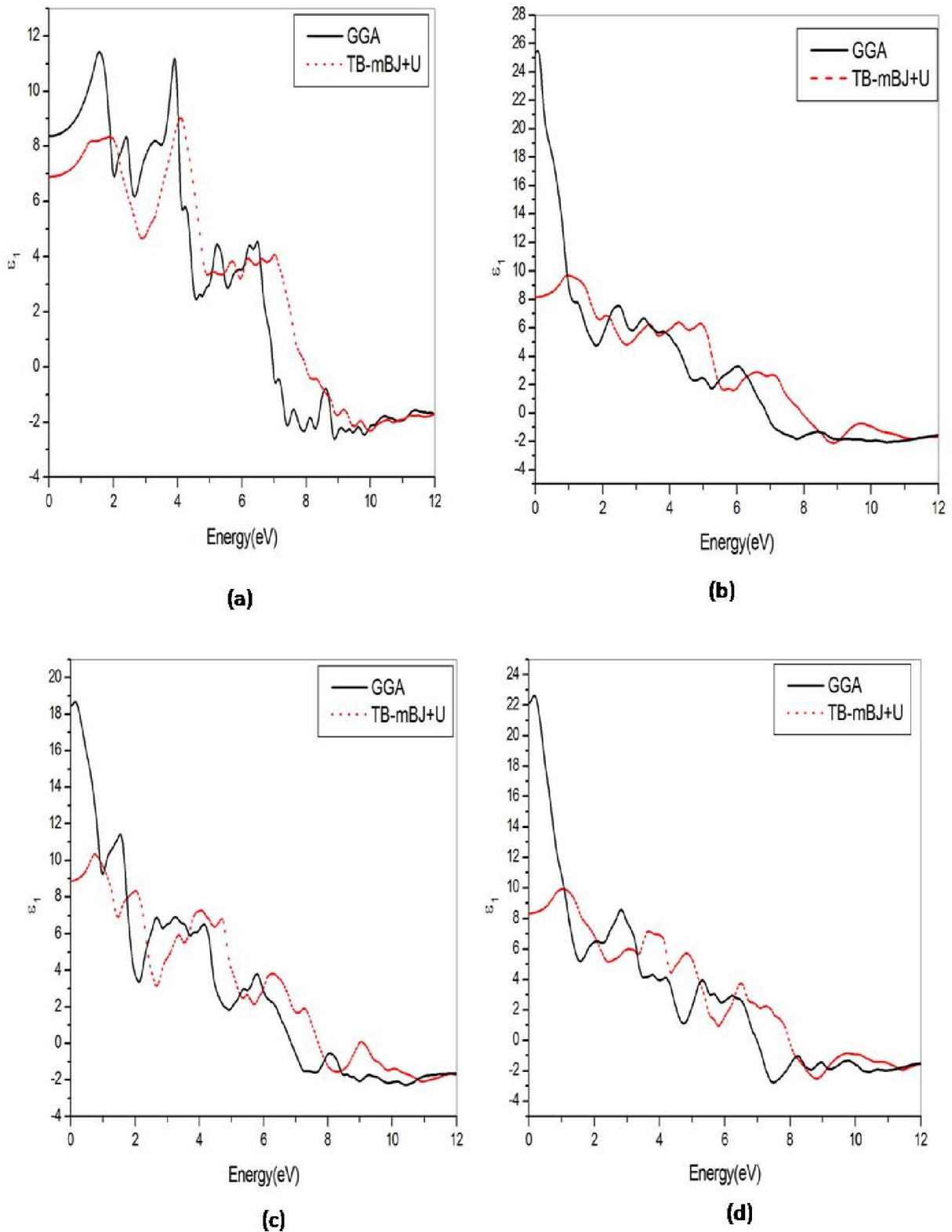
A travers les courbes de la partie réelle de la fonction diélectrique nous constatant la valeur de la constante diélectrique macroscopique a la fréquence 0 pour les systèmes  $SS-Cu_2ZnSnS_4$ ,  $Cu_2SnS_3-Cc$ ,  $Cu_2SnS_3-Cmc21$  et  $Cu_2SnS_3-Imm2$  avec l'utilisation de l'approximation GGA et le potentiel de correction TB-mBJ+U ; qui sont résumé dans le tableau IV.5.

D'après les résultats trouvé nous remarquons que les valeurs de la constante diélectrique macroscopique a la fréquence 0 pour les systèmes  $SS-Cu_2ZnSnS_4$ ,  $Cu_2SnS_3-Cc$ ,  $Cu_2SnS_3-Cmc21$  et  $Cu_2SnS_3-Imm2$  obtenues par l'utilisation du potentiel de correction TB-mBJ+U sont plus proche aux valeurs trouvés avec d'autre calcul dans la littérature.

**Tableau IV.5 :** la partie réelle de la fonction diélectrique a la fréquence 0 avec l'utilisation de l'approximation GGA et le potentiel de correction TB-mBJ+U du systèmes  $SS-Cu_2ZnSnS_4$ ,  $Cu_2SnS_3-Cc$ ,  $Cu_2SnS_3-Cmc21$  et  $Cu_2SnS_3-Imm2$ .

Materials	$\varepsilon_1(\omega)$		
	GGA	TB-mBJ+U	Other results
$SS-Cu_2ZnSnS_4$	8.5	7	7[4]
$Cu_2SnS_3-Cc$	25	8	-
$Cu_2SnS_3-Cmc21$	18.5	9	-
$Cu_2SnS_3-Imm2$	22	8.2	-





**Figure IV.5 :** la partie réelle de la fonction diélectrique des systèmes (a). $SS-Cu_2ZnSnS_4$  (b).  $Cu_2SnS_3-Cc$  (c).  $Cu_2SnS_3-Cmc21$  (d).  $Cu_2SnS_3-Imm2$  avec l'approximation GGA et le potentiel de correction TB-mBJ+U.

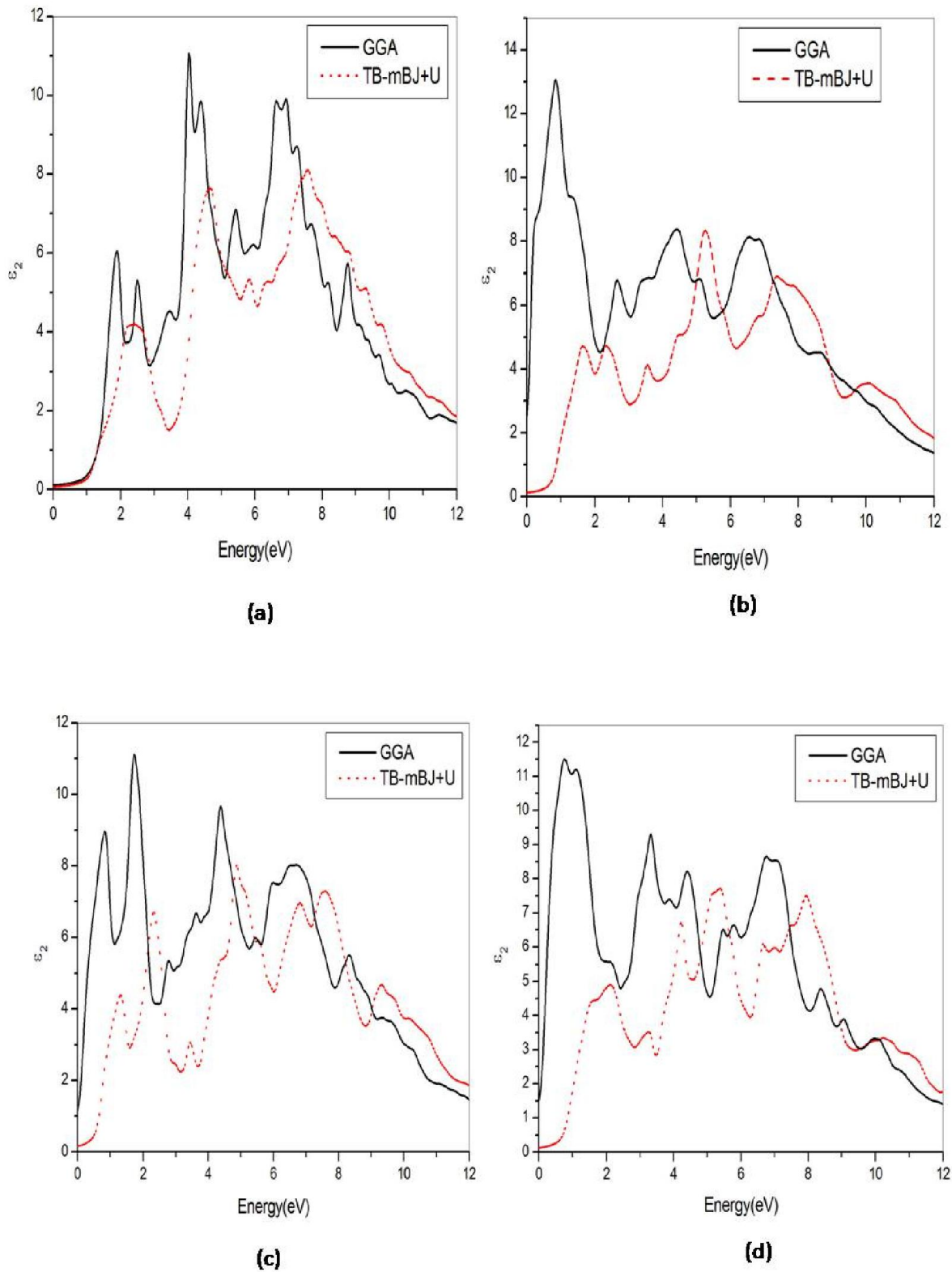
### b. Partie imaginaire de la fonction diélectrique

La **figure IV.6** présente la courbe de la partie imaginaire de tout les composés étudiés  $SS-Cu_2ZnSnS_4$ ,  $Cu_2SnS_3-Cc$ ,  $Cu_2SnS_3-Cmc21$  et  $Cu_2SnS_3-Imm2$  avec l'utilisation de l'approximation PBE-GGA et le potentiel de correction TB-mBJ+U.

D'après la **figure IV.6** le point critique de la fonction diélectrique se produit à 0.2, 0, 0, et 0 eV avec l'utilisation de l'approximation GGA et à 0.8, 0.7, 0.8 et 0.6 eV en utilisant le potentiel de correction TB-mBJ+U pour les composés  $SS-Cu_2ZnSnS_4$ ,  $Cu_2SnS_3-Cc$ ,  $Cu_2SnS_3-Cmc21$  et  $Cu_2SnS_3-Imm2$  respectivement.

