

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

**BADJI MOKHTAR -ANNABA
UNIVERSITY
UNIVERSITE BADJI MOKHTAR
ANNABA**



**جامعة باجي مختار
- عنابة -**

Faculté des Sciences

Année : 2018

Département de physique

Laboratoire d'Etude de Surfaces et Interfaces de la Matière Solide (LESIMS)

THÈSE

Présenté en vue de l'obtention du diplôme de

DOCTORAT

**Synthèse et étude des matériaux semi-conducteurs
quaternaires à large bande interdite : Cu_2ZnSnS_4**

Option

Etude des Surfaces et Interfaces Nano Structurées et Matériaux Emergents

Par

Chaouche Mouna

DIRECTEUR DE THÈSE : N. Benslim Prof U.B.M. Annaba

Devant le jury

PRESIDENT : Mr. GHERS Mokhtar Prof U.B.M. Annaba

EXAMINATEUR : Mr. BAAZIZ Hakim Prof Univ de M'sila

EXAMINATEUR : Mr. AMARA Abdelaziz Prof U.B.M. Annaba

EXAMINATEUR: Mr. OTHMANI Amara Prof Univ de Skikda

Remerciements

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

Un très grand merci au bon DIEU qui est toujours présent avec moi dans le bonheur et dans le pire

Je remercie tout d'abord tous les membres du jury de soutenance de cette thèse. Merci à Monsieur le Professeur H. Baaziz à l'Université du M'sila, le Professeur A. Amara à l'Université Badji Mokhtar et le Professeur A. Otmani à l'Université du Skikda d'avoir accepté d'en être les rapporteurs. Merci à Monsieur le Professeur M. Ghers qui m'a fait l'honneur de présider mon jury de thèse.

La partie expérimentale de ce travail de recherche a été effectuée au sein du laboratoire d'étude des Surfaces et Interfaces et couches minces nanostructures (LESIMS) de l'Université Badji Mokhtar. La deuxième partie a été effectuée au Maroc. Mes remerciements s'adressent tout d'abord à M. A. Benyoussef, qui m'a accueillie au sein du laboratoire de Magnétisme et Physique des Hautes Energies, Université Mohammed V, Rabat. Je tiens également à remercier M. Boujnah qui m'a suivi pour faire mes calculs par le code Win2K.

Durant ces années, j'ai bénéficié d'un encadrement idéal. Un grand merci à Monsieur le Professeur N. Benslim de m'avoir encadré, merci pour ton temps et ta disponibilité. Je tiens énormément à souligner ses qualités humaines, sa serviabilité et son enthousiasme qui m'ont aidé à surmonter beaucoup de difficultés.

J'adresse mes plus vifs remerciements à Monsieur M. Benabdeslem Professeur à l'Université Badji Mokhtar, soit ici remercié pour son aide, ses conseils, ainsi que pour sa disponibilité. Je tiens également à remercier le Professeur L. Bichiri pour ses conseils scientifiques et son aide.

Un grand merci à l'ensemble des membres du laboratoire (LESIMS), qui par leur aide et leur bonne humeur ont rendu ces années plus agréables.

J'aimerais aussi remercier mes amis, pour être toujours là, quand il faut et en particulier ceux que j'ai accompagnés sur les marches d'escaliers pendant ces années de thèse.

*Enfin, je remercie du fond du coeur mes proches, **ma mère**, mes frères, mes sœurs, mon mari et toute ma famille pour le soutien qu'ils m'ont apporté en toute circonstance.*

Résumé

Dans ce travail nous avons préparé des nano poudres de $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) par broyage à haute énergie dans un Broyeur de type pulverisette 7 à partir d'un binaire (ZnS) et d'un autre ternaire (Cu_2SnS_3) pendant 3 h. Les poudres broyées sont utilisées pour le dépôt de couches minces par évaporation thermique sur des substrats en verre corning chauffés à une température de substrats de 300 °C. Le CZTS est inscrit comme un candidat prometteur en tant que couches absorbantes dans la filière des photopiles en couches minces. De plus, le matériau élaboré est caractérisé par diverses techniques à savoir ; la diffraction des rayons X, la microscopie électronique à balayage (MEB) et la spectroscopie proche infrarouge. Parallèlement à cette étude nous avons étudié les propriétés structurales et optiques du composé quaternaire de type Kesterite ($\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$) par la méthode FP-(LAPW) dans le cadre de la DFT. Dans cette partie, les calculs ont été réalisés en utilisant le code Wien2k, pour le potentiel d'échange et de corrélation nous avons utilisé les deux approximations : LDA et mbj. Les résultats théoriques et expérimentaux sont ont bon accord.

Mots clés : $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, broyage, DRX, DFT.

المخلص

في هذا العمل قمنا بإنتاج مسحوق نانومتري من المركب الرباعي Cu_2ZnSnS_4 (CZTS) عن طريق السحق ذو الطاقة العليا انطلاقاً من خليط أولي للمركب الثنائي ZnS والمركب الثلاثي Cu_2SnS_3 في سحاق من نوع (7 pulverisette) مدة 3 ساعات. بعدها قمنا باستعمال المسحوق النانومتري في إنتاج الطبقات الرقيقة النانو بنيوية بطريقة التبخير الحراري فوق مسند زجاجي مسخن إلى درجة حرارة 300 درجة مئوية. يعتبر المركب الرباعي Cu_2ZnSnS_4 (CZTS) مرشح واعد كطبقات ماصة في الخلية الشمسية ذات الأغشية الرقيقة. بالإضافة إلى ذلك تمت معاينة المركب المتحصل عليه بتقنيات مختلفة هي حيود الأشعة السينية (DRX) وجهاز قياس التبدد الطيفي والمجهر الإلكتروني (MEB). بالتوازي مع هذه الدراسة قمنا بإجراء دراسة للخصائص البنيوية والضوئية والالكترونية للمركب الرباعي وهذا باستعمال طريقة (FP-LAPW) في إطار (DFT) عن طريق (le code Win2K). لتعيين كمون التبادل والتعانق قمنا باستخدام التقريبيين الكثافة المحلية (LDA) والتقريب المعدل لباك جونسون (mbj). النتائج النظرية والتجريبية على توافق.

الكلمات المفتاحية: Cu_2ZnSnS_4 , السحق ذو الطاقة العالية, حيود الأشعة السينية, (DRX), DFT,

Abstract

In this work $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) nanoparticles were prepared by mechanical alloying process from Cu_2SnS_3 and ZnS initially mixed in a commercial planetary ball mill (pulverisette 7) during 3h. The final nano powders was used to develop $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films, the films were thermally grown onto glass substrates by thermal evaporation technique in a Balzers coating unit. $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ is one of the most promising absorber layer materials in the thin films solar cell. In addition, the developed material has been characterized by various techniques, X-ray diffraction, Spectrophotometer (UV-VIS-NIR) and scanning electron microscopy (SEM). Parallel to this study, the structural and optical properties of Kesterite CZTS, studied by using the full potential linearized augmented plane wave method (FP-LAPW) within the density functional theory (DFT). In this part, the calculations were carried out using the Wien2K code, for the potential of exchange and correlation we used two approximations; local density approximation (LDA), and modified Becke-Johnson potential (mbj). Theoretical and experimental results are in good agreement.

Key Words: $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, mechanical alloying process, XRD, DFT

Tables des figures

Figure I.1: Présentation de l'absorption du rayonnement solaire depuis son4

Figure I.2: Spectres AM0 et AM1.5 du rayonnement solaire.....4

Figure I.3: Diagramme de bande d'énergie d'un semi-conducteur.....6

Figure I.4: a) Transmission d'un photon d'énergie $E_{\text{photon}} < E_g$ dans un matériau semi-conducteur. b) Absorption d'un photon d'énergie $E_{\text{photon}} = E_g$ et formation d'une paire électron-trou. C) Absorption d'un photon d'énergie $E_{\text{photon}} > E_g$ et formation d'une paire électron-trou et émission de chaleur.....6

Figure I.5: Schéma d'une jonction p-n.....7

Figure I.6: Structure de base d'une cellule solaire PV7

Figure I.7: Caractéristique courant-tension d'une cellule photovoltaïque.....8

Figure I.8: Rendements photovoltaïque record (source NREL).....14

Figure I.9: composition d'un module photovoltaïque au silicium cristallin.....16

Figure I.10: Différents types de modules PV.....17

Figure I.11: Différentes techniques de dépôts de couches minces.....18

Figure I.12: Le coût et l'abondance des éléments Cu, Zn, Sn et S.....22

Figure I.13: Les familles de semi-conducteurs dont le CZTS est issu.....23

Figure I.14: La structure cristalline de $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$: (a) KS et (b) ST.....24

Figure I.15: Diagramme ternaire représentant la composition en Cu, Sn et Zn.....25

Figure I.16: Evolution de rendements de CZTS.....26

Figure I.17: Schéma représentatif d'une cellule solaire typique à base de $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$27

Figure I.18: Maille élémentaire de ZnS blende.....28

Figure I.19: Maille élémentaire de ZnS wurtzite (Hexagonal).....29

Figure II.1 : Schémas expliquant le fonctionnement du broyeur planétaire.....36

Figure II.2: les éléments purs : Cu, Sn et S (99,99% Balzers).....37

Figure II.3: Boite à gants sous atmosphère d'argon.....38

Figure II.4: Nanopoudre de $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ obtenue par mécanosynthèse.....38

Figure II.5: Le bâti d'évaporation-Balzers.....39

Figure II.6: Creuset en tungstène utilisé sous forme de bateau.....40

Figure II.7: Porte substrats en acier inoxydable.....40

Figure II.8: Principe de l'évaporation thermique sous vide.....41

Figure II.9: Cuve à ultrason et papier filtre destinés au nettoyage des substrats.....	42
Figure II.10: Croissance d'une couche mince	44
Figure II.11: Le four utilisé Pour le traitement thermique.....	44
Figure II.12: Ensemble de couches minces.....	45
Figure II.13: Principe de la diffraction des rayons	47
Figure II.14: Diffractomètre Panalytical Xpert et goniomètre.....	48
Figure II.15: Spectrophotomètre Shimadzu UV-VIS-NIR (UV-3600 plus).....	50
Figure II.16: Schéma descriptif d'un spectrophotomètre.....	50
Figure III.1: (a) Système réel constitué de plusieurs électrons en interaction (b) système fictif de fermions indépendants de même énergie et de même densité électronique que le système réel.....	58
Figure III.2: Schéma décrivant le processus itératif pour la résolution des équations de Kohn-Sham.....	60
Figure III.3: Partition de l'espace selon la méthode APW.....	62
Figure III.4: Structure du code Wien2k.....	64
Figure IV.1: Spectres de diffraction des rayons X des poudres de CZTS, CTS et ZnS.....	69
Figure IV.2: Spectre de diffraction de rayons X du film de CZTS à l'état de dépôt.....	69
Figure IV.3: Spectre de diffraction de rayon X d'une couche mince de CZTS recuite à 450°.....	70
Figure IV.4: morphologie d'une couche mince du CZTS.....	71
Figure IV.5: Digramme de Williamson-hall pour CZTS en couche mince.....	72
Figure IV.6: Digramme de Williamson-hall pour CZTS en poudre.....	72
Figure IV.7: Spectre de transmission et de réflexion relatif à une couche de CZTS déposée à l'ambiante.....	73
Figure IV.8: Spectres de transmission optique de couche de CZTS recuite à 450°C.....	74
Figure IV.9: Variation de coefficient d'absorption α d'une couche mince de CZTS : a : A l'état de dépôt b : Après recuit à 450°C.....	75
Figure IV.10: Bande interdite (Eg) d'une couche mince de CZTS a : A l'état de dépôt b : Après recuit.....	76