Ces points sont la décomposition gamma-gamma, qui donne le seuil des transitions optiques direct entre le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction, ceci est connu comme la limite d'absorption fondamentale.

Le premier pic dans la courbe de la partie imaginaire de la fonction diélectrique est à 21.8 (2.2), 1.0 (1.8), 1.0 (1.5) et 0.8 (1.6) eV pour les  $SS-Cu_2ZnSnS_4$ ,  $Cu_2SnS_3-Cc$ ,  $Cu_2SnS_3-Cmc21$  et  $Cu_2SnS_3-Imm2$  avec l'utilisation de l'approximation PBE-GGA et le potentiel de correction TB-mBJ+U respectivement, cette transition peut être attribuée à la transition du maximum de la bande de valence au premier pic de la bande de conduction.



**Figure IV.6 :** la partie imaginaire de la fonction diélectrique des systèmes (a).  $SS-Cu_2ZnSnS_4$  (b).  $Cu_2SnS_3-Cc$  (c).  $Cu_2SnS_3-Cmc21$  (d).  $Cu_2SnS_3-Imm2$  avec l'approximation GGA et le potentiel de correction TB-mBJ+U.

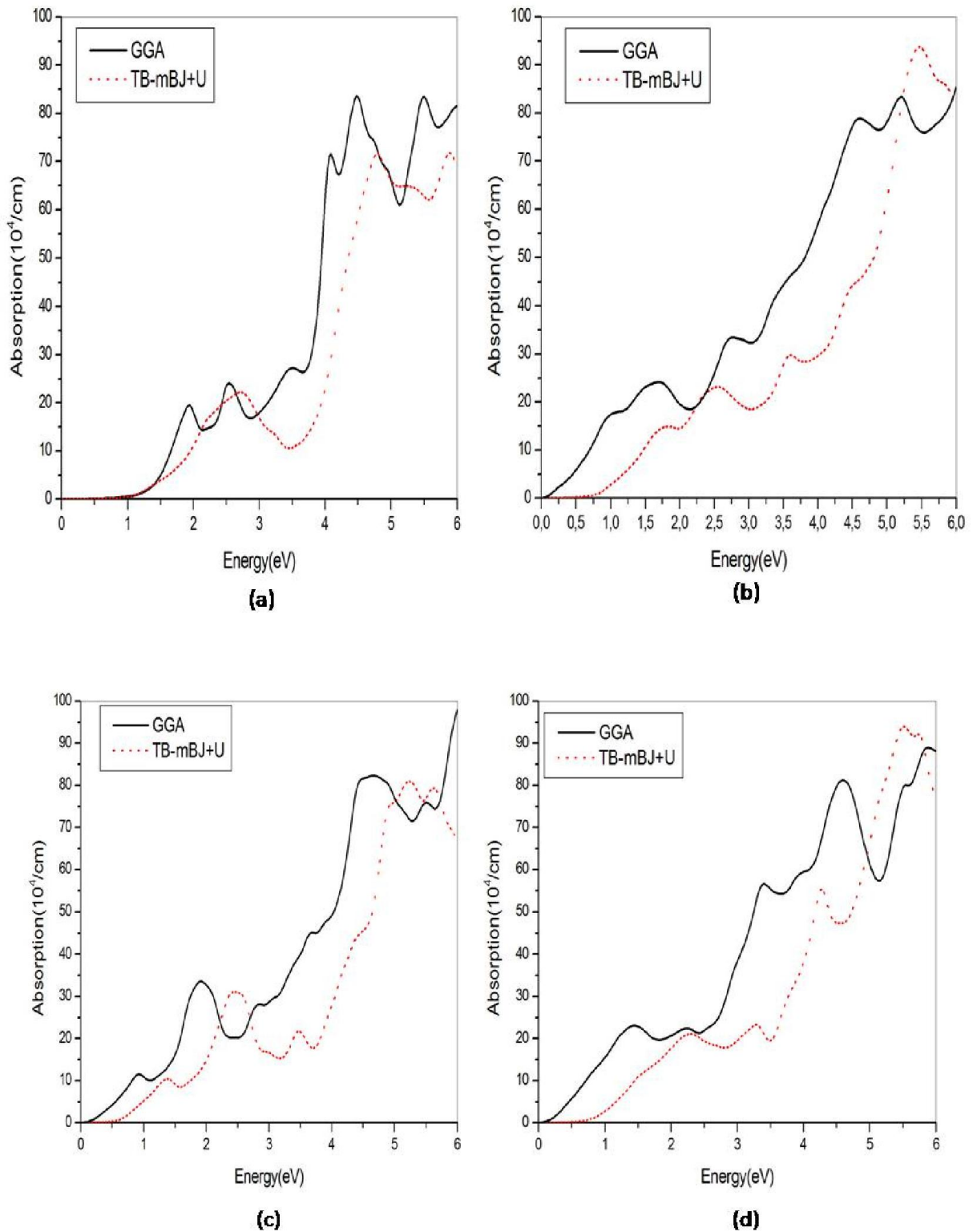
### c. Le coefficient d'absorption

La figure IV.7 présente la courbe du coefficient d'absorption de tout les composés étudiés  $SS-Cu_2ZnSnS_4$ ,  $Cu_2SnS_3-Cc$ ,  $Cu_2SnS_3-Cmc21$  et  $Cu_2SnS_3-Imm2$  avec l'utilisation de l'approximation PBE-GGA et le potentiel de correction TB-mBJ+U ; les valeurs du coefficient d'absorption trouvés sont présenté dans le **tableau IV.6**.

D'après les courbes du coefficient d'absorption nous constatons que les matériaux présentent un écart direct a 0.2 (0.8) eV, 0 (0.7) eV, 0 (0.8)eV et 0 (0.6)eV pour les systèmes  $SS-Cu_2ZnSnS_4$ ,  $Cu_2SnS_3-Cc$ ,  $Cu_2SnS_3-Cmc21$  avec l'utilisation de l'approximation PBE-GGA et le potentiel de correction TB-mBJ+U respectivement.

Le coefficient d'absorption est égale a  $10^4 \text{ cm}^{-1}$  , presque nul avec l'utilisation de potentiel de correction TB-mBJ+U pour les systèmes  $SS-Cu_2ZnSnS_4$ ,  $Cu_2SnS_3-Cc$ ,  $Cu_2SnS_3-Cmc21$  et  $Cu_2SnS_3-Imm2$  respectivement.

Les valeurs trouvés par le potentiel de correction TB-mBJ+U pour tous les systèmes étudiées sont proches des valeurs expérimentaux [6].



**Figure IV.7 :** le coefficient d'absorption des systèmes (a). $SS-Cu_2ZnSnS_4$  (b).  $Cu_2SnS_3-Cc$  (c).  $Cu_2SnS_3-Cmc21$  (d).  $Cu_2SnS_3-Imm2$  avec l'approximation GGA et le potentiel de correction TB-mBJ+U.

**Tableau IV.6 :** le coefficient d'absorption des systèmes  $SS-Cu_2ZnSnS_4$ ,  $Cu_2SnS_3-Cc$ ,  $Cu_2SnS_3-Cmc21$  et  $Cu_2SnS_3-Imm2$  avec l'utilisation de l'approximation GGA et le potentiel de correction TB-mBJ+U.

Materials	$\alpha(\omega)$		
	GGA	TB-mBJ+U	Other results
$SS-Cu_2ZnSnS_4$	$10^4$	$10^4$	$>10^4$ [4]
$Cu_2SnS_3-Cc$	-	-	-
$Cu_2SnS_3-Cmc21$	--	-	-
$Cu_2SnS_3-Imm2$	-	-	-

#### IV.4 CONCLUSION

Dans ce chapitre, nous avons exposés les résultats théoriques basés sur la méthode DFT avec l'utilisation de l'approximation GGA et avec le potentiel de correction combiner TB-mBJ+U en utilisant le code WIEN2k.

Nous avons traités les propriétés structurales, électroniques et optiques des composés  $SS-Cu_2ZnSnS_4$ ,  $Cu_2SnS_3-Cc$ ,  $Cu_2SnS_3-Cmc21$  et  $Cu_2SnS_3-Imm2$  raisons de la limite du rendement de film absorbant  $KS-Cu_2ZnSnS_4$  dans la cellule photovoltaïque, les résultats montrent que le potentiel d'Hubbard U nous a aidé a résoudre le problème des états 3d de l'atome de cuivre Cu au dessus de niveau de Fermi qui apparaisse en employant l'approximation GGA et le potentiel de correction TB-mBJ seulement et que les phases  $SS-Cu_2ZnSnS_4$ ,  $Cu_2SnS_3-Cc$ ,  $Cu_2SnS_3-Cmc21$  et  $Cu_2SnS_3-Imm2$  sont les causes de la limite de rendement theorique du film absorbant  $KS-Cu_2ZnSnS_4$  dans la cellule solaire.

A titre comparatif de les résultats trouvé avec l'approximation GGA et avec le potentiel de correction TB-mBJ+U , nous remarquons que les résultats trouvée par TB-mBJ+U sont en très bon accord puisque avec les résultats expérimentaux.

## IV.5 REFERENCES

- [1] *Sh.Chen, A. Walsh, Ye Luo, Ji-Hui Yang, X. G. Gong, and Su-Huai Wei*, “Wurtzite-derived polytypes of kesterite and stannite quaternary chalcogenide semiconductors”, *Phys. Rev. B* 82, 195203 , (2010).
- [2] *W. Shockley and H. J. Queisser*, “Detailed Balance Limit of Efficiency of pn Junction Solar Cells “*Applied Physics* 32(3):510 - 519 April (1961).
- [3] *M. Istiaque Hossain*, “Prospects of CZTS solar cells from the perspective of material properties, fabrication methods and current research” , *Chalcogenide Letters* Vol. 9, No. 6, 231 – 242, (2012).
- [4] *S.Botti, D. Kammerlander, and Miguel A. L. Marques*, “Band structures  $Cu_2ZnSnS_4$  and  $Cu_2ZnSnSe_4$  from many-body methods”, *Appl. Phys. Lett.* 98, 241915, (2011).
- [5] *Susanne Siebentritt*, “What limits the efficiency of chalcopyrite solar cells”, *Solar Energy Materials & Solar Cells* 95, 1471–1476, (2011).
- [6] *Anima Ghosh, R. Thangavel , M. Rajagopalan* , “First principles study of electronic and optical properties of  $Cu_2ZnSnX_4$  (X =S,Se) solar absorbers by Tran–Blaha-modified Becke–Johnson potential approach”, *J Mater Sci* 48, 8259–8267, (2013).
- [7] *V. L. Shaposhnikov, A. V. Krivosheeva, V. E. Borisenko, and J.-L. Lazzari*, “First-principle calculations of band-structures and optical properties of SnS,  $Cu_2SnS_3$  and  $Cu_2ZnSnS_4$  for photovoltaics” *ScienceJet* 1, 15 , (2012).
- [8] Hamann D R, *Phys. Rev. Lett.* 42 662,(1979).
- [9] Yin M T and Cohen M L, *Phys. Rev. B* 265668, (1982) .
- [10] Heyd J, Peralta J E, Scuseria G E and Martin R L, *J. Chem. Phys.* 123 174101, (2005).
- [11] A. Shigemi, T. Maeda, and T. Wada, “First-principles calculation of  $Cu_2SnS_3$  and related compounds”, *Phys. Status Solidi B*, 1–5 , (2015).



**CONCLUSION GENERALE**



## CONCLUSION GENERALE

Notre étude a porté sur les systèmes quaternaires a base de cuivre et de zinc . Les méthodes théoriques permettent d'étudier les systèmes solides et leurs surfaces. Ils constituent des techniques alternatives pour déterminer la géométrie, la structure électronique et la réactivité de ces systèmes.

Nous avons entrepris une étude théorique des systèmes étudiés KS-Cu<sub>2</sub>ZnSnS(Se)<sub>4</sub> , KS-Cu<sub>2</sub>ZnGeS<sub>4</sub>, SS-Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> , Cu<sub>2</sub>SnS<sub>3</sub>-Cc, Cu<sub>2</sub>SnS<sub>3</sub>-Cmc21 et Cu<sub>2</sub>SnS<sub>3</sub>-Imm2, avec une méthode ab initio basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT. est utilisé puisqu'il décrit bien les systèmes périodiques et dans le logiciel Wien2k nous avons utilisés une méthode de ab initio dite méthode des ondes planes linéairement augmentées (FP-LAPW) dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité, nous avons étudié les propriétés structurales et électroniques des systèmes KS-Cu<sub>2</sub>ZnSnS(Se)<sub>4</sub> et KS-Cu<sub>2</sub>ZnGeS<sub>4</sub> dans la première partie de notre travaille ; nous avons aussi étudié les systèmes des phases secondaires et la structure stannite qui peut être la cause du baissement du rendement SS-Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> , Cu<sub>2</sub>SnS<sub>3</sub>-Cc, Cu<sub>2</sub>SnS<sub>3</sub>-Cmc21 et Cu<sub>2</sub>SnS<sub>3</sub>-Imm2 dans la deuxième partie du travaille .La fonctionnelle que nous avons choisie est celle de Perdew et al. bien adaptée pour les oxydes des métaux. L'approximation utilisée est la GGA (Generalized Gradient Approximation) qui donne une meilleure convergence de l'énergie. La représentation de ce programme est effectuée à l'aide de fonctions d'onde développées sur une base d'ondes planes, adaptée à des calculs périodiques.

L'étude des structures de bandes électroniques, des densités d'états, nous a permis de faire la conclusion suivante :

- CZTS présente un gap direct au point  $\Gamma$  mais les valeurs trouvées sont sous estimés par apport aux données expérimentales. Ceci qui est expliqué par une déficience connue de la DFT.

Nous avons introduit le potentiel de correction TB-mBJ pour améliorer les propriétés électroniques et optiques des systèmes étudiés et pour corriger la mal localisation des états 3d de cuivre dans la structure de bande des systèmes étudiés nous avons combiné le potentiel Tb-mBJ avec le potentiel d'Hubbard U.

Les résultats obtenus nous encouragent à poursuivre ce travail, où nous étudierons l'amorphisation des surfaces qui semble être une des causes du baissement du rendement.

# RESUME

Les séries des semi-conducteurs quaternaires chalopyrites I2-II-IV-VI4 ont marqué un large intérêt pour leur application potentielle en tant qu'un film absorbant dans les cellules solaires; nous présentons une étude systématique des propriétés électroniques et optiques de la structure kesterite (KS) de  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  (Se) 4 (CZTS (le Se)), structure stannite (SS) de  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ , structure de kesterite (KS) de  $\text{Cu}_2\text{ZnGeS}_4$  et des phases secondaires de KS  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  dans le cadre de la théorie DFT.

Pour cet objectif, nous avons utilisé le code WIEN2k basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) avec le potentiel TB-mBJ seul et combiné avec et le potentiel d'Hubbard U (TB-mBJ et TB-mBJ+U). les résultats sont comparés avec ceux obtenus avec l'utilisation de l'approximation du gradient généralisé (GGA) et local (LDA). Les résultats trouvés avec TB-mBJ et TB-mBJ+U sont en bon accord avec les résultats expérimentales disponibles qui sont différents des résultats utilisant l'approximation GGA et LDA. Quelques états électroniques apparaissent au dessus du niveau de Fermi quand nous employons l'approximation GGA ces états augmentent quand nous employons TB-mBJ. Ce phénomène peut être récupéré à l'aide du potentiel de correction combiné TB-mBJ+U.

La présence intentionnelle des la phase SS ou des phases secondaires, qui ont des propriétés électroniques et optiques médiocres en comparaisant avec la phase KS peut réduire la performance et le rendement d'une cellule photovoltaïque à base de CZTS.

**Mots clés :** cellules solaire, DFT, TB-mBJ,  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{Ge})\text{S}(\text{Se})_4$ , phases secondaires , propriétés électroniques et optiques

# ABSTRACT

The I2-II-IV-VI4 series of quaternary chalcogenides semiconductors have drawn wide interest for their potential application as solar-cell absorbers; In this thesis, we present a study of electronic and optical properties of the equilibrium kesterite structure (KS) of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}(\text{Se})_4$  (CZTS(Se)), stannite structure (SS) of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ , kesterite structure (KS) of  $\text{Cu}_2\text{ZnGeS}_4$  and secondary phases of KS-  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  in the DFT frame.

For this purpose, we used the Wien2k code based on the density functional theory (DFT) with the modified Becke-Johnson exchange potential mBJ and the Hubbard potential U, individually or combined (TB-mBJ, and TB-mBJ+U). The results are compared with those obtained using generalized gradient approximation GGA and local density approximation LDA approximations and the available experimental ones. The obtained results using TB-mBJ and TB-mBJ+U are in good agreement with the experimental results which are different from results obtained using GGA approximation and similar published ones using LDA approximation. Some electronic states appear above the Fermi level when we use GGA approximation. These states increase when we use TB-mBJ. This phenomenon can be recovered by using the U correction potential in combination with TB-mBJ correction potential.

The intentional presence of the SS phase or the secondary phases that have bad electronic and optical properties in comparison with the KS phase may reduce the yield of a photovoltaic cell using CZTS.

**Keywords:** Solar-cell absorbers, DFT, TB-mBJ,  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{Ge})\text{S}(\text{Se})_4$ , Secondary phases, Electronic and optical properties

## الملخص

تستقطب مجموعة أنصاف النواقل 12-II-IV-VI4 اهتمام الكثير من الباحثين لاستعمالها كمتنص جيد للاشعة في الخلية الكهروضوئية في هذا العمل نقوم بدراسة الخصائص الالكترونية و الضوئية للمركبات  $KS-Cu_2ZnGeS_4$ ,  $SS-Cu_2ZnSnS_4$ ,  $KS-Cu_2ZnSnS_4$  و الأطوار الثانوية في اطار نظرية DFT.

من أجل هذا الغرض استعملنا برمجية WIEN2k المعتمدة على نظرية دالة الكثافة DFT مع كمو TB-mBJ و كمو Hubbard U (TB-mBJ et TB-mBJ+U).

النتائج المتحصل عليها باستعمال TB-mBJ et TB-mBJ+U موافقة جدا للنتائج التجريبية الموجودة و مختلفة

عن النتائج المتحصل عليها باستعمال LDA و GGA. بعض المستويات الطاقوية فوق مستوى فرمي عند

استعمال GGA و تزداد عند استعمال TB-mBJ. هذه الظاهرة يمكن أن تعالج باستعمال TB-mBJ+U.

الوجود اللاإرادي للطور SS أو أو الأطوار الثانوية ذات الخصائص الرديئة مقارنة بالطور KS يمكن أن يؤدي إلى تدهور في مردود و فاعلية خلية ضوئية مصنوعة من CZTS.

**الكلمات الدالة:** الخلية الكهروضوئية  $Cu_2ZnSn(Ge)S_4$ , DFT, TB-mBJ, الخصائص الالكترونية و الضوئية,

A decorative border resembling a scroll, with a vertical strip on the left and rounded corners on the right. The text is centered within this border.

**Annexe A : Listes des figures et des tableaux**

### Liste des figures

Figure	Titre	Page
I.1	la structure cristalline (a).KS-Cu <sub>2</sub> ZnSnS <sub>4</sub> (b).SS-Cu <sub>2</sub> ZnSnS <sub>4</sub>	3
I.2	spectre typique de transmittance d'une couche mince de CZTS	6
I.3	la variation de la résistivité en fonction du rapport Cu/(Zn+Sn)	7
I.4	Contenu de l'élément utilisé dans la cellule solaire à base de CIS et CZTS dans la croûte terrestre	8
I.5	Schéma simplifié de composants d'une cellule Photovoltaïque en couches minces	11
I.6	Schéma de composants d'une cellule Photovoltaïque en couches minces	11
I.7	Contenu et coût des éléments utilisés dans la cellule solaire à base de CdTe, CZTS et CIS dans la croûte terrestre	12
II.1	Cycle auto cohérent de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)	21
II.2	Décomposition de l'espace physique en région de cœurs et en région interstitielle.	22
II.3	Potentiel «Muffin-Tin».	23
II.4	Organisation des programmes dans Wien2k	33
III.1	structures cristalline (a).KS-Cu <sub>2</sub> ZnSnS <sub>4</sub> (b). KS-Cu <sub>2</sub> ZnSnSe <sub>4</sub> (c).KS-Cu <sub>2</sub> ZnGeS <sub>4</sub> .	37
III.2	variation de l'énergie totale en fonction du volume pour KS-CZTS (Se) KS-CZGS .	39
III.3	La structure de bande de (a).KS-CZTS (b).KS-CZTSe (c).KS-CZGS avec l'approximation GGA.	42
III.4	La structure de bande de (a).KS-CZTS (b).KS-CZTSe (c).KS-CZGS en utilisant le potentiel de correction TB-mBJ+U.	43
III.5	zoom de la structure de bande de KS-Cu <sub>2</sub> ZnSnS <sub>4</sub> avec l'utilisation de (a).GGA, (b).TB-mBJ+U, (c).TB-mBJ+U.	43
III.6	DOS total et partielle PDOS avec l'utilisation de TB-mBJ+U de (a).KS-Cu <sub>2</sub> ZnSnS <sub>4</sub> (b). KS-Cu <sub>2</sub> ZnSnSe <sub>4</sub> (c). KS-Cu <sub>2</sub> ZnGeS <sub>4</sub>	45-46