Figure IV.11: Evolution du coefficient d'extinction K avec la longueur d'onde
a : A l'état de dépôt
b : Après recuit77

Figure IV.12: Structure tétragonal du Kesterite-CZTS.....80

Figure IV.13: Coefficient d'absorption α calculé par LDA-mbj.....82

Figure IV.14: Gap optique calculé par LDA-mbj.....82

Figure IV.15: Partie réelle de la fonction diélectrique.....83

Figure IV.16: Evolution de l'indice de réfraction avec l'énergie.....84

Figure IV.17: Partie imaginaire de la fonction diélectrique.....85

Figure IV.18: Evolution de coefficient d'extinction avec l'énergie.....86

Figure IV.19: Structure de bande de CZTS obtenu par (mbj).....87

Figure IV.20: Densité d'états totale et partielle de Ks-CZTS en utilisant la LDA – mbj.....89

Listes des Tableaux

Tableau I.1: Quelques propriétés physiques et chimiques des éléments Cu, Zn, Sn et S.....22

Tableau I.2: Coordonnées des atomes de la maille élémentaire de CZTS.....24

Tableau I.3: Les propriétés structurales et le gap (eV) de CTS rapporté dans la littérature....29

Tableau II.1: Synthèse des caractéristiques physiques de certains broyeurs.....35

Tableau IV.1: Paramètres de maille de nos échantillons CZTS en poudres et en couches
mince.....70

Tableau IV.2: Taille des cristallites de la poudre et de la couche mince de CZTS.....72

Tableau IV.3: Valeurs de l'indice de réfraction n.....78

Tableau IV.4: Paramètres de maille de composé CZTS.....79

Tableau IV.5: Gap énergétique E_g du CZTS.....87

Table des matières

Introduction générale	1
Chapitre I : l'effet photovoltaïque et le candidat CZTS - état de l'art	3
I. 1 Introduction.....	3
I. 2 L'énergie solaire.....	3
I. 2. 1 Le soleil.....	3
I. 2. 2 Caractères particuliers.....	4
I. 2. 3 l'énergie solaire photovoltaïque.....	5
I. 3 Principe de fonctionnement d'une cellule.....	5
I. 3. 1 les Caractéristiques électriques d'une cellule.....	8
I. 4 Les différentes voies technologiques.....	10
I. 4. 1 La première génération.....	10
I. 4. 2 La deuxième génération.....	11
I. 4. 3 La troisième génération.....	12
I. 5 Avantages et inconvénients de l'énergie photovoltaïque.....	15
I. 6 L'empreinte écologique du photovoltaïque.....	15
I. 7 Les modules photovoltaïques.....	16
I. 7. 1 Le recyclage des panneaux.....	17
I. 8 Les différentes méthodes de déposition de couches minces.....	17
I. 9 Etude bibliographique des semi-conducteurs CZTS, ZnS, CTS.....	21
I. 9. 1 Cu_2ZnSnS_4	21
I. 9. 2 ZnS.....	28
I. 9. 3 CTS.....	29
I. 10 Conclusion	30
Références.....	31
Chapitre II. Techniques expérimentales	34
II. 1 Introduction.....	34
II. 2 Broyage mécanique à haute énergie (Mécanosynthèse).....	34
II. 2. 1 Principe de la méthode.....	34
II. 2. 2 Les différents broyeurs mécaniques.....	35

II. 2. 3 Broyeur planétaire.....	35
II. 2. 4 Elaboration des poudres par mécanosynthèse.....	36
II. 3 Dépôt de couches minces de $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ par évaporation thermique.....	39
II. 3. 1 L'ensemble expérimental.....	39
II. 3. 2 Principe de la méthode.....	41
II. 4 Méthodes de caractérisations	45
II. 4. 1 La diffraction des rayons X.....	46
II. 4. 2 La spectrophotomètre (caractérisation optique)	49
II. 5 Conclusion.....	52
Référence.....	53
Chapitre III : Notion théoriques et méthode de calcul.....	54
III. 1 Introduction.....	54
III. 2 Théorie de la fonctionnelle de densité.....	54
III. 2. 1 Equation de Schrödinger de 1 corps à N électrons.....	54
III. 2. 2 L'approximation de Born – Oppenheimer (adiabatique).....	55
III. 2. 3 L'approximation de Hartree-Fock.....	56
III. 2. 4 L'approximation de Hohenberg-Kohn (1964)	57
III. 2. 5 L'approximation de Kohn-Sham (1965).....	58
III. 3 Les fonctionnelles de la DFT.....	60
III. 3. 1 L'approximation de la densité locale (LDA).....	60
III. 3. 2 L'Approximation du Gradient Généralisé (GGA).....	61
III.3. 3 L'Approximation (MBJ).....	61
III. 4 La méthode des ondes planes augmentées et linéarisées (LAPW).....	62
III. 5 Le code Wien2K.....	63
III. 5. 1 Déroulement du calcul dans WIEN2K.....	65
III. 6 Conclusion.....	65
Référence.....	66
Chapitre IV : Résultats et discussion.....	67
Introduction.....	67

IV. 1. Propriétés structurales de CZTS.....	68
IV. 1. 1. CZTS en poudre.....	68
IV. 1. 2. CZTS en couches minces.....	68
IV. 2. Propriétés optiques.....	73
IV. 2. 1 Transmission/Réflexion.....	73
IV. 2. 2 Coefficient d'absorption.....	75
IV. 2. 3 Gap optique.....	75
IV. 2. 4 Constantes optiques du composé CZTS.....	76
 Partie II : Etude théorique par le code Wien2K	
IV. 3 Détails de calcul.....	79
IV. 4 Propriétés structurales.....	79
IV. 5 Propriétés optiques.....	80
IV. 6 Propriétés électroniques.....	86
IV. 6. 1 Structure de bande d'énergie.....	86
IV. 6. 2 Densité d'états électroniques (DOS).....	88
IV. 7 Conclusion	89
Références.....	91
Conclusion générale	92

*Introduction
générale*

Introduction générale

Pendant très longtemps l'homme a utilisé comme source d'énergie sa force musculaire, celle des animaux ou celle d'autres hommes. Cela s'est bien vite révélé insuffisant pour répondre à ses ambitions toujours croissantes. Aujourd'hui l'énergie basée sur les combustibles fossiles (le pétrole, le charbon, le gaz naturel) est très largement utilisée, qui sont non renouvelables, polluante, rejette d'importantes quantités de gaz à effets de serre, génère des tensions géopolitiques et des problèmes de sûreté. Le recours aux énergies renouvelables est à terme inévitable. Ces énergies présentent la particularité d'être inépuisables, propre et rejettent moins de gaz à effet de serre. Il existe cinq familles d'énergie renouvelable fournies par : le soleil, le vent, la chaleur de la terre, les chutes d'eau et encore la croissance des végétaux. L'énergie produit par le soleil présent sans conteste le plus grand gisement énergétique. L'une des techniques les plus prometteuses pour récupérer cette énergie est le solaire photovoltaïque (PV). Ce phénomène convertit l'énergie solaire en courant électrique direct à partir de matériaux semi-conducteurs. Actuellement la technologie la plus utilisée pour la conversion photovoltaïque est celle des cellules solaires en silicium cristallin avec un coût de production cher. Pour atteindre l'objectif de la technologie photovoltaïque rapport coût-efficacité, il est nécessaire d'explorer de nouveau matériau à moindre coût et plus performantes. Le quaternaire $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) attire l'attention des chercheurs depuis une décennie, il a confirmé ses potentialités dans les applications photovoltaïques. Celui-ci est considéré en tant que matériau prometteur dans la fabrication et l'amélioration de la couche absorbante des cellules solaires. Il est constitué d'éléments abondants sur la croute terrestre en comparaison aux éléments des matériaux CIGS et CdTe, possède une largeur de bande interdite se rapprochant de celle qui permet une absorption optimale (1.4-1.6 eV), un haut coefficient d'absorption optique (10^4 cm^{-1}) et une toxicité extrêmement faible [1-2]. Néanmoins, les cellules photovoltaïques à base de CZTS n'ont pas encore atteint les rendements supérieurs obtenus par le CIGS et le CdTe [3]. Dans ce travail d'une part nous avons préparé des nano poudres de $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ à partir d'un binaire (ZnS) et d'un ternaire (Cu_2SnS_3) pendant 3h de broyage à haute énergie dans un broyeur de type pulverisette 7. Les poudres broyées sont utilisées en tant que précurseur pour le dépôt de couches minces par évaporation thermique sur des substrats en verre corning chauffés à une température de substrats de 300 °C. Les matériaux préparés sont analysés respectivement par la diffraction

des rayons X, la microscopie électronique à balayage (MEB) et la spectroscopie proche infrarouge. Pour une compréhension fondamentale des propriétés structurales optiques et électronique des matériaux, les théoriciens ont développé des méthodes basées sur des modèles dits : ab-initio. La puissance des calculs ab-initio a pour origine le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT). Plusieurs groupes de chercheurs ont rapporté les propriétés du composé CZTS par la DFT en utilisant différents code CASTEP [4], VASP [5] et WIN2K [6]. D'autre part, dans cette étude nous avons calculé les propriétés structurales, optiques et électroniques du CZTS en utilisant la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées (FP-LAPW) par le code WIN2K [7]. Pour le potentiel d'échange et de corrélation nous avons utilisé l'approximation de la densité locale (LDA) [7]. En outre, pour les propriétés électroniques et optiques, nous avons également adopté l'approche de potentiel d'échange modifiée de Becke-Johnson (mBj) [8]. Cette dernière nous a permis de tracer le gap optique et la valeur obtenue est plus proche à la valeur optimale. Alors, le gap calculé par A. H. Reshak et al [7] est sous-estimé par rapport à l'idéal. La comparaison entre nos résultats théoriques et expérimentaux montre un bon accord entre les deux et avec d'autres travaux disponibles dans la littérature.

Le manuscrit est articulé comme suit :

- ✓ Le premier chapitre est consacré à la présentation de l'état de l'art du domaine photovoltaïque. On commence par une présentation générale sur l'énergie solaire, ainsi qu'un bref historique sur les cellules photovoltaïques leur fonctionnement et les différentes filières existantes. On termine ce chapitre par une étude bibliographique sur le matériau semi-conducteur $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS).
- ✓ Les différentes techniques expérimentales utilisées au cours de la préparation de nos échantillons de CZTS par broyage mécanique et déposés par évaporation thermique seront présentés au deuxième chapitre. En second lieu, on décrit les techniques de caractérisations utilisées des différentes propriétés de couches minces du CZTS.
- ✓ Le troisième chapitre est destiné aux notions fondamentales de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Le principe de la méthode des ondes planes

augmentée et linéarisées (FP-LAPW) est présenté avec une description du code WIEN2K.

- ✓ La première partie du quatrième chapitre regroupe les résultats expérimentaux obtenus et la deuxième présente les résultats que nous avons calculés théoriquement à l'aide de code WIEN2K dans le cadre de la DFT.