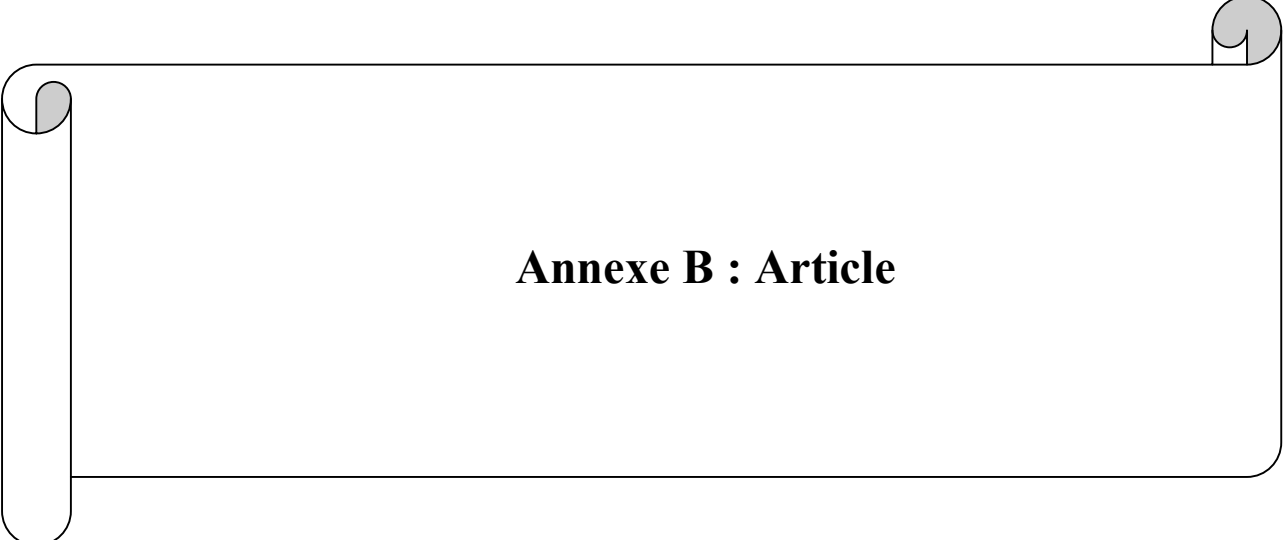
III.7	la partie réelle de la fonction diélectrique des systèmes (a).KS-CZTS (b).KS-CZTSe (c).KS-CZGS avec l'approximation GGA et le potentiel de correction TB-mBJ+U.	48
III.8	la partie imaginaire de la fonction diélectrique des systèmes (a).KS-CZTS (b).KS-CZTSe (c).KS-CZGS avec l'approximation GGA et le potentiel de correction TB-mBJ+U.	50
III.9	le coefficient d'absorption des systèmes (a).KS-CZTS (b).KS-CZTSe (c).KS-CZGS avec l'approximation GGA et le potentiel de correction TB-mBJ+U.	52
IV.1	structures cristalline (a).SS-Cu <sub>2</sub> ZnSnS <sub>4</sub> (b). Cu <sub>2</sub> SnS <sub>3</sub> -Cc (c). Cu <sub>2</sub> SnS <sub>3</sub> -Cmc21 (d). Cu <sub>2</sub> SnS <sub>3</sub> -Imm2.	58
IV.2	variation de l'énergie totale en fonction du volume pour (a).SS-Cu <sub>2</sub> ZnSnS <sub>4</sub> (b). Cu <sub>2</sub> SnS <sub>3</sub> -Cc (c). Cu <sub>2</sub> SnS <sub>3</sub> -Cmc21 (d). Cu <sub>2</sub> SnS <sub>3</sub> -Imm2.	59
IV.3	La structure de bande de (a).SS-Cu <sub>2</sub> ZnSnS <sub>4</sub> (b). Cu <sub>2</sub> SnS <sub>3</sub> -Cc (c). Cu <sub>2</sub> SnS <sub>3</sub> -Cmc21 (d). Cu <sub>2</sub> SnS <sub>3</sub> -Imm2 avec l'approximation GGA.	63
IV.4	La structure de bande de (a).SS-Cu <sub>2</sub> ZnSnS <sub>4</sub> (b). Cu <sub>2</sub> SnS <sub>3</sub> -Cc (c). Cu <sub>2</sub> SnS <sub>3</sub> -Cmc21 (d). Cu <sub>2</sub> SnS <sub>3</sub> -Imm2 en utilisant le potentiel de correction TB-mBJ+U	64
IV.5	la partie réelle de la fonction diélectrique des systèmes (a).SS-Cu <sub>2</sub> ZnSnS <sub>4</sub> (b). Cu <sub>2</sub> SnS <sub>3</sub> -Cc (c). Cu <sub>2</sub> SnS <sub>3</sub> -Cmc21 (d). Cu <sub>2</sub> SnS <sub>3</sub> -Imm2 avec l'approximation GGA et le potentiel de correction TB-mBJ+U.	66
IV.6	la partie imaginaire de la fonction diélectrique des systèmes (a).SS-Cu <sub>2</sub> ZnSnS <sub>4</sub> (b). Cu <sub>2</sub> SnS <sub>3</sub> -Cc (c). Cu <sub>2</sub> SnS <sub>3</sub> -Cmc21 (d). Cu <sub>2</sub> SnS <sub>3</sub> -Imm2 avec l'approximation GGA et le potentiel de correction TB-mBJ+U.	68-69
IV.7	le coefficient d'absorption des systèmes (a).SS-Cu <sub>2</sub> ZnSnS <sub>4</sub> (b). Cu <sub>2</sub> SnS <sub>3</sub> -Cc (c). Cu <sub>2</sub> SnS <sub>3</sub> -Cmc21 (d). Cu <sub>2</sub> SnS <sub>3</sub> -Imm2 avec l'approximation GGA et le potentiel de correction TB-mBJ+U.	70-71

### Liste des tableaux

Tableau	Titre	Page
I.1	les propriétés structurales de tout les composés étudiés.	4
I.2	les energie de gap des systèmes étudiés .	6
I.3	les propriétés électriques des composés étudiés.	7
III.1	propriétés structural : phase de structure, groupe d'espace , RMT, le parameter de maille à l'équilibre pour tout les systemes etudiés KS-Cu <sub>2</sub> ZnSnS(Se) <sub>4</sub> , KS-Cu <sub>2</sub> ZnGeS <sub>4</sub> .	38
III.2	Configuration électronique des atomes constituants les systèmes CZTS(Se)	38
III.3	energie de stabilité, module de compressibilité <b>B</b> (Gpa), et sa dérivée pour KS-CZTS (Se) et KS-CZGS.	40
III.4	Les énergies de bandes interdites des systemes KS-CZTS(Se) et KS-CZGS avec l'utilisation de l'approximation GGA, et les potentiels de corrections TB-mBJ et TB-mBJ+U.	44
III.5	la partie réelle de la fonction diélectrique à la fréquence 0 avec l'utilisation de l'approximation GGA et le petentiel de correction TB-mBJ+U du systèmes KS-CZTS(Se) et KS-CZGS.	48
III.6	le coefficient d'absorption des systèmes KS-CZTS(Se) et KS-CZGS avec l'utilisation de l'approximation GGA et le potentiel de correction TB-mBJ+U.	52
IV.1	Configuration électronique des atomes constituants les systèmes SS-Cu <sub>2</sub> ZnSnS <sub>4</sub> , Cu <sub>2</sub> SnS <sub>3</sub> -Cc, Cu <sub>2</sub> SnS <sub>3</sub> -Cmc21 et Cu <sub>2</sub> SnS <sub>3</sub> -Imm2	56
IV.2	Les rayons muffin-tin R <sub>MT</sub> et le nombre des points k utilisés	58
IV.3	energie de stabilité , module de compressibilité <b>B</b> (Gpa), et sa dérivée pour SS-Cu <sub>2</sub> ZnSnS <sub>4</sub> , Cu <sub>2</sub> SnS <sub>3</sub> -Cc, Cu <sub>2</sub> SnS <sub>3</sub> -Cmc21 et Cu <sub>2</sub> SnS <sub>3</sub> -Imm2.	60
IV.4	Les énergies de bandes interdites calculées à des endroits spécifiques de	



	haute symétrie du systèmes KS-CZTS(Se) et KS-CZGS avec l'utilisation de l'approximation GGA, et les potentiels de corrections TB-mBJ et TB-mBJ+U.	62
IV.5	la partie réelle de la fonction diélectrique a la fréquence 0 avec l'utilisation de l'approximation GGA et le potentiel de correction TB-mBJ+U du systèmes KS-CZTS(Se) et KS-CZGS.	65
IV.6	le coefficient d'absorption des systèmes KS-CZTS(Se) et KS-CZGS avec l'utilisation de l'approximation GGA et le potentiel de correction TB-mBJ+U.	71



**Annexe B : Article**

## A DFT Study of quaternary chalcogenide semiconductors $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}(\text{Se})_4$ By Tran-Blahe modified Becke-Johnson and Hubbard potentials

Mouna MESBAHI<sup>1</sup>, Mohammed Loutfi BENKHEDIR<sup>2</sup>

*The I2-II-IV-VI4 series of quaternary chalcogenides semiconductors have drawn wide interest for their potential application as solar-cell absorbers; In this paper, we present a study of electronic and optical properties of the equilibrium kesterite structure (KS) of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}(\text{Se})_4$  (CZTS(Se)), stannite structure (SS) of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  and secondary phases of KS-  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  in the DFT frame. For this purpose, we used the Wien2k code based on the density functional theory (DFT) with the modified Becke-Johnson exchange potential mBJ and the Hubbard potential U, individually or combined (TB-mBJ, and TB-mBJ+U). The results are compared with those obtained using GGA and LDA approximations and the available experimental ones. The obtained results using TB-mBJ and TB-mBJ+U are in good agreement with the experimental results which are different from results obtained using generalized gradient approximation (GGA) and similar published ones using local density approximation (LDA). Some electronic states appear above the Fermi level when we use GGA approximation. These states increase when we use TB-mBJ. This phenomenon can be recovered by using the U correction potential in combination with TB-mBJ correction potential*

**Keywords:** Solar-cell absorbers, DFT, TB-mBJ,  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}(\text{Se})_4$ , Secondary phases, Electronic properties.