Références

- [1] K. Ito, T. Nakazawa, Japanese Journal of Applied Physics, 27, 2094 (1988).
- [2] H. Katagiri, Thin Solid Films, 480, 426-432 (2005).
- [3] M. A. Green, K. Emery, Y. Hishikawa, W. Warta, E. D. Dunlop, D. H. Levi, J. Hohl-Ebinger, A. W. Y. Ho-Baillie, Solar cell efficiency tables (version 50), Progress in Photovoltaics: Research and Applications, 25, 668–676 (2017).
- [4] S. Bensalem, M. Chegaar, D. Maouche, A. Bouhemadou, Journal of Alloys and Compounds, 589, 137-142 (2014).
- [5] M. Kumar, C. Persson, International Journal of Theoretical & Applied Sciences, 1-8 (2013).
- [6] A. H. Reshak, K. Nouneh, I. V. Kityk, Jiri Bila, Auluck, H. Kamarudin, Z. Sekkat, International Journal of Electrochemical Science, 9, 955-974 (2014).
- [7] P. Blaha, K. Schwarz, G. Madsen, D. Kvasnika, J. Luitz, Revised edition WIEN2K. 14. 2 Vienna University of Technology, Austria, (2014).
- [8] F. Tran and P. Blaha, Physical Review Letters. 102, 226401 (2009).

CHAPITRE I :
l'effet
photovoltaïque et
le candidat CZTS -
état de l'art-

I. 1 Introduction :

L'énergie solaire est une source d'énergie attractive, elle ne produit pas d'émissions nocives. Le rayonnement solaire reçu par la terre représente plus de 10000 fois la consommation mondiale. Il s'agit donc d'une énergie abondante, renouvelable, qui pourrait parfaitement couvrir la totalité ou une part importante de nos besoins énergétiques futurs. Parmi plusieurs matériaux utilisés pour la conversion de l'énergie solaire en électricité, le composé quaternaire CZTS ($\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$) de la famille $\text{I}_2\text{-II-IV-VI}_4$ est un nouveau type et un excellent candidat pour remplacer les absorbeurs actuellement utilisés dans la fabrication des cellules solaires en couche mince, tels que le Si, CuInSe_2 , CuGaSe_2 et CuInGaSe_2 .

I. 2 L'énergie solaire :

I. 2.1 Le soleil :

Le soleil est l'étoile la plus proche de la terre, est principalement composé de 75 % d'hydrogène et de 25 % d'hélium. La température en surface du soleil est de 5800 K, et peut augmenter à 15 millions de degrés au centre, où se déroulent les réactions de fusion nucléaire et naissent les photons. Chaque seconde, 564 millions de tonnes d'hydrogène se transforment en 560 millions de tonnes d'hélium, cette différence de 4 millions de tonnes par seconde correspond à la différence d'énergie de liaison entre les protons d'hydrogène et ceux d'hélium donnant une énergie sous forme de rayonnement, estimée à $3.7 \cdot 10^{26}$ J/s. A cette même température, l'irradiation de ce rayonnement arrivant sur l'atmosphère terrestre (Total Solar Irradiance) est de 1366 W/m^2 . En traversant l'atmosphère, une partie du spectre est absorbée par les différents gaz tels que O_3 et CO_2 (absorption des UV) ou les vapeurs d'eau (absorption des rayons infrarouges) [1]. La répartition du rayonnement solaire est représentée sur la figure I.1

Donc le spectre solaire diffère entre l'espace et la surface du globe. Ainsi, l'énergie solaire disponible en surface de la terre est réduite, et ce en fonction de la distance traversée dans l'atmosphère par le rayonnement appelée masse d'air et en fonction de l'angle entre la verticale et le rayonnement solaire. La masse d'air vaut :

$$AM = 1 / \cos \theta \quad (\text{I.1})$$

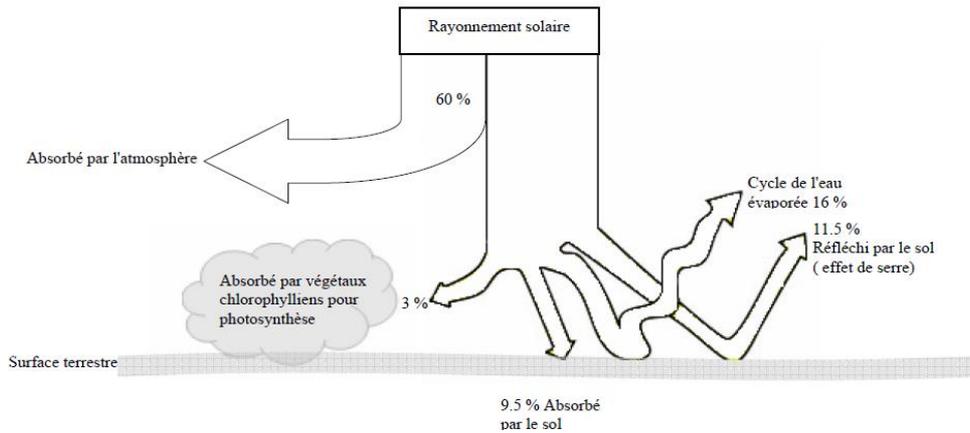


Figure I.1 : Présentation de l'absorption du rayonnement solaire depuis son émission jusqu'à son arrivé à la surface de la terre

Par définition AM0 correspond au spectre extra-terrestre, et AM1.5(Global) a été défini comme référence internationale, ce spectre correspondant à une masse d'air de 1.5 et un angle de 48.2° [2], et tient compte du rayonnement direct ainsi que du rayonnement diffus. Les deux spectres sont comparés dans la figure I.2.

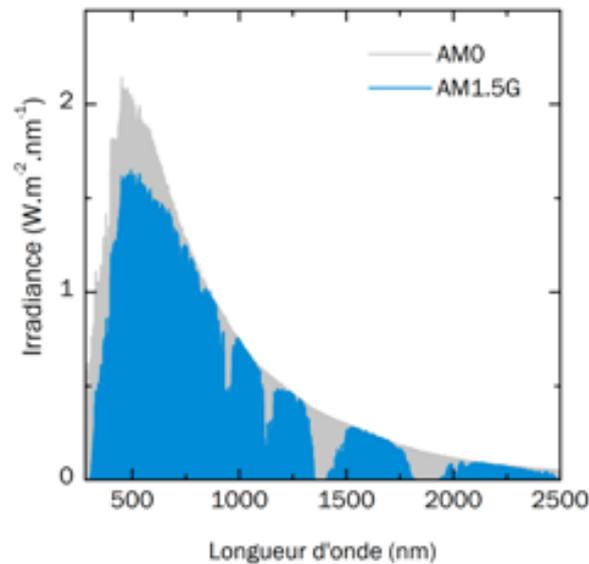


Figure I. 2 : Spectres AM0 et AM1.5 du rayonnement solaire.

I. 2. 2 Caractères particuliers :

L'énergie solaire est la seule source d'énergie externe de la terre, elle présente les propriétés suivantes [1] :

- Elle est universelle, sa densité de puissance maximale est de 1kW/m^2 à midi par ciel bleu sur toute la planète.
- Elle est propre.
- La densité de puissance maximale reçue au niveau du sol (1kW/m^2) est peu dense, on parle alors d'énergie diffuse.
- Elle est intermittente et variable à cause de l'alternance du jour et de la nuit, des variations saisonnières et quotidiennes de l'ensoleillement.
- Elle est abondante, notre planète reçoit plus de 104 fois l'énergie que l'humanité consomme.
- L'énergie reçue par une surface donnée n'est pas récupérable en totalité ceci est dû aux pertes d'énergie sous formes conductrice, convective ou rayonnante.

Il existe différentes techniques pour capter une partie de cette énergie à savoir : L'énergie solaire thermique, l'énergie solaire thermodynamique et l'énergie solaire photovoltaïque.

I. 2. 3 l'énergie solaire photovoltaïque :

Le terme « *photovoltaïque* » est formé de deux mots : "*photo*" qui signifie lumière et de *volta* nom du physicien Alessandro Volta inventeur de la pile électrique en 1800 [3]. Il désigne la conversion du rayonnement solaire en électricité par des cellules solaires et modules photovoltaïques à base de matériaux semi-conducteurs, cette conversion appelée l'effet photovoltaïque.

I. 3 Principe de fonctionnement d'une cellule :

Les cellules photovoltaïques sont des transformateurs d'énergie, sont composées d'un matériau semi-conducteur qui absorbe l'énergie lumineuse et la transforme directement en courant électrique et d'autres éléments. En effet, la production d'énergie photovoltaïque est basée sur les propriétés des matériaux semi-conducteurs. Ces derniers sont capables d'absorber des photons dont l'énergie $E_{\text{photon}} = h\nu$ est supérieure à la largeur de la bande interdite : $E_g = E_c - E_v$ [1], avec E_v , E_c sont respectivement l'énergie maximale de la bande de valence et minimale de la bande de conduction, E_g est une valeur seuil propre à

chaque matériau semi-conducteur et varie de 1 à 1.8 eV pour les applications photovoltaïques. Le diagramme de bande d'énergie d'un semi-conducteur est représenté dans la figure I.3.

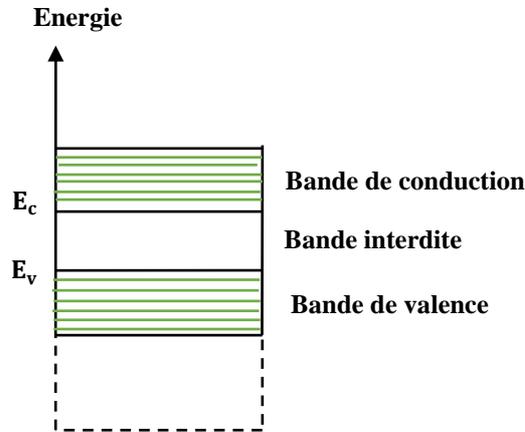


Figure I.3 : Diagramme de bande d'énergie d'un semi-conducteur

Dans un semi-conducteur, la résistivité est intermédiaire entre celle des conducteurs et celle des isolants. On distingue deux types de semi-conducteur : type n et type p en fonction de type de porteurs majoritaire (les électrons et les trous).

Quand la lumière pénètre dans un semi-conducteur, ses photons apportent une énergie permettant aux électrons de la bande de valence de se libérer et de se déplacer vers la bande de conduction du matériau semi-conducteur et crée ainsi une paire électron-trou. Les différentes interactions entre un photon et un semi-conducteur sont représentée dans la figure I.4

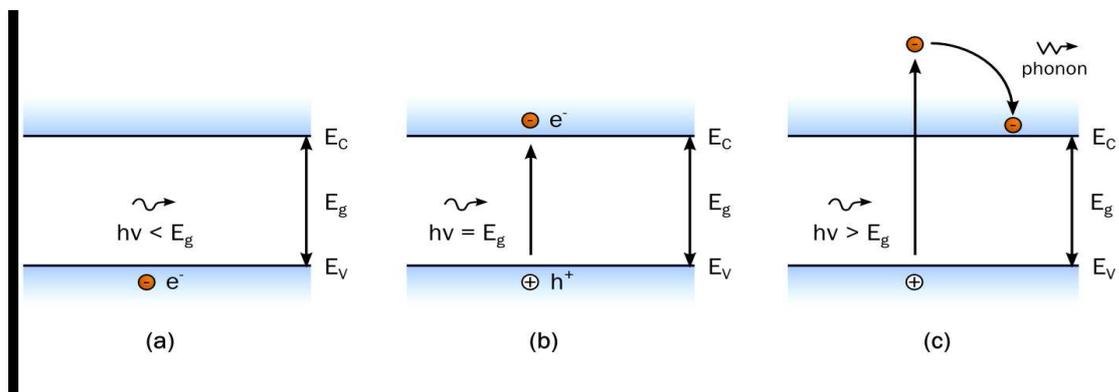


Figure I.4 : a) Transmission d'un photon d'énergie $E_{\text{photon}} < E_g$ dans un matériau semi-conducteur, b) Absorption d'un photon d'énergie $E_{\text{photon}} = E_g$ et formation d'une paire électron-trou, c) Absorption d'un photon d'énergie $E_{\text{photon}} > E_g$ et formation d'une paire électron-trou et émission de chaleur.

Cependant, un matériau semi-conducteur seul ne permet pas de générer de courant électrique. Donc L'effet photovoltaïque se manifeste quand un photon est absorbé dans un matériau composé de semi-conducteurs dopés p (positif) et n (négatif), dénommé comme jonction p-n (ou n-p), donc la jonction p-n est utilisée à la place d'un simple semi-conducteur pour générer un courant. Le champ électrique formé par cette jonction et présent dans la zone de charge d'espace (ZCE) sépare les électrons et les trous. Celui-ci conduit, chaque type de porteur vers la zone où il est le porteur majoritaire (les électrons vers la zone n et les trous vers la zone p). La figure I.5 présente un schéma d'une jonction p-n.

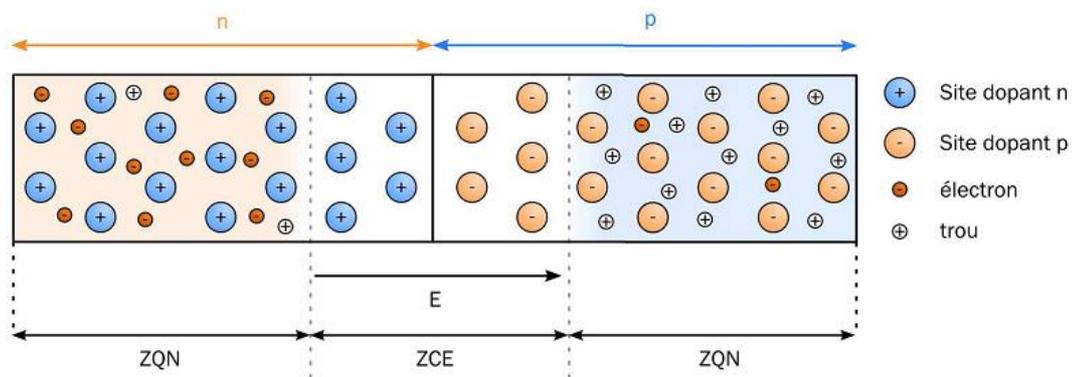


Figure I.5: Schéma d'une jonction p-n

Dans une cellule solaire seul l'un des deux composants de la jonction (p ou n) est utilisé comme matériau absorbeur de lumière, le contact avant est réalisé avec une grille métallique et le contact arrière occupe la totalité de la face arrière de la cellule. La structure de base d'une cellule solaire photovoltaïque est représentée dans la figure I.6.

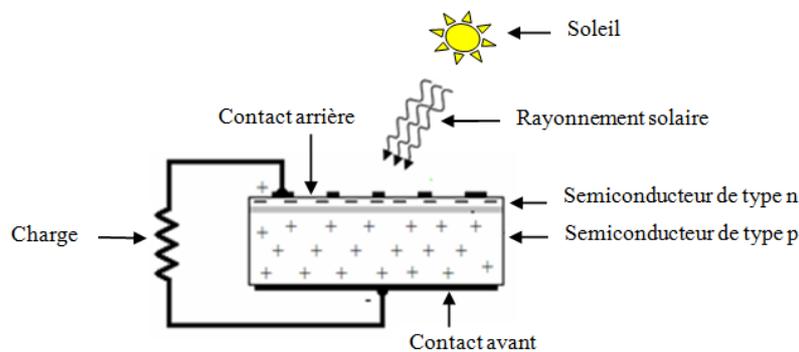


Figure I.6 : Structure de base d'une cellule solaire PV

Pour produire plus de puissance on associe en série ou en parallèle des cellules pour former un module ou panneau.

I. 3. 1 Caractéristiques électriques d'une cellule :

La définition des paramètres d'une cellule s'effectue à partir de la caractéristique courant-tension $I(V)$ pour une illumination donnée. L'exemple d'une telle courbe est représenté sur la figure I.7. Cette mesure s'effectue sous un simulateur solaire dont le spectre d'illumination s'approche le plus précisément possible du spectre AM1.5 et sous des conditions ambiantes de fonctionnement ; une température et une vitesse d'air ambiant données. Les différents paramètres caractérisant la cellule photovoltaïque peuvent être déterminés d'après le tracé de la courbe $I(V)$ [1] à savoir :

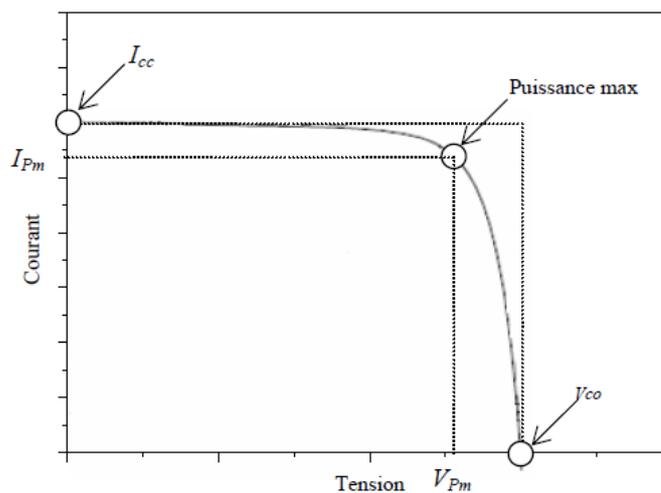
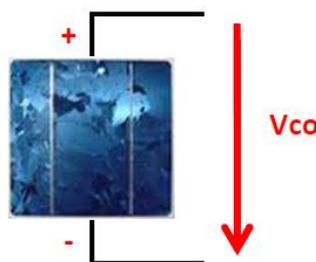
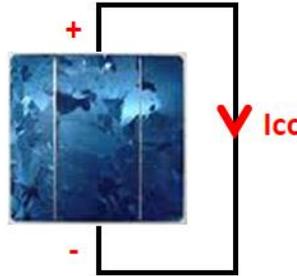


Figure I.7 : Caractéristique courant-tension $I(V)$ d'une cellule photovoltaïque

- La tension de circuit ouvert (V_{co}) est la tension qui correspond à un courant nul. On l'obtient en branchant directement un voltmètre aux bornes de la cellule.



- Le courant de court-circuit (I_{cc}) est le courant qui correspond à une tension nulle. Sa valeur est obtenue en branchant un ampèremètre aux bornes de la cellule.



- La puissance max P_{max} idéale correspond au point pour lequel le produit de la tension et de l'intensité de courant soit maximal. Ce paramètre est mesuré aux bornes de la cellule photovoltaïque en Watt.

$$P_{max\ idéale} = V_{co} \times I_{cc} \quad (I.2)$$

- Le facteur de forme (ff) est défini par :

$$ff = \frac{P_m}{V_{co} I_{cc}} = \frac{V_{pm} I_{pm}}{V_{co} I_{cc}} \quad (I.3)$$

V_{pm} et I_{pm} sont représentés sur la figure I.7.

- Le coefficient (η) désigne le rendement de conversion en puissance et il est calculé d'après l'expression suivante :

$$\eta = \frac{ff \cdot I_{cc} \cdot V_{co}}{P_{in}} \quad (I.4)$$

Avec P_{in} : puissance lumineuse incidente. Le rendement de panneaux solaires dépend du lieu géographique, la couverture nuageuse, le moment dans l'année, etc.

- Le rendement quantique externe ($E(QE)$) est le rapport entre le nombre d'électrons dans le circuit extrême et le nombre de photons incidents et il est défini par :

$$E(QE) = \frac{J_{cc}}{eP_{in}} \frac{hc}{\lambda} \quad (I.5)$$

Avec

e : la charge de l'électron

h : la constante de Planck

c : la vitesse de la lumière

λ : la longueur d'onde

I. 4 Les différentes voies technologiques :

Nous résumons ici les différents types de photogénérateurs. La première génération, celle du silicium cristallin existe depuis plusieurs dizaines d'années, elle représente la principale filière actuellement commercialisée. Celle du silicium cristallin atteint des rendements de 23% et représente 80% du marché mondiale. Les 17% du marché constitue la deuxième génération regroupant les filières en couches minces, actuellement en plein développement. Le principe de cette filière est la déposition d'une fine couche de silicium amorphe ou d'autres semi-conducteurs telles que (tellure de cadmium CdTe, ou un alliage de cuivre d'indium de gallium et de sélénium CIGS) sur un substrat en verre, en métaux ou sur du plastique. La dernière génération est en cours de développement est basée sur les matériaux organiques.

I. 4. 1 La première génération (La filière à base de silicium)

Le silicium est actuellement le matériau le plus utilisé pour fabriquer les cellules photovoltaïques, deux types de silicium sont utilisés dans cette filière.

a) Le silicium monocristallin

Le silicium monocristallin représente 80% du marché du silicium avec un bon rendement 26.7 % [4]. La cellule photovoltaïque monocristalline est composée d'un seul cristal divisé en deux couches.

b) Le silicium poly-cristallin (multi cristallin)

Ce matériau est fabriqué principalement à partir des sources de matériaux moins raffinées par des procédés de solidification. Le produit final est sous forme de lingot poly-cristallin qui sera découpé à l'aide d'une scie à fil. Le rendement 21.9 % [5] d'une cellule

photovoltaïque poly-cristallin est légèrement inférieur à celui des cellules monocristallines ce qui justifier leur coût moindre.

La production de cellules à partir de silicium est coûteuse car elle nécessite une excellente qualité de matériau et des quantités importantes, utilisant de nouvelles approches technologiques afin de réduire le coût de production tout en augmentant le rendement de conversion. Depuis quelques années une filière dite couche mince attire un grand intérêt.