### 1. Introduction

The Conversion of sun-light to electricity in solar cells is a well developed renewable energy technology. Silicon is widely used in this domain, but regarding that this material has an indirect gap, radiative and non-radiative recombination processes, it was found that an ideal, silicon based, single junction solar cell has an upper efficiency limit[1,2]. Regarding that the sun-light, on the earth, is concentrated in the visible domain, a light absorber having a direct gap of 1.3eV to 1.5 eV, with a high absorption coefficient in the visible domain is ideal for a photovoltaic cell [1,3].  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$  are good light absorbers, but In and Ga are not available enough to use solar energy at a very large scale[4,5]. The multinary chalcogenides  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S,Se})_4$  (kesterite) have recently attracted attention as promising candidates as light absorber films in photovoltaic cells [6-9] [8,9]. The structural, electric, and optical properties of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}(\text{Se})_4$  compounds have been experimentally explored with various methods[10,11,12].

The well known density functional theory (DFT) approach has been used to calculate structural, electronic and optical properties of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}(\text{Se})_4$  compounds [13,14,19,20]. However, it is well known that unlike experimental results, the DFT approach leads to an underestimation of the gap of semiconductors and insulators when LDA and GGA approximations are used [15,16,17]. The structural and electronic properties are the starting points for the calculation of other physical properties. Therefore, an accurate calculation of electronic structure is needed to get reliable and precise calculated physical properties. In order to reach as reliable calculations as possible, Several corrections were used to compensate the underestimation of the gap, like the scissors correction [17, 18]. In addition, some sophisticated and expensive calculation methods, like Green's function screened coulomb interaction approximation GW, were used to calculate electronic structures [16,18]. However, and despite the fact that they are expensive approaches, the calculations are still inaccurate since it was reported that the gap can be overestimated in comparison with

<sup>1</sup> Student, University of Tebessa, Algeria, e-mail: mesbahimouna2013@gmail.com

<sup>2</sup> Prof., University of Tebessa, Algeria, e-mail: benkhedir@gmail.com

experimental results [17]. Therefore, it would be desirable to use the popular DFT approach, to understand the electronic structures and physical properties of CZTS and similar materials. Recently, David Koller and coworkers have proposed the modified Becke-Johnson exchange potential (TB-mBJ) to be used as a correction to the potential in order to calculate accurate electronic band structures for different types of semiconductors and insulators (e.g., sp semiconductors, noble-gas solids, and transition-metal oxides). This approach has proved its validity, and it permits to get values of the gaps that are close to the experimental ones at a lower cost [16].

It is known that the I<sub>2</sub>-II-IV-VI<sub>4</sub> compounds adopt one of two structures: stannite and wurtzite-stannite [9]. However; Recent experimental and theoretical studies have revealed that Cu<sub>2</sub>ZnSnS(Se)<sub>4</sub> crystallize in the kesterite structure as their ground-state structure. An occupational disorder of the Cu and Zn cations may introduce a confusion between kesterite and stannite phases [9]. According to calculations of the assessment of photons of Shockley-Queisser, CZTS should have a theoretical yield of more than 30% [1,19,20,21]. Until now, the experimental yield is rather low compared to the theoretical limit, thus, it is worth to study the electronic and optical properties of this material and to prospect some possible reasons of this experimental limit. Among these possible reasons are the occupational disorder of the Cu and Zn positions and the formation of some secondary phases that disturb the homogeneity of the absorber film.

In this paper, we propose to investigate the electronic and optical properties of both of the Cu<sub>2</sub>ZnSnS(Se)<sub>4</sub> and some of its secondary phases. For this purpose, we used the full potential linearized augmented plane wave (FP-LAPW) method with the TB-mBJ correction potential alone or combined with the U potential. The studied materials are the Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> in its KS and SS and some secondary phases that are Cu<sub>2</sub>SnS<sub>3</sub>-Cc, Cu<sub>2</sub>SnS<sub>3</sub>-Cmc21 and Cu<sub>2</sub>SnS<sub>3</sub>-Imm2. This study will allow us to prospect some possible causes of the yield limitation.

## 2. Method

In this paper, we use a periodic calculation with the WIEN2k code [22]. In the WIEN2k program, the full potential linearized augmented plane-wave and the full potential linearized augmented plane-wave (FP-LAPW) method are based on DFT. We used Tran and Blaha's modified Becke-Johnson (TB-mBJ) exchange potential [16] within the density functional theory to investigate the electronic structures and optical properties of KS-Cu<sub>2</sub>ZnSnS(Se)<sub>4</sub>, SS-Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub>, Cu<sub>2</sub>SnS<sub>3</sub>-Cc, Cu<sub>2</sub>SnS<sub>3</sub>-Cmc21 and Cu<sub>2</sub>SnS<sub>3</sub>-Imm2. We, also, used TB-mBJ exchange potential combined with the Hubbard potential (U) for all cited systems. The used U value is 4eV [23]. The values 3 and 5 eV for U were also explored. The separation energy of the valence from the core states is -6.0 Ry. We expanded the basis function up to RMT\*KMAX = 8, where KMAX is the maximum modulus for the reciprocal lattice vector and RMT is the muffin tin radii for atoms. The number of k-points in the whole Brillouin zone was chosen as 1000 for all systems. The iteration process was repeated until the calculated total energy of the crystal converged to less than 10<sup>-4</sup> Ry.

## 3. Results and discussions

### 3.1. Structural and Electronic properties:

The knowledge of the energy band structures of materials provides valuable information on their potential utility in manufacturing electronic devices [24]. These electronic structures are tightly related to the crystallographic structures of materials. The

GGA approximation was used to do structural studies of the systems KS-Cu<sub>2</sub>ZnSnS(Se)<sub>4</sub>, SS-Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub>, Cu<sub>2</sub>SnS<sub>3</sub>-Cc, Cu<sub>2</sub>SnS<sub>3</sub>-Cmc21 and Cu<sub>2</sub>SnS<sub>3</sub>-Imm2 that are shown in Figure1. The space group for each compound and RMT for each atom is shown in Table1. These studies have given the equilibrium lattice parameters that are summarized in Table1. The equilibrium lattice parameters are calculated using the Murnagan equation [25]. The obtained results are in good agreement with other experimental and theoretical studies as detailed in Table1. Using the structural study, we were able to calculate the electronic band structures of all the materials and systems mentioned above. The electronic band structures, along some high symmetry lines in the Brillouin zone, of the systems KS-Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> and Cu<sub>2</sub>SnS<sub>3</sub>-Cc using GGA approximation and TB-mBJ+U potential are shown in Figure2a and Figure2b respectively. The Fermi level is taken as origin of energies. We noticed that all the studied materials in this paper show a direct band gap at the  $\Gamma$  point. The obtained band gap energies, E<sub>g</sub>, using GGA approximation are given in Table2 and compared to some available data.

Table 1

**Structural properties: structure phase, space groupe, RMT, equilibrium lattice parametes of all studied systems KS-Cu<sub>2</sub>ZnSnS(Se)<sub>4</sub>, SS-Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub>, Cu<sub>2</sub>SnS<sub>3</sub>-Cc, Cu<sub>2</sub>SnS<sub>3</sub>-Cmc21 and Cu<sub>2</sub>SnS<sub>3</sub>-Imm2.**

Material	structure	Space groupe	RMT	equilibrium lattice parameter( Å)	Equilibrium lattice reported in literature ( Å)
Cu <sub>2</sub> ZnSnS <sub>4</sub>	KS	I-4 (N°82)	Cu :2.26 Zn :2.26 Sn :2.26 S :1.85	a=5.507 b=5.507 c=11.031	5.574[14],5.47[26] 5.47[26] 10.93 [26]
Cu <sub>2</sub> ZnSnS <sub>4</sub>	SS	I-42m (N°121)	Cu :2.25 Zn :2.25 Sn :2.25 S :2.14	a=5.432 b=5.432 c=10.823	5.637[14],5.46[26] 5.46[26] 10.95[14]
Cu <sub>2</sub> ZnSnSe <sub>4</sub>	KS	I-4 (N°82)	Cu :2.25 Zn :2.25 Sn :2.25 Se:2.14	a=5.680 b=5.680 c=11.359	5.941[14]
Cu <sub>2</sub> SnS <sub>3</sub>	monoclinic	Cc	Cu :2.30	a=6.709	6.71[26]

			Sn :2.29 S :2.04	b=6.741 c=11.620	6.74[26] 11.62[26]
$\text{Cu}_2\text{SnS}_3$	Orth	Cmc21	Cu :2.31 Sn :2.29 S :2.05	a=11.575 b=6.691 c=6.400	11.58[26] 6.70[26] 6.40[26]
$\text{Cu}_2\text{SnS}_3$	Orth	Imm2	Cu :2.30 Sn :2.30 S :2.04	a=11.612 b=3.923 c=5.428	11.61[26] 3.92[26] 5.43[26]

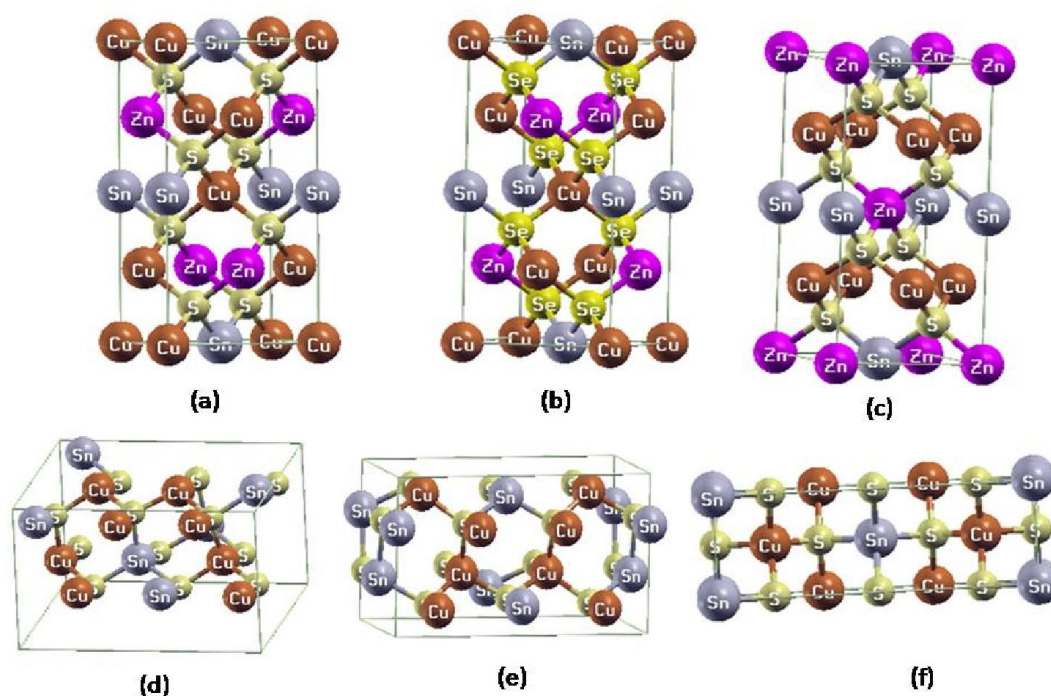


Figure1 The crystal structures (a).KS-Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> (b). KS-Cu<sub>2</sub>ZnSnSe<sub>4</sub> (c).SS- Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> (d). Cu<sub>2</sub>SnS<sub>3</sub>-Cc (e). Cu<sub>2</sub>SnS<sub>3</sub>-Cmc21 (f). Cu<sub>2</sub>SnS<sub>3</sub>-Imm2.