I. 4. 2 La deuxième génération (La filière en couches minces)

Dans le domaine de couches minces, il existe quatre principales filières.

a) Le silicium amorphe

Les cellules à base de silicium amorphe ne possèdent pas de structure cristalline. L'inconvénient majeur des films minces amorphes de silicium est la dégradation significative de leur efficacité de conversion une fois exposés au soleil (d'environ 15 à 35%), la stabilité peut être améliorée en utilisant des couches plus minces. Cependant, en faisant ainsi, l'absorption de la lumière sera réduite aussi bien que l'efficacité de conversion des cellules. Leur coût de fabrication et leur rendement sont légèrement inférieurs par rapport aux autres types cités précédemment 10.2 % [6]. Elles sont généralement utilisées dans des appareils portables, calculettes, etc.

b) La filière à base de cadmium

Les composés semi-conducteurs à base de cadmium tels que : CdTe, CdS et CdSe permettent d'obtenir des piles solaires. Les cellules au tellure de cadmium présentent une efficacité de conversion assez élevée environ 21% [7], ce qui explique probablement leur succès actuel. Le tellure de cadmium est employé tant que semi-conducteur dopé P, l'emploi de ce dernier procure plusieurs avantages aux cellules ; seuls 1 à 8 μm de CdTe suffisent pour absorber une grande quantité de lumière. Cette filière a rencontré des difficultés à savoir : la présence de Cd, matériau toxique pour l'homme et l'environnement.

c) La filière à base de l'arséniure de gallium

Le GaAs est l'un des matériaux semi-conducteurs dits (III-V), possède une bande interdite optimale 1.42 eV cela rend GaAs parmi les matériaux les plus couramment utilisés dans les applications photovoltaïques. Aujourd'hui le rendement des cellules de GaAs à

jonction simple atteint 28.8% [8]. Cette valeur lui donne la particularité d'être réservé aux applications spatiales.

d) La filière chalcopyrite

La filière chalcopyrite est considérée comme étant le marché d'avenir et le plus prometteur pour la fabrication de modules photovoltaïques. Les principaux matériaux de cette filière en tant qu'absorbeur sont : le CuInSe_2 , CuInS_2 , CuGaSe_2 avec des énergies de gap respectives 1.04, 1.5, 1.7eV. Le CuInSe_2 semble être le matériau le plus prometteur avec une efficacité de 19,5% [9]. Cependant sa faible bande interdite qui est un peu éloignée de la partie la plus intense du spectre solaire limite le rendement de la photopile et pour augmenter cette valeur, le gallium est substitué avec l'indium en formant le composé $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})\text{Se}_2$ qui est devenu le matériau le plus répandu de cette filière avec un rendement de 21.7% [10].

I. 4. 3 La troisième génération :

Cette 3^{ème} génération comprend les nouveaux types des cellules solaires, qui sont les cellules solaires à base de composés moléculaires dites organiques hybrides. L'abondance, le faible coût de ces matériaux et la technique simple de conception ont fait de cette technologie très attractive.

On distingue trois catégories :

a) Les cellules à colorant de Gratzel

Ces cellules dites à colorant sont développées en 1991 par le chimiste suisse Michael Gratzel [11], qui eut l'idée de réaliser un dispositif s'inspirant de la photosynthèse des plantes. Le principe de fonctionnement de ces cellules consiste à capter les photons à l'aide de sensibilisateurs fixés sur des nanoparticules semi-conductrices à une électrode, le tout baigné dans un électrolyte et encapsulé par une seconde électrode.

b) Les cellules organiques

Les cellules organiques autrement dit les cellules plastiques, sont des cellules photovoltaïques apparus dans les années quatre-vingt-dix. Pour but de réduire le coût de production d'électricité [12]. Il existe principalement deux types de cellules photovoltaïques ; organiques moléculaires et en polymères. L'engouement exceptionnel généré par ces cellules

provient de leurs applications potentielles pour les emballages et autres revêtement intelligentes.

c) Les cellules à pérovskites

Les pérovskites hybrides sont de nouveaux matériaux formés d'une partie organique et d'une autre inorganique. On fait, officiellement leur entrée dans le monde de photovoltaïque en 2012 avec un rendement de 12%, ensuite le rendement croît rapidement pour atteindre 20% en 2015 [13]. Ces nouveaux matériaux promettent un bel avenir dans beaucoup d'applications liées à notre vie quotidienne.

La figure I.8 montre l'évolution des rendements record des principales filières photovoltaïques actuelles. On y trouve les cellules au silicium monocristallin et polycristallin, les cellules au silicium amorphe, les cellules en couches minces comme le diséléniure de cuivre, d'indium et de galium (CIGS) et les cellules à base de tellure de cadmium (CdTe), et aussi les cellules à base de composés appelés III-V du type GaAs qui appartiennent à la catégorie des cellules à single-jonctions. À côté du silicium et des couches minces, il existe d'autres filières, moins développées, plus émergentes, comme les cellules pérovskites et le photovoltaïque organique et inorganique (CZTS). Les filières Si, CIGS et CdTe sont actuellement les plus utilisées de façon importante.

Best Research-Cell Efficiencies

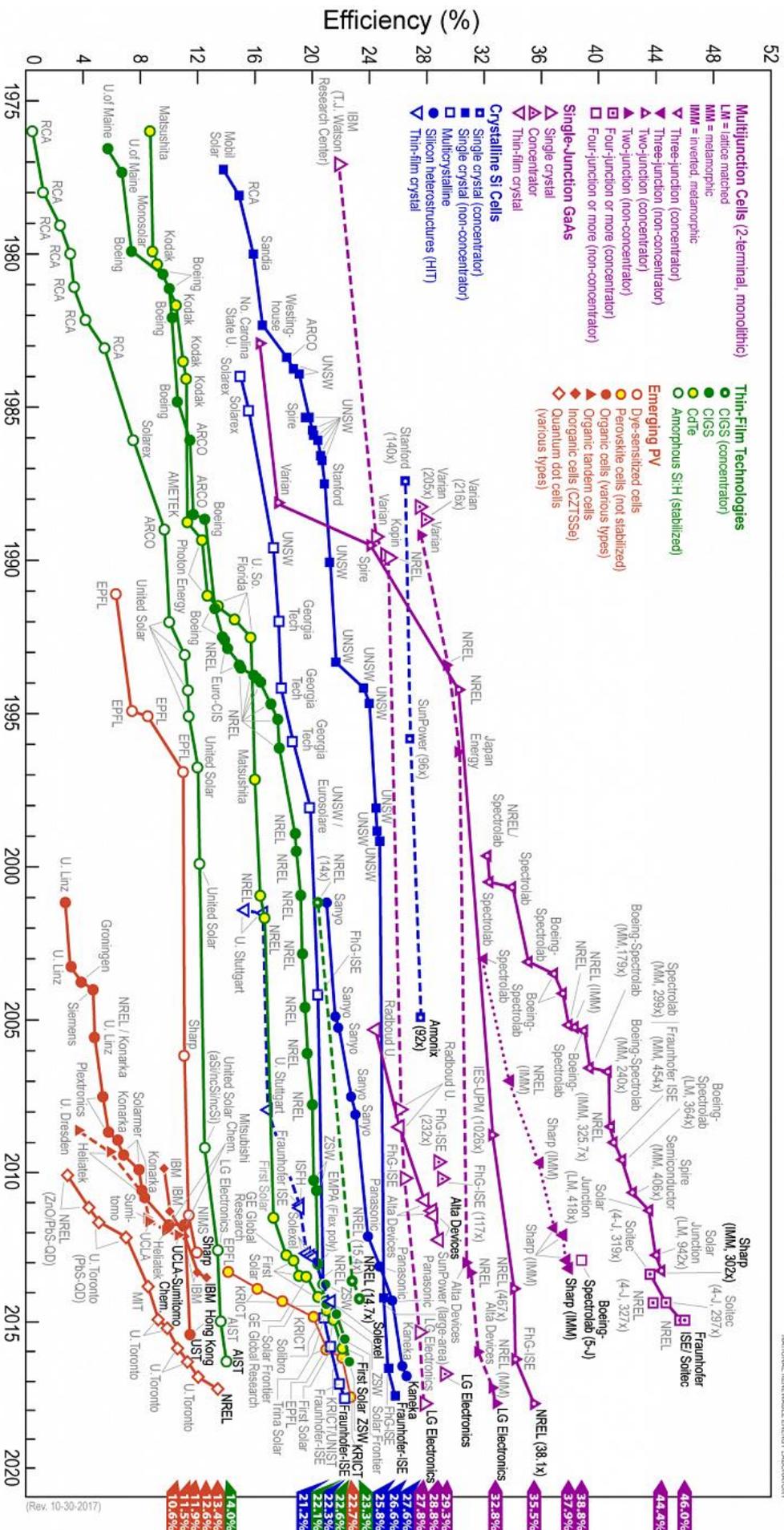


Figure I.8 : Rendements photovoltaïque record (source NREL, www.nrel.gov) [14]

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

La technologie photovoltaïque présente un grand nombre d'avantages [1].

I. 5.1 Les Avantages :

- Une haute fiabilité ; les modules sont garantis pendant 25 ans par la plupart des constructeurs.
- Elle ne comporte pas de pièces mobiles, qui la rendent particulièrement appropriée aux régions isolées. C'est la raison de son utilisation sur les engins spatiaux.
- Le caractère modulaire des panneaux photovoltaïques permet un montage simple et adaptable à des besoins énergétiques divers.
- Leurs coûts de fonctionnement sont très faibles vu les entretiens réduits et ils ne nécessitent ni combustible, ni transport, ni personnel hautement spécialisé.

I. 5.2 Les inconvénients :

Le système photovoltaïque présente toutefois des inconvénients [1].

- La fabrication du module photovoltaïque relève de la haute technologie et requiert des investissements d'un coût élevé.
- L'occupation de l'espace pour les installations de grandes dimensions.
- Le rendement réel de conversion d'un module est faible (la limite théorique pour une cellule au silicium cristallin est de 28 %).
- Enfin, lorsque le stockage de l'énergie électrique sous forme chimique (batterie) est nécessaire, le coût du générateur photovoltaïque est accru.

I. 6 L'empreinte écologique du photovoltaïque

La production d'électricité photovoltaïque est exempte de pollution au niveau local comme au niveau mondial : elle n'émet pas de gaz à effet de serre, ne puise pas dans des ressources minérales en grande quantité et il peut facilement être intégrée dans l'environnement urbain, à proximité des besoins de consommation les plus importants. Ces particularités font du photovoltaïque l'une des filières les plus prometteuses et les mieux adaptées à moyen et long terme pour la production mondiale d'électricité, aussi bien dans les pays riches (OCDE) que dans les pays en développement [12].

Toutefois, avant de produire de l'électricité, la fabrication, l'installation et plus tard le démantèlement et le recyclage des équipements en fin de vie demandent une certaine quantité d'énergie, qui doit d'abord être « remboursée » pour que l'électricité photovoltaïque puisse être considérée comme renouvelable et propre.

Deux indicateurs sont intéressants à retenir pour évaluer l'empreinte écologique d'un système photovoltaïque :

- Le temps de retour énergétique nombre d'années que met un système pour rembourser le contenu énergétique nécessaire à sa fabrication et à son installation.
- Le coefficient de performance : nombre de fois qu'un système photovoltaïque remboursera son contenu énergétique sur sa durée de vie.

I. 7 Les modules photovoltaïques :

Les cellules ne développent qu'une puissance relativement faible (de l'ordre de 3 W) et sont extrêmement fragiles et sensibles aux éléments extérieurs. Pour utiliser l'énergie PV à grande échelle, les cellules sont connectées entre elles en série pour augmenter la tension et en parallèle pour croître le courant. Elles sont ensuite encapsulées entre une feuille de verre et une feuille de Tedlar à l'aide d'un polymère [15].