As it is seen in table 2, it is clear that the calculated band gap values are smaller than the experimental values. It is also well known that in the electronic band structure calculations within DFT, both LDA and GGA approximations usually underestimate the energy band gap [16]. To remediate this gap underestimation, we used the TB-mBJ potential correction for all studied systems that are mentioned in table2. The obtained new gap values are closer to the

experimental ones as it can be seen in table2. However, a closer look to the electronic band structures, shows that the maximum of valence band is above the Fermi level. This can be attributed to the fact that the 3d orbitals of Cu, that form most of the top of the valence band, as it will be shown below, are not well localized. This observation can be seen in the band structure of other materials ( $\text{AgGaS}_2$ ) calculated using PBE-GGA [27]. To overcome this problem, we propose to use a combination of TB-mBJ and U potential correction. The zoom in Fig. 3 shows the states above the Fermi level in CZTS using GGA, TB-mBJ and TB-mBJ+U, as example. The detailed obtained results are shown in table2.

Table 2.

**Energy gap of all studied systems using GGA approximation, TB-mBJ and TB-mBJ+U potential correction.**

	Eg (eV) GGA	Eg (eV) TB-mBJ	Eg (eV) TB-mBJ+U	Other caluced values	expérimental
$\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ -KS	0.6	1.30	1.30	0.56[26],1.18[14],	1.30[29],1.50[30]
$\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ -SS	-	0.2	0.8	0.50[26],1.17[14]	1.0[14]
$\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$	0.4	1.02	1.00	1.23[14]	
$\text{Cu}_2\text{SnS}_3$ -Cc	-	-	0.7	0.09[26], 0.95[26] 0.84[28]	-
$\text{Cu}_2\text{SnS}_3$ -Cmc21	-		0.8	0.11[26], 1.35[26]	-
$\text{Cu}_2\text{SnS}_3$ -Imm2	-	-	0.6	-	-

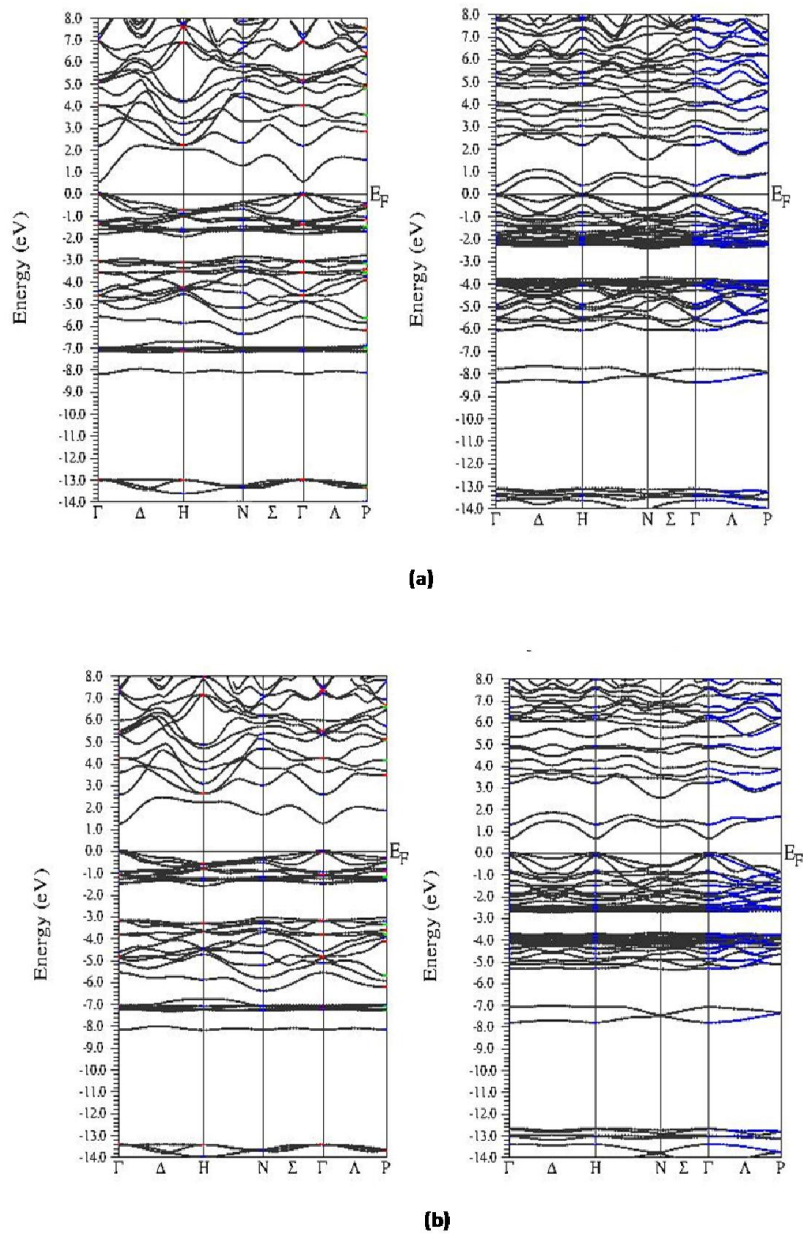


Figure2 Band structure of KS-Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> and Cu<sub>2</sub>SnS<sub>3</sub>-Cc. (a) using GGA approximation. (b) using TB-mBJ+U potential



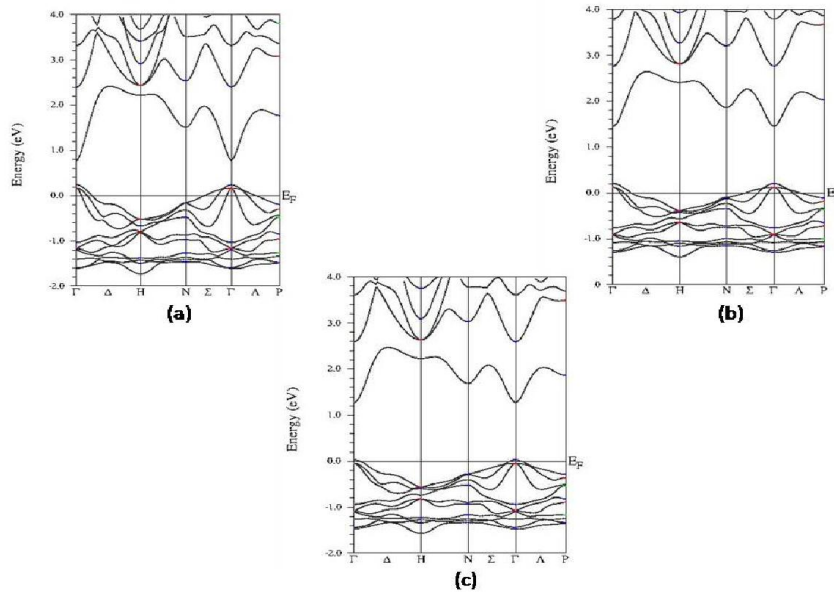


Figure3 The zoom of band structure of KS-Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> using (a).GGA approximation, (b).TB-mBJ+U, (c).TB-mBJ+U potential correction.

The total and partial densities of states of two of the studied systems (Cu<sub>2</sub>SnS<sub>3</sub>-Cc and KS-Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub>) are shown in Figure4. All the DOS structures, of quaternary compounds, show a deep region located between -15 eV and -13 eV formed by the orbital s and p of Sn. These systems show also a valence band between -8 eV and E<sub>F</sub>. The Valence band has a deep region and a shallow one. The deep region is mostly formed of the orbital s and d of Zn, s of Sn and p of S(Se). On the other hand, the shallow region near the Fermi level is almost formed by the orbital d of Cu. The contribution of the orbital d of Zn in this region is very small compared to the orbital d of Cu. The bottom of the conduction band is mostly formed by the orbital s of Sn and p of S (Se).

The DOS structures of ternary compounds show a deep region located between -15 eV and -7 eV formed of s and p orbitals of Sn and s of S, the valence band between -6 eV and E<sub>F</sub> is mostly formed by the orbital d of Cu and p of Sn and S. The bottom of the conduction band is formed by the orbital s of Sn and p of S and Sn.

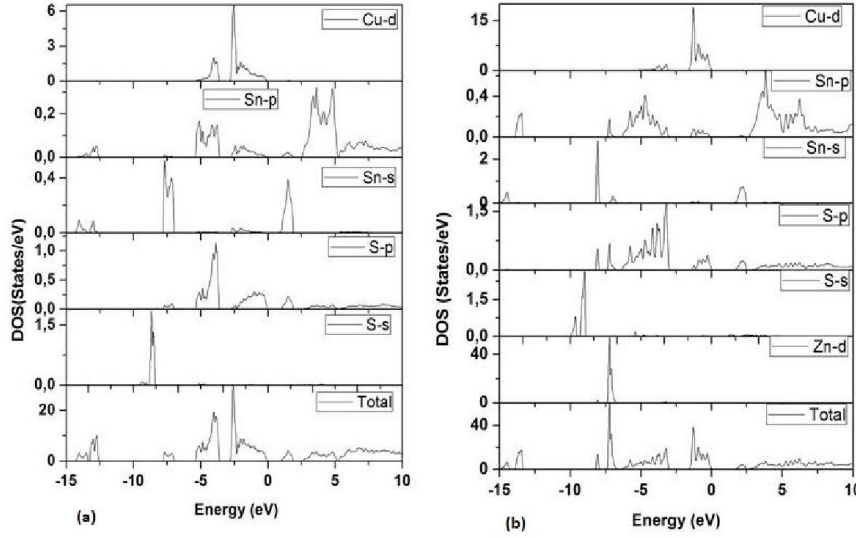


Figure4 The total and partial density of states with TB-mBJ+U potential of (a). Cu<sub>2</sub>SnS<sub>3</sub>-Cc (b).KS-Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub>.

### 3.2. Optical properties

The optical properties can be approached by calculating the dielectric constant epsilon:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega) \quad (1)$$

Where  $\varepsilon_1(\omega)$  is the real part while  $\varepsilon_2(\omega)$  is the imaginary part. These parameters are given as:

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

$$\varepsilon_2(\omega) = \left(\frac{4\pi e^2}{\omega^2 m^2}\right) \sum_{i,j} \int \langle i | M | j \rangle^2 f_i (1 - f_j) \delta(E_f - E_i - \omega) d^3k \quad (3)$$

The absorption coefficient is given by the equation:

$$\alpha(\omega) = \frac{\sqrt{2}}{c} \omega \sqrt{-\varepsilon_1(\omega) + \sqrt{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)}} \quad (4)$$

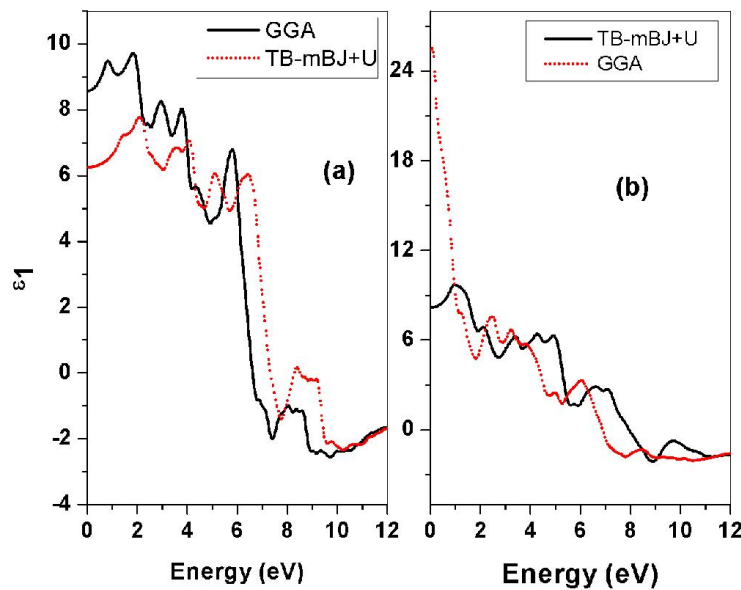
From the real part we can estimate the static dielectric constant  $\varepsilon_1(0)$  that is the value of  $\varepsilon_1(\omega)$  at  $(\omega = 0)$ .  $\varepsilon_1(0)$  is in good agreement with the reported values in literature for all studied systems as it can be seen in table 3. Figure 5 shows the real part  $\varepsilon_1(\omega)$  for the systems KS-Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> and Cu<sub>2</sub>SnS<sub>3</sub>-Cc. The  $\varepsilon_1(0)$  value in GGA approximation for KS-Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub>, SS-Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> and Cu<sub>2</sub>ZnSnSe<sub>4</sub> is a bit higher than the obtained values using the TB-mBJ+U potential correction. The latter obtained values are closer to the reported experimental values [5]. This can be attributed to the better localization of orbitals when using the TB-mBJ+U potential correction [16]. It is worth noticing that the  $\varepsilon_1(0)$  of Cu<sub>2</sub>ZnSnS(Se)<sub>4</sub> systems have almost the same value (about 8.4), that is quite lower than the secondary phases,

studied here. This fact is congruent with the lower gap of secondary phases compared to the gap of CZTS. This high value of  $\varepsilon_1(0)$  in secondary phases gives a lower serial resistance for a photovoltaic cell using this material as a light absorber. However, the low gap may be the most important parameter that affects the cell yield. The existence of the secondary phases in CZTS light absorber layer introduces higher density of defects, and thus a higher probability of recombination.

Table 3.

**The real part of dielectric functions at zero frequency using GGA approximation and TB-mBJ+U potential correction for KS-Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub>, SS-Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub>, Cu<sub>2</sub>SnS<sub>3</sub>-Cc, Cu<sub>2</sub>SnS<sub>3</sub>-Cmc21 and Cu<sub>2</sub>SnS<sub>3</sub>-Imm2.**

Materials	$\varepsilon_1(\omega)$		
	GGA	TB-mBJ+U	Other results
Cu <sub>2</sub> ZnSnS <sub>4</sub> -KS	8.9	6.2	7.72[14],6.8[31],6.79[32]
Cu <sub>2</sub> ZnSnSe <sub>4</sub> -KS	10.1	7.5	11.26[14],8.6[31],8[32]
Cu <sub>2</sub> ZnSnS <sub>4</sub> -SS	10.8	6.9	7.72[14],6.5[31],6.53[32]
Cu <sub>2</sub> SnS <sub>3</sub> -Cc	25.1	8.1	-
Cu <sub>2</sub> SnS <sub>3</sub> -Cmc21	18.4	8.9	-
Cu <sub>2</sub> SnS <sub>3</sub> -Imm2	22	8.2	-

Figure5 The real parts of dielectric functions for (a).KS-Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> (b). Cu<sub>2</sub>SnS<sub>3</sub>-Cc.

The imaginary parts  $\varepsilon_2(\omega)$  for the systems KS-Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> and Cu<sub>2</sub>SnS<sub>3</sub>-Cc are shown in Figure6. In these curves, we can see the fundamental transition in all studied systems. We

notice that the transition in  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}(\text{Se})_4$  systems occurs at about 1 eV (0.6 eV) in GGA approximation while it occurs at 1.4eV (1.0 eV) with TB-mBJ+U potential correction these transitions correspond to the transition from the top of the valence band to the bottom of conduction band at the  $\Gamma$  point in these systems. The first peak in  $\epsilon_2(\omega)$  is at 2 eV ( 2.2 )eV using GGA and TB-mBJ+U respectively for both systems. This transition can be attributed to the transition from the top of the valence band to the maximum of the first peak in conduction band. The main peak in  $\epsilon_2(\omega)$  is at about 6 eV in both systems with GGA approximation while it is at about 7 eV in CZTS and 6.2 eV in CZTSe using mBJ+U potential correction. It is remarkable here that the effect of U is much bigger in the CZTS system in comparison to the CZTSe system. The difference in the energetic position of the main peak in  $\epsilon_2(\omega)$ , when using GGA or TB-mBJ+U is about 1eV in CZTS while it is only 0.2 eV in CZTSe. The correction in the states above the valence band is also greater in CZTS compound than the CZTSe. This suggests that the U correction is much efficient when applied to the CZTS than the CZTSe compound. Regarding that all orbitals of S atom and Se atom are equivalent in the two compounds, and that the d orbital of Se is located in the conduction band the difference in the U correction effect may be attributed to the volume of Se that is greater than that of S and the difference in electronegativity between S and Se [29]. The secondary phases show a similar behavior, the fundamental absorption occurs at almost 0 eV following the calculated band structure using GGA while it shifts to about 0.6 eV for the 3 phases using TB-mBJ+U potential correction. The monoclinic phase shows an  $\epsilon_2(\omega)$  that has a shoulder at 0.2eV (1eV), a first peak at about 1eV( 1.5 eV) and a main peak at about 4eV (5eV) using GGA approximation and TB-mBJ+U potential correction respectively.

The orthorhombic phases have similar imaginary epsilon part, that consists of a shoulder at about 0.3eV (1eV) , a first peak at about 0.9eV(1.5eV) , a second pick at about 1.3eV( 1.8eV) using GGA and TB-mbj+U . The main pick in the Orthorhombic-Cmc21 phase is at about 4.6 eV(5eV) while it is at about 3.1eV(4eV) in the Orthorhombic-Imm2 phase using GGA and TB-mBJ+U respectively. The shoulder may be linked to the transition from the top of valence band to the bottom of conduction band at the  $\Gamma$  point. Other peaks can be linked to the transitions between the valence band and the conduction band as it is possible in DOS structures.

The stannite phase of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  shows an  $\epsilon_2(\omega)$  that has a shoulder at 0.8eV (1.2eV), a first peak at about 2eV( 2.7 eV) and a main peak at about 4.2eV (5eV) using GGA approximation and TB-mBJ+U potential correction respectively.

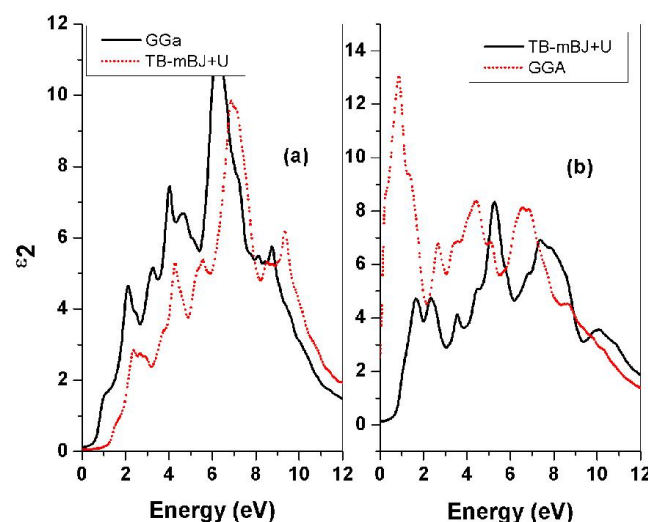


Figure6 The imaginary parts of dielectric functions for (a).KS- $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  (b).  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3\text{-Cc}$ .

Figure7 shows the absorption coefficient of our studied systems  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4\text{-KS}$  and  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3\text{-Cc}$ . the absorption coefficient values at the fundamental transition ( $\Gamma_V \rightarrow \Gamma_C$ ) for all studied systems are shown in table 4.

It is obvious that the KS phase of CZTS is the better material to be used as an absorber in a photovoltaic cell. It has a direct gap of 1.3 eV as calculated here and that is very close to the experimental values ; it has, also, an absorption coefficient more than  $4 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$  at the fundamental absorption and higher in all visible light spectrum. The SS phase of CZTS shows a lower gap than the KS phase with a bit lower absorption coefficient as it can be seen in Table4. The KS phase of CZTSe has a direct gap of about 1.0 eV. This is a bit far from the ideal gap value for this application. It is important to note that the studied secondary phases, in this study, show a low gap associated with a low absorption coefficient. These remarks suggest that the “accidental” existence of SS phase or secondary phases in a prepared KS phase of CZTS can be a part of the reasons standing behind the low experimental efficiency factor of CZTS cells compared to the expected theoretical one.

Table 4.