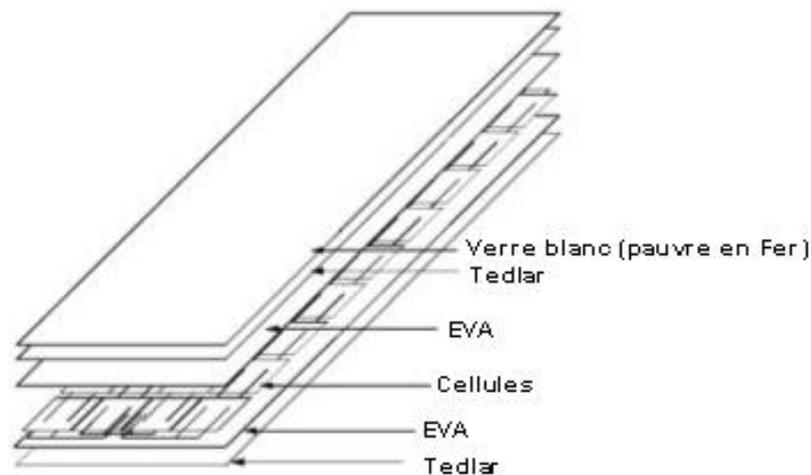


Figure I.9 : Composition d'un module photovoltaïque au silicium cristallin

Les modules les plus courants mesurent 1580 x 808 mm² et contiennent 72 cellules pour une puissance de 200 Wc. Il existe des modules de tailles différentes allant de 1 cellule

(100 mm x 100 mm) jusqu'à des modèles pour intégration en façade de 2631 x 1645 (117 kg pour 580 Wc). Actuellement, des modules de 300 Wc et plus se développent sur le marché.



Figure I.10 : Différents types de modules PV

Le profil de la caractéristique courant-tension d'un module photovoltaïque est le même que celui d'une cellule photovoltaïque. Les cellules étant connectées en série, les tensions de chacune des cellules s'ajoutent. Ainsi, la caractéristique courant-tension d'un module photovoltaïque voit la valeur de la tension augmentée.

I. 7. 1 Le recyclage des panneaux :

Les modules sont recyclables en fin de vie (après 25 à 30 ans). Il est possible de récupérer le verre, l'aluminium des cadres, le silicium des cellules et le cuivre des connecteurs. Ce recyclage permet de réduire le coût énergétique des modules suivants, car une partie des opérations d'extraction et de raffinage n'est plus nécessaire [12].

A l'horizon 2020, la quantité de déchets annuelle à traiter est estimée à 35 000 T. Face à cet enjeu, les producteurs de panneaux ont intérêt à inclure le recyclage des panneaux dans leurs réflexions.

I. 8 Les différentes méthodes de dépôt de couche minces

Il existe deux grandes méthodes de dépôt de films minces : les méthodes physiques et les méthodes chimiques. Le dépôt se fait en trois étapes ; le premier est de produire des espèces ionique, moléculaire ou atomique. La seconde étape est de transporter ces espèces vers le substrat et la 3^{ème} étape est de condenser ces espèces sur ce même substrat afin de

former un dépôt solide. La classification des méthodes est présentée sur le schéma de la figure I.11 [16].

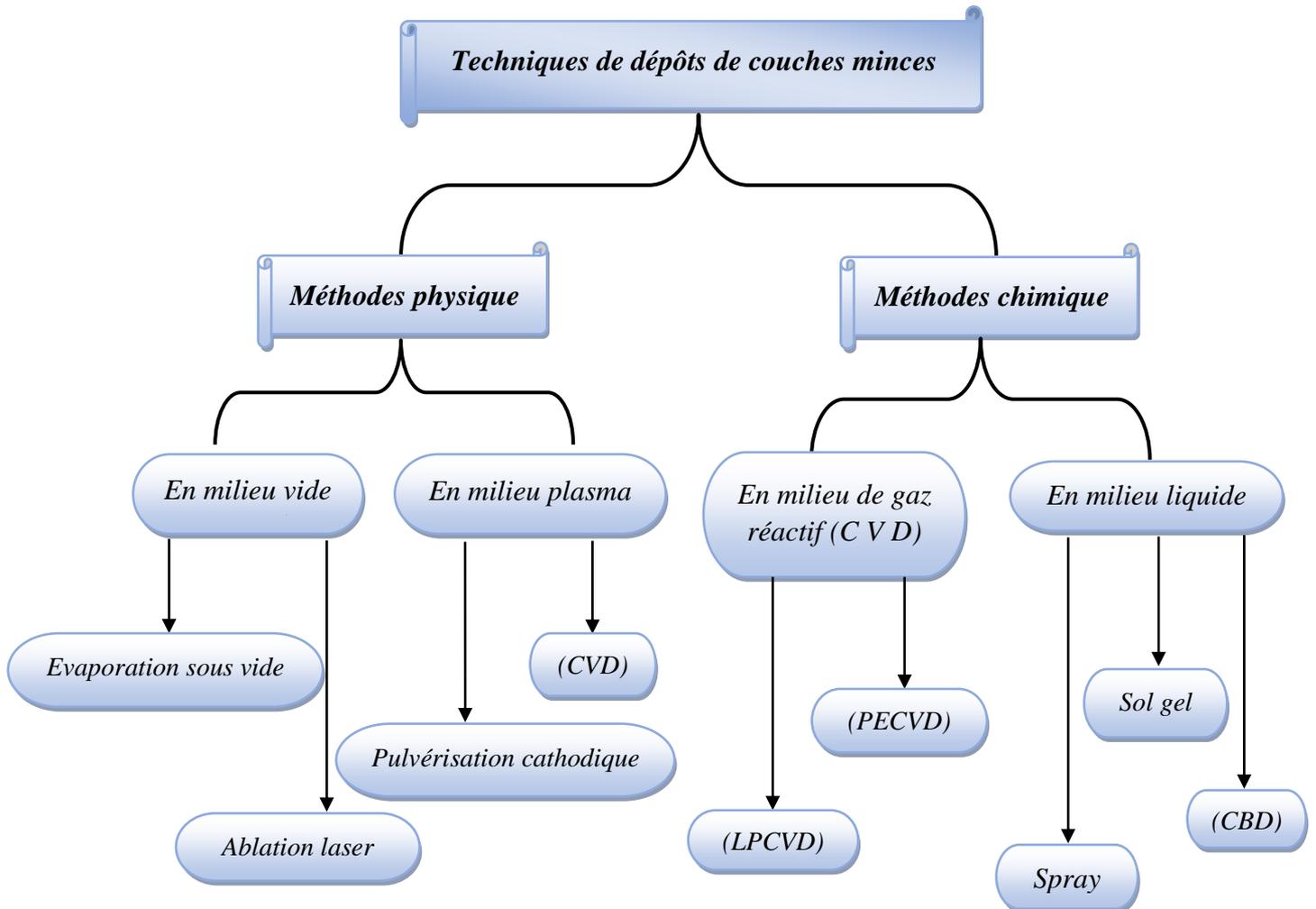


Figure I.11: Différentes techniques de dépôts de couches minces

Dans ce qui suit, nous donnerons une brève définition des techniques d'élaboration les plus utilisées pour le dépôt des couches minces.

I. 8. 1 La pulvérisation cathodique (Sputtering) :

Mise en évidence par Grove en 1852 cette méthode consiste à bombarder la surface de la cible qui représente le matériau à déposer (cathode) par des ions non réactifs (généralement des ions d'argon Ar^+). L'effet de pulvérisation est dû essentiellement au transfert de l'énergie des ions incidents aux atomes de la surface du matériau bombardé. L'arrachage d'atomes superficiels se produira lorsque l'énergie effectivement transférée dépassera l'énergie de

liaison des atomes. Les atomes arrachés se condensent sur un substrat (anode) porté à haute température pour former la couche. Ces ions sont produits dans un plasma par application d'une décharge électrique (continu ou en radiofréquence (r.f)) sous basse pression (0.02- 0.2 torr). Cette technique permet de déposer quasiment tous les matériaux (semi-conducteurs et isolants), d'obtenir des couches minces de composition identique à celle de la cible et offre la possibilité de préparer des dépôts à grandes surfaces. Ito et Kanazawa [17] sont les premiers chercheurs qui ont préparé de couches minces de CZTS par cette méthode. Ils ont obtenu une énergie de gap du CZTS égale à 1,45 eV. Plus tard, Katagiri et al [18] ont également rapporté que le trempage de couches minces de CZTS dans de l'eau déminéralisée avant le dépôt de CdS améliore l'efficacité de cellule solaire à 6.77%. En 2016 Yu-Pin Lin et al [19] ont préparé une cellule solaire de structure SLG/Mo/CZTS/CdS/i-ZnO/IZO/Al de rendement 5.2% sous une illumination AM1.5. Récemment K. Sun et al [20] ont fabriqué une cellule à base de KS-CZTS avec une couche tampon ternaire $Zn_{1-x}Cd_xS$. Ils ont obtenu un rendement de 9.2 % et de caractéristiques courant – tension (I(V)) : V_{oc} , J_{sc} et ff, 747.8 mV, 19.5 mA et 63.2% respectivement.

I. 8. 2 La Co-évaporation :

C'est la méthode la plus répandue pour la préparation de films minces ternaires ou quaternaires, elle peut atteindre un rendement supérieur à 19.4%. Dans cette méthode, on évapore simultanément les constituants du composé par évaporation thermique. Le dépôt est réalisé dans une enceinte qui comporte trois/quatre sources d'évaporation. Les substrats en verre préalablement nettoyés sont placés dans un porte substrat à une distance étudiée par rapport aux creusets. Pour obtenir des couches cristallines (structure ordonnée), le porte substrat est chauffé à l'aide d'une résistance constituée d'un fil résistant coaxial, la température est contrôlée à l'aide d'un thermocouple placé juste à côté des échantillons.

Friedlmeier et al [21] de l'université de Stuttgart ont étudiés les dispositifs à base de CZTS avec un rendement 2,3% préparés par la co-évaporation sur des substrats chauffés. La température du substrat varie entre 300 et 600°C, le Cu, ZnS, SnS₂ ou Sn, et S ont servi comme précurseur pour le dépôt des films CZTS. La co-évaporation rapide de couches minces de CZTS a été explorée afin de rendre le dépôt de couches minces plus viable pour la fabrication commerciale. En effet, Schubert et al [22] ont utilisé la possibilité de déposer des films minces CZTS par co-évaporation rapide d'un film riche en Cu à partir des éléments ZnS, Cu, Sn et S sur un substrat maintenu à 550 ° C. Les films minces obtenus par cette méthode

avaient une composition Cu : Zn : Sn \approx 2 : 1 : 1 et un rendement 4.1% de la cellule. En 2017 Shimamune et al [23] trouvaient un rendement de 2.25% d'une cellule solaire à base de CZTS préparé par Co-évaporation à 320°C suivi d'un recuit sous atmosphère de soufre (sulfuration) à 400°C.

I. 8. 3 Dépôt chimique en phase vapeur (CVD) :

Cette technique s'applique au corps gazeux et nécessite l'utilisation d'un substrat porté à température élevée. En effet, la méthode consiste à introduire les éléments constituant le dépôt sous forme de gaz dans une chambre sous vide (basse pression). Les vapeurs de gaz réagissent chimiquement avec la surface du substrat pour former le dépôt. Les principaux paramètres à contrôler lors des dépôts CVD sont : la nature et la température du substrat, la composition chimique des produits de départ, la pression totale et la géométrie de la chambre de réaction. Parmi les méthodes de synthèse on distingue : le dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma (PECVD), le CVD à pression atmosphérique (AP-CVD) et le CVD à basse pression (LP-CVD). Les dépôts peuvent être soit conducteurs ou semi-conducteurs soit isolants. Le premier film mince de CZTS élaboré par Ramasamy et al [24] par CVD assisté par aérosol en utilisant une solution de toluène des complexes diéthylthiocarbamate de Cu, Zn, et un dérivé alkyle de Sn. Les trois complexes se décomposent dans une gamme de température étroite de 280-300 ° C, facilite la formation de la phase de CZTS par rapport aux autres ZnS, SnS et Cu_xS. Alors, Washio et al [25] ont synthétisé des films minces CZTS par sulfuration de couches d'oxyde préparées par CVD sous atmosphère ouverte. Les couches minces d'oxyde ont été post-recuites pendant trois heures à 520-560 °C dans une atmosphère de N₂ + H₂S (5%). Les cellules solaires fabriquées à l'aide de ces films ont montré une efficacité de 6,03%.