**The absorption coefficient using GGA approximation and TB-mBJ+U potential correction for systems KS- $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}(\text{Se})_4$ , SS- $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ ,  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3\text{-Cc}$ ,  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3\text{-Cmc21}$  and  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3\text{-Imm2}$ .**

Materials	$\alpha(\omega)$ ( $\text{cm}^{-1}$ )		
	GGA	TB-mBJ+U	Other results
$\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4\text{-KS}$	$10^4$	$4 \cdot 10^4$	$>10^4$ [14]
$\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4\text{-KS}$	$10^4$	$2.5 \cdot 10^4$	
$\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4\text{-SS}$	$10^4$	$2 \cdot 10^4$	
$\text{Cu}_2\text{SnS}_3\text{-Cc}$	-	$10^4$	
$\text{Cu}_2\text{SnS}_3\text{-Cmc21}$	-	$0.1 \cdot 10^4$	
$\text{Cu}_2\text{SnS}_3\text{-Imm2}$	-	$0.2 \cdot 10^4$	

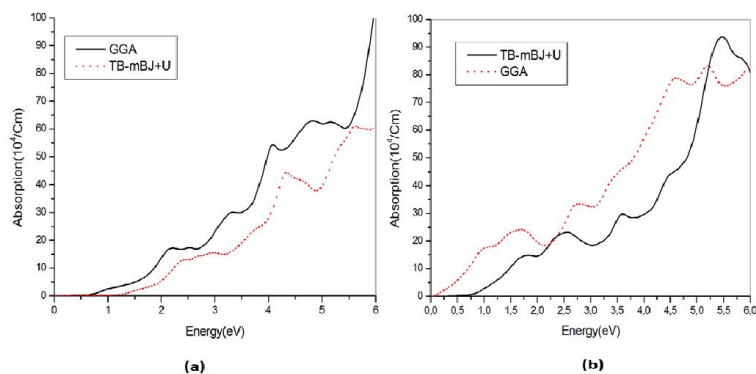


Figure 7 The absorption coefficient for (a).KS-Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> (b). Cu<sub>2</sub>SnS<sub>3</sub>-Cc.

#### 4. Conclusions

We calculated the structural, electronic and optical properties of KS-Cu<sub>2</sub>ZnSnS(Se)<sub>4</sub>, SS-Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub>, Cu<sub>2</sub>SnS<sub>3</sub>-Cc, Cu<sub>2</sub>SnS<sub>3</sub>-Cmc21 and Cu<sub>2</sub>SnS<sub>3</sub>-Imm2 using GGA approximation, TB-mBJ and TB-mBJ+U potential correction in the frame of the full potential linearized augmented plane-wave plus local-orbitals (FP-LAPW-LO) method are based on DFT. The obtained results using TB-mBJ+U were the closer to the experimental results. The U potential helped to solve the problem of the states that appear above the Fermi level when using GGA or TB-mBJ potential only. An accidental existence of SS phase or secondary phases of CZTS can partly explain the low experimental yield compared to the expected theoretical one.

#### REFERENCES

- [1]. *W. Schokley and H. J. Queisser*, "Detailed Balance Limit of Efficiency of pn Junction Solar Cells" *Applied Physics* 32(3):510 - 519 April 1961.
- [2]. *TOM TIEDJE, ELI YABLONOVITCH, GEORGE D. CODY, AND BONNIE G. BROOKS*, "Limiting Efficiency of Silicon Solar Cells" *IEEE Transactions on Electron Devices* ED-31(5):671 - 678 · June 1984.
- [3]. *F. Meillaud, A. Shah, C. Droz, E. Vallat-Sauvain, C. Miazza*, "Efficiency limits for single-junction and tandem solar cells" *Solar Energy Materials and Solar Cells* 90, 18-19, 2952-2959, 2006 .
- [4]. *Bjorn A. Andersson*, "Materials Availability for large-scale Thin-film Photovoltaics" *Prog. Photovolt. Res. Appl.* 8, 61-76 , 2000.
- [5]. *C. Wadia, A.P. Alivisatos, D.M. Kammen*, "Materials availability expands the opportunity for large-scale photovoltaics deployment", *Environ. Sci. Technol.* 43, 2072–2077, 2009.
- [6]. *Jonathan J. Scragg, Phillip J. Dale, Laurence M. Peter*; "Towards sustainable materials for solar energy conversion: preparation and photoelectrochemical characterization of Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub>" *Electrochemistry Communications* 10 639–642, 2008.
- [7]. *Byungha Shin, Oki Gunawan, Yu Zhu, Nestor A. Bojarczuk, S. Jay Chey and Supratik Guha*, "Structural and elemental characterization of high efficiency Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> solar cells" *Prog. Photovolt: Res. Appl.* 98, 051912, 2011.
- [8]. *Dominik M. Berg, R.Djemour, L.Gütay, G. Zoppi, S. Siebentritt, Phillip J. Dale*, "Thin film solar cells based on the ternary compound Cu<sub>2</sub>SnS<sub>3</sub>", *Thin Solid Films* 520, 6291–6294, 2012.
- [9]. *Sh.Chen, A. Walsh, Ye Luo, Ji-Hui Yang, X. G. Gong, and Su-Huai Wei*, "Wurtzite-derived polytypes of kesterite and stannite quaternary chalcogenide semiconductors", *Phys. Rev. B* 82, 195203 , 2010.

- [10]. *Seul Gi Lee, Jongmin Kim, Huyn Suk Woo, Yongcheol Jo, A.I. Inamdar, S.M. Pawar, Hyung Sang Kim, Woong Jung, Hyun Sik Im*, “Structural, morphological, compositional, and optical properties of single step electrodeposited  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  (CZTS) thin films for solar cell application” *Current Applied Physics* 14 254258, 2014.
- [11]. *M Patel, I Mukhopadhyay and A Ray*, “Structural, optical and electrical properties of spray-deposited CZTS thin films under a non-equilibrium growth condition”, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 45 445103, 2012.
- [12]. *Ito K. ; Nakazawa T. Jpn*, “Electrical and Optical Properties of Stannite-Type Quaternary Semiconductor Thin Films “ *J. Appl. Phys.* 27, S.2094–2097, 1988.
- [13]. *Maeda, T. ; Nakamura, S. ; Wada, T.* “Phase stability and electronic structure of In-free photovoltaic semiconductors,  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$  and  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  by first-principles calculation” *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 1165, 2009.
- [14]. *Anima Ghosh, R. Thangavel , M. Rajagopalan* , “First principles study of electronic and optical properties of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnX}_4$  (X =S,Se) solar absorbers by Tran–Blaha-modified Becke–Johnson potential approach”, *J Mater Sci* 48, 8259–8267, 2013.
- [15]. *David Koller, Fabien Tran, and Peter Blaha*, “Improving the modified Becke-Johnson exchange potential”, *Phys. Rev. B* 85, 155109 , 2012.
- [16]. *David Koller, Fabien Tran, and Peter Blaha*, “Merits and limits of the modified Becke-Johnson exchange potential”, *Phys. Rev. B* 83, 195134 2011.
- [17]. *Gong Sai and Liu Bang-Gui*, “Electronic structures and optical properties of  $\text{TiO}_2$ : Improved density-functional-theory investigation”, *Chin. Phys. B* Vol. 21, No. 5 057104, 2012.
- [18]. *F. Tran and P. Blaha*, “Accurate Band Gaps of Semiconductors and Insulators with a Semilocal Exchange-Correlation Potential”, *Phys. Rev. Lett.* 102, 226401, 2009.
- [19]. *M. Istiaque Hossain*, “Prospects of CZTS solar cells from the perspective of material properties, fabrication methods and current research” , *Chalcogenide Letters* Vol. 9, No. 6, 231 – 242, 2012.
- [20]. *S.Botti, D. Kammerlander, and Miguel A. L. Marques*, “Band structures  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  and  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$  from many-body methods”, *Appl. Phys. Lett.* 98, 241915, 2011.
- [21]. *Susanne Siebentritt*, “What limits the efficiency of chalcopyrite solar cells”, *Solar Energy Materials & Solar Cells* 95, 1471–1476, 2011.
- [22]. *P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka, and J. Luitz*, “WIEN2K: An Augmented Plane Wave plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties”, *Vienna University of Technology, Austria*, 2001.

- [23]. X. Wang, J. Li, Z. Zhao, S. Huang and W. Xie, "Crystal structure and electronic structure of quaternary semiconductors  $\text{Cu}_2\text{ZnTiSe}_4$  and  $\text{Cu}_2\text{ZnTiS}_4$  for solar cell absorber", arXiv: 1203.0644[cond-mat.mtrl-sci] 2012.
- [24]. S. Ahn, S. Jung, J. Gwak, A. Cho, K. Shin, K. Yoon, D. Park, H. Cheong, and J. H. Yun. "Determination of band gap energy ( $E_g$ ) of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$  thin films: On the discrepancies of reported band gap values" Appl. Phys. Lett. 97, 021905, 2010.
- [25]. F. D. Murnaghan, "The compressibility of media under extreme pressures". Natl. Acad. Sci. USA, 30, 5390, 1944.
- [26]. V. L. Shaposhnikov, A. V. Krivosheeva, V. E. Borisenko, and J.-L. Lazzari, "First-principle calculations of band-structures and optical properties of SnS,  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$  and  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  for photovoltaics" ScienceJet 1, 15, 2012.
- [27]. C. D. Brunetta, B. Karuppanan, K.A. Rosmus, J.A. Aitken, "The crystal and electronic band structure of the diamond-like semiconductor  $\text{Ag}_2\text{ZnSiS}_4$ ", Journal of Alloys and Compounds 516, 65–72, 2012.
- [28]. A. Shigemi, T. Maeda, and T. Wada, "First-principles calculation of  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$  and related compounds", Phys. Status Solidi B, 1–5, 2015.
- [29]. Lee A. Burton and Aron Walsh, "Band alignment in SnS thin-film solar cells: Possible origin of the low conversion efficiency", Appl. Phys. Lett. 102, 132111, 2013.
- [30]. A. Walsh, Sh. Chen, Su-Huai Wei, and Xin-Gao Gong, "Kesterite Thin-Film Solar Cells: Advances in Materials Modelling of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ " Adv. Energy Mater., 2, 400–409, 2012.
- [31]. Persson C J. "Electronic and optical properties of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  and  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ ", Appl Phys 107, 053710, 2010.
- [32]. Suryawanshi MP, Agawane GL, Bhosale SM, Shin SW, Patil PS, Kim JH, Moholkar A.V. "A chemical approach for synthesis of photoelectrochemically active  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) thin films" Mater Technol Adv Perform Mater 28: 98, 2013.
- [31]. V. L. Shaposhnikov, A. V. Krivosheeva, V. E. Borisenko, and J.-L. Lazzari, "First-principle calculations of band-structures and optical properties of SnS,  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$  and  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  for photovoltaics" ScienceJet 1, 15, 2012.
- [32]. A. Shigemi, T. Maeda, and T. Wada, "First-principles calculation of  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$  and related compounds", Phys. Status Solidi B, 1–5, 2015.