I. 8. 4 Spray pyrolyses (SP) :

La méthode spray est une technique souple et à faible coût, qui est largement utilisée pour déposer les films semi-conducteurs. Premièrement introduite par Chamberlin et Skarman en 1966 pour faire croître des couches minces de CdS à des fins d'application de cellules solaires. Le principe de la SP consiste en la pulvérisation d'une solution de sel de métal (sel précurseur dissout dans un solvant – par exemple un mélange de solution aqueuse chlorure de métaux et de thiourée) sur un substrat chauffé. En 1996, Nakayama et Ito [26] ont exploré

l'effet des taux de métal à l'aide des chlorures de métaux et de la thiourée en tant que précurseurs de métaux et du soufre, respectivement. Les substrats sont chauffés entre 280 et 360 °C pendant le dépôt des couches minces CZTS. En utilisant l'eau comme solvant et ils ont obtenu des couches très pauvres en soufre. Par la suite, le même groupe ont étudié l'effet de l'éthanol et la concentration de zinc dans la solution de départ sur les propriétés des films CZTS déposés par spray en utilisant N₂ comme gaz porteur [26]. Cette technique est entreprise par le groupe Kamoun et al [27], ou ils ont étudié l'effet de la température du substrat 563-723 K et la durée du dépôt (30, 60 min) sur la croissance des films CZTS. Avec cette méthode, N. Shinde et al [28] ont déposés également des couches minces CZTS en utilisant une solution aqueuse contenant de l'acétate cuivrique (0,025 M), du zinc acétate (0,025 M), chlorure stannique (0,025 M) et thiourée (0,2 M). Ils ont étudié l'effet de l'épaisseur des films CZTS sur ces propriétés structurales, optiques et électriques. Récemment Kiran Diwat et al [29] ont préparée des films CZTS par pulvérisation direct d'une solution de précurseurs sur des substrats en verre (SLG) en faisant varier la concentration molaire de soufre. Le chlorure de cuivre [CuCl₂.2H₂O], chlorure de zinc [ZnCl₂.2H₂O], chlorure d'étain [SnCl₄.5H₂O] et la thiourée [(NH₂)₂CS] ont été utilisé comme matériaux précurseurs pour déposer les films minces CZTS. Ils ont obtenu des couches minces avec des bandes interdites élevées comprises entre 2-2.25 eV sur toute la gamme de concentration de soufre étudiée.

I. 9 Etude bibliographique des semi-conducteurs (CZTS, CTS, ZnS) :

Dans cette partie nous donnerons un aperçu sur les propriétés fondamentales des composés CZTS, CTS et ZnS que nous allons étudiés dans notre présente étude.

I. 9.1 Cu₂ZnSnS₄ :

Cu₂ZnSnS₄ (CZTS) est un composé semi-conducteur quaternaire qui appartient à la famille I₂-II-IV-VI₄, est obtenu par la substitution de sélénium avec le soufre, l'indium métal rare avec du zinc et de l'étain dans le composé ternaire CIS [30] et ils possèdent une toxicité extrêmement faible sont abondants dans la croute terrestre, peu couteux et respectueux de l'environnement. Le coût et l'abondance des éléments sont représenté sur la figure I.12.

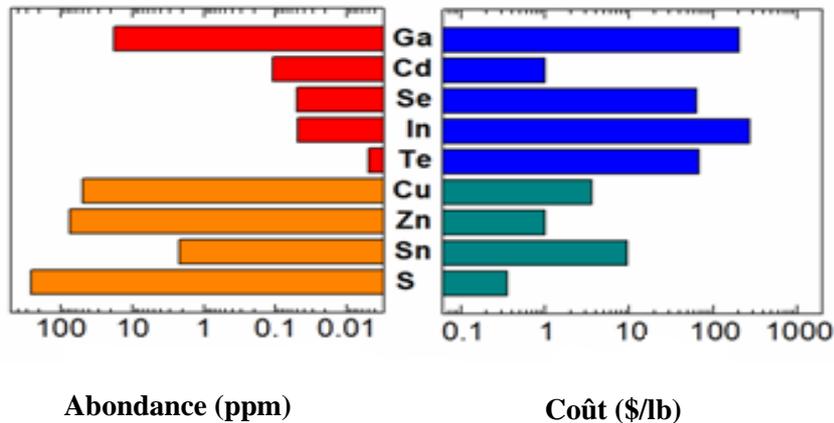


Figure I.12 : Le coût et l'abondance des éléments Cu, Zn, Sn et S

Le film CZTS possède des propriétés optiques avec des caractéristiques prometteuses [31-32]

- ✓ Un gap direct (1.5 eV) proche de la valeur optimale pour les applications photovoltaïques.
- ✓ Haut coefficient d'absorption optique (10^4 cm^{-1}).
- ✓ Conductivité de type p.
- ✓ Efficacité de conversion théorique élevée d'environ 30% [33].

Dans le tableau I.1, nous présentons quelques valeurs des paramètres physiques et chimiques des éléments Cu, Zn, Sn et S, utilisés dans la synthèse de matériau $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$

Paramètres	Cu	Zn	Sn	S
Masse atomique (g/mole)	63.546	65.409	118.71	32.07
Configuration électronique	[Ar] $3d^{10}4s^1$	[Ar] $4s^23d^{10}$	[Kr] $4d^{10}5s^25p^2$	[Ne] $3s^23p^4$
Température de fusion (°C)	1083.4	419.5	231.9	115.2

Tableau I.1: Quelques propriétés physiques et chimiques des éléments Cu, Zn, Sn et S

Les composés chalcogénures $\text{Cu}_2 \text{M}_{\text{II}} \text{M}_{\text{IV}} (\text{S,Se})_4$ ($\text{M}_{\text{II}} = \text{Mn, Fe, Co, Ni, Zn, Cd, Hg}$, $\text{M}_{\text{IV}} = \text{Si, Ge, Sn}$) ont attiré une attention considérable depuis de nombreuses années en raison de leur origine minéraux naturelle et aussi des bandes interdites directes convenable pour des applications dans les cellules solaires et autres dispositifs optiques. Pour une bonne compréhension de la structure des composée quaternaire du type $\text{I}_2\text{-II-IV-VI}_4$, nous commençons par la structure du Silicium (Si), qui est le semi-conducteur usuel le plus simple de la 4^{ème} colonne (IV) du tableau périodique. Cet élément possède quatre électrons de valence et une structure diamant. En conservant le nombre d'électrons de valence et en doublant la maille élémentaire, il est possible de former des semi-conducteurs binaires, par exemple en substituant l'élément de la 4^{ème} colonne par un élément de la 2^{ème} colonne et un autre de la 6^{ème} colonne, c'est le cas du CdTe (II-VI) qui cristallise dans la structure sphalérite cubique (ou zinc blende). Les semi-conducteurs à base de CIGS sont dérivés de la structure du CdTe dans lequel les atomes du groupe II sont remplacés par des atomes du groupe I et III qui donnent une structure du type : I-III-VI₂. Les semi-conducteurs à base de CZTS sont quant à eux dérivés du CIGS. L'atome du groupe III est remplacé par deux atomes des groupes II et IV formant une structure du type : $\text{I}_2\text{-II-IV-VI}_4$ qui est représentée sur la figure I. 13.

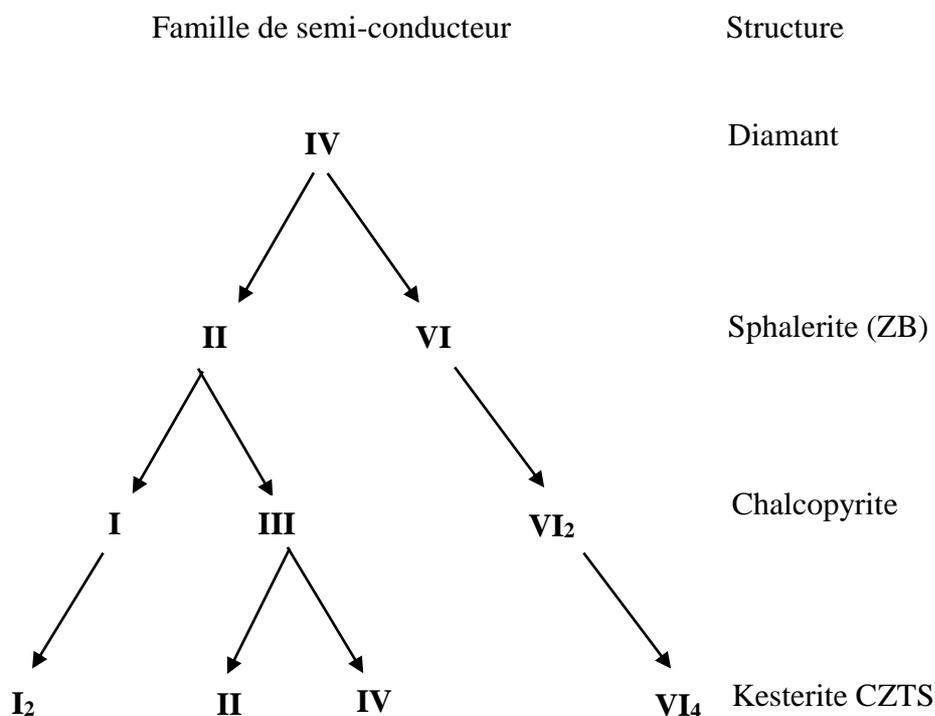


Figure I.13: Les familles de semi-conducteurs dont le CZTS est issu.

Le CZTS cristallise dans une structure type kesterite, stannite ou Wurtzite-Kesterite [34]. La structure kesterite est celle qui aurait l'énergie la plus basse et serait donc la plus stable, elle-même est dérivée de celle des chalcopyrites. La kesterite et la stannite sont des system tétragonal ($a = b \neq c$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$) et la seule différence entre les deux structures est la position des atomes de Cu et Zn. La figure I. 14 montre que la structure de type kesterite se caractérise par des couches alternées de cations (-[CuSn]-[CuZn]-[CuSn]-[CuZn]-) à $z = 0$, $1/4$, $1/2$ et $3/4$ respectivement, tandis que l'empilement pour la structure stannite est du type (-[ZnSn]-[Cu₂]-[ZnSn]-[Cu₂]-). Les Coordonnées des atomes de la maille élémentaire de CZTS sont données dans le (Tableau I. 2) [35].

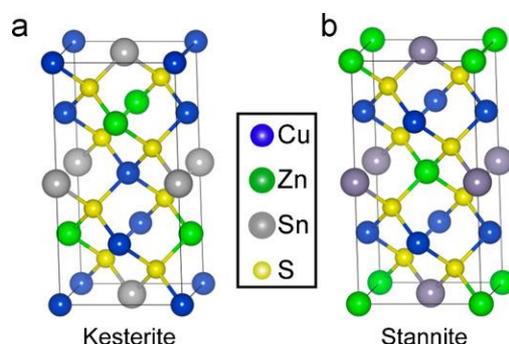


Figure I.14: La structure cristalline de Cu₂ZnSnS₄ : (a) Kesterite (KS) et (b)Stannite (ST)

Kesterite				Stannite			
Site	Atome	Position des atomes		Site	Atome	Position des atomes	
2a	Cu	(0, 0,0)	(1/2,1/2,1/2)	2a	Zn	(0, 0,0)	(1/2,1/2,1/2)
2c	Cu	(0,1/2,1/4)	(1/2, 0, 3/4)	4d	Cu	(0,1/2,3/4)	(0,1/2,1/4)
2d	Zn	(0,1/2,3/4)	(1/2, 0, 1/4)	4d	Cu	(1/2, 0,3/4)	(1/2, 0,1/4)
2b	Sn	(0, 0,1/2)	(1/2,1/2,0)	2b	Sn	(0, 0,1/2)	(1/2,1/2,0)
8g	S	(x, y, z)	(x+1/2, y+1/2, z+1/2)	8g	S	(x, x, z)	(x+1/2, x+1/2, z+1/2)
		(x,-y, z)	(x+1/2,-y+1/2, z+1/2)			(-x,-x, z)	(-x+1/2,-x+1/2, z+1/2)
		(y,-x,-z)	(y+1/2,-x+1/2,-z+1/2)			(x,-x,-z)	(x+1/2,-x+1/2,-z+1/2)
		(-y, x,-z)	(-y+1/2, x+1/2,-z+1/2)			(-x, x,-z)	(-x+1/2, x+1/2,-z+1/2)

Tableau I.2 : Coordonnées des atomes de la maille élémentaire de CZTS

Le diagramme de phase (ternaire) d'un échantillon de CZTS pur à 400°C est représenté sur la figure I. 15 [36]. Chaque côté du triangle représente le pourcentage atomique d'un des trois cations du CZTS. A chaque point du diagramme, la somme des valeurs sur chaque axe est égale à 100%. La zone circulaire au centre de laquelle est noté un astérisque représente la zone d'existence du CZTS. Au-delà de cette zone relativement étroite, six zones sont observables dans lesquelles des phases cristallines mineures se forment préférentiellement. Par contre, dans la zone d'existence du CZTS, les écarts à la stœchiométrie existent et introduisent des défauts ponctuels.

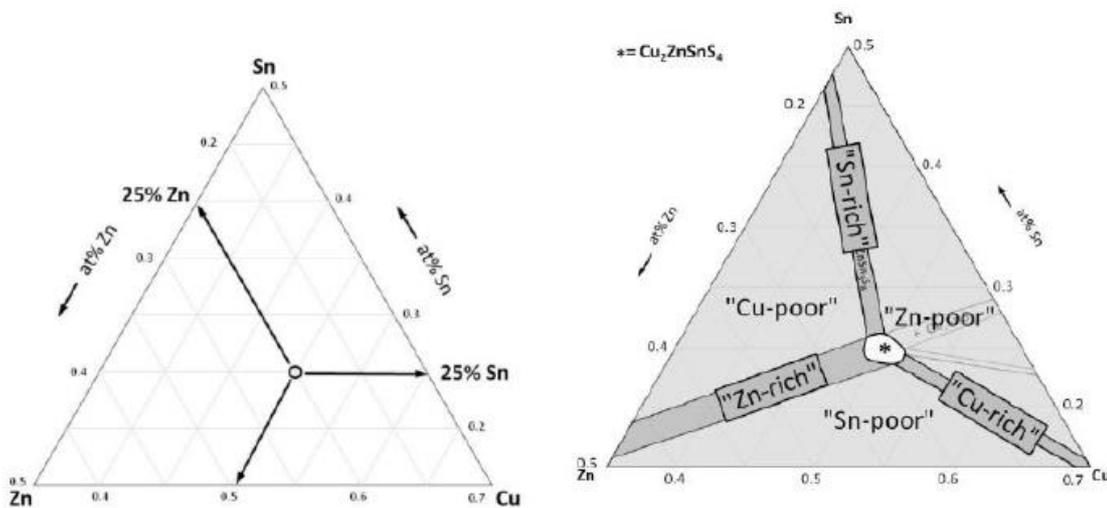


Figure I. 15 : Diagramme ternaire représentant la composition en Cu, Sn et Zn [36]

I. 9. 1. 1 Évolution de rendement des cellules solaires à base du CZTS :

Le premier rapport sur CZTS est apparu en 1978 dans lequel Hall et al [35] présente le diagramme de diffraction des rayons X pour la kesterite et la stannite, et les ont établis pour être structurellement similaires mais des minéraux distincts. Le premier rapport sur la réponse photovoltaïque de CZTS est apparu en 1988, où Ito et Nakazawa [17] de l'université de Shinshu, au Japon, ont fabriqué une hétéro diode basée sur la jonction entre CZTS et les couches minces d'oxyde de cadmium et d'étain (CTO) sur un substrat en acier inoxydable. La couche mince de CZTS rapporté a été fabriquée en utilisant la pulvérisation par faisceau d'argon à partir de cibles de CZTS et le dispositif a donné une tension en circuit ouvert de 165 mV. Ces mêmes auteurs ont déterminé la bande interdite de CZTS qui est de 1.45 eV, une valeur optimale pour la couche absorbante d'une cellule solaire à seul jonction. En 1997, Katagiri et al [37] présentent la première cellule photovoltaïque à base de CZTS pur. Celle-ci

est constituée d'une couche tampon en CdS, un contact arrière en Mo et un contact avant en ZnO:Al et ont obtenu un rendement de 0,66% avec une tension en circuit ouvert de 400 mV. Cette cellule est fabriquée par sulfuration des précurseurs déposés par évaporation. En 2001 [38] le même groupe établit un nouveau rendement égal à 2.63 % et en 2003 ont rapporté des cellules solaires à base de CZTS avec une conversion élevée de 5.45 % [39]. L'augmentation du rendement résulte de l'utilisation d'une chambre de sulfuration améliorée (une chambre en acier inoxydable équipée d'une pompe turbo par rapport au four à tube en verre de quartz équipé d'une pompe rotative) qui a permis d'utiliser un vide plus élevé pendant la sulfuration ; cela a réduit la contamination du gaz résiduel. Par la suite, Katagiri et al [18] optimise leurs procédés de fabrication. Ils déposent les précurseurs sous vide et travaillent sur la gravure des oxydes métalliques restant en surface de la couche active à la fin du recuit. Ils obtiennent des dispositifs avec 6,7% de rendement. En 2014 Kato et al [40] de Solar Frontier développent du CZTS pur par sulfuration des précurseurs. En contrôlant la structure d'empilement des précurseurs ainsi que les conditions de sulfuration, ils obtiennent une cellule à base de CZTS avec 9.2% de rendement. Le rendement de 10 % est actuellement le record avec du soufre pur [20]. Les cellules photovoltaïques à base de sélénium pur CZTSe sont aussi en cours de développement. En effet en quelques années seulement, le procédé est développé et les rendements des cellules à base de cet absorbeur atteignent successivement 10.1% [41], 11.1% [42] puis 12.6% [43]. La figure I.16. Représente la courbe de progression de rendement des dispositifs à base de CZTS.

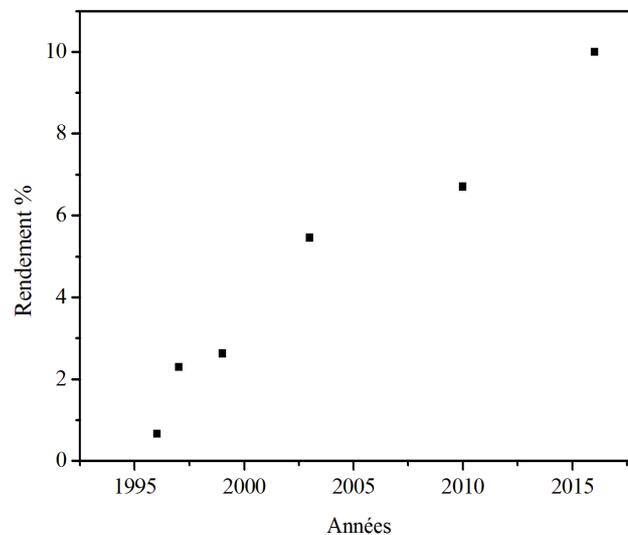


Figure I.16 : Evolution de rendements de CZTS

I. 9. 1. 2 Cellule à base de $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$:

Une cellule solaire est constituée d'un ensemble de couches minces semi-conductrices avec une épaisseur totale d'environ 5 μm (figure I.17). Le substrat de ce dispositif électronique est en verre ou en ITO. La première étape de fabrication d'une cellule photovoltaïque est le dépôt d'une couche de molybdène ou d'ITO de 1 μm d'épaisseur, Cette couche constitue le contact ohmique arrière de la cellule ; elle assure l'adhésion entre la couche active de la cellule et le substrat.

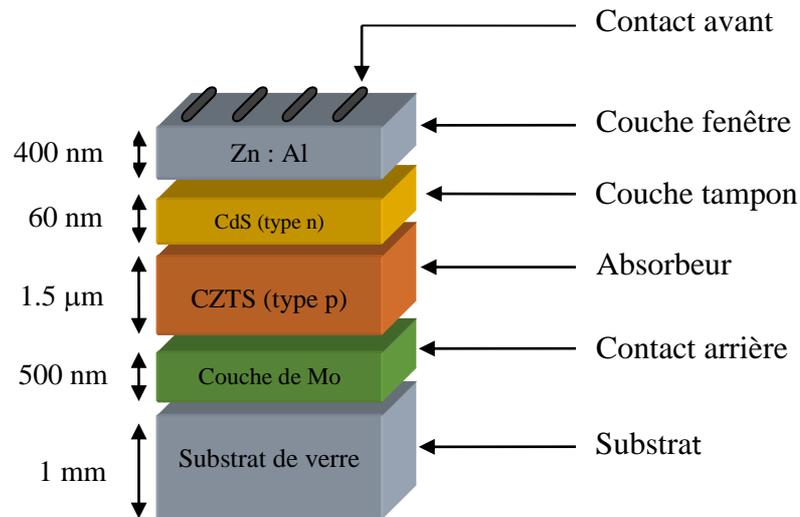


Figure I.17 : Schéma représentatif d'une cellule solaire typique à base de $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$

La couche la plus importante dans la cellule photovoltaïque est la couche absorbante, en l'occurrence $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ dans notre cas, car elle est responsable de l'absorption des rayonnements solaires ainsi que la génération des porteurs de charges (les électrons et les trous). Généralement il existe cinq couches principales dans une cellule solaire à couches minces (figure I.17) :

- **Le substrat** : généralement en verre, mais on peut utiliser des substrats flexibles ou métalliques.
- **Le contact inférieur** : c'est un contact ohmique, dans la plupart des cas c'est du molybdène ou de l'ITO.
- **La couche absorbante** : est un semi-conducteur de type p, par exemple $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})\text{Se}_2$, etc.

- **La couche tampon** : avec une conduction de type n, souvent en CdS, ZnS, etc.
- **La couche d'oxyde transparent conducteur** : en ITO (Indium Tin Oxyde) ou ZnO : Al.

I. 9. 2 Cas de ZnS

Le sulfure de zinc à l'état naturel se cristallise dans le système cubique il est connu sous le nom de blende ou sphalérite avec une bande interdite directe 3.72 eV, on rencontre également une autre variété de sulfure de zinc cristallisant dans le système hexagonal que l'on appelle wurtzite avec $E_g = 3.77$ eV [44].

I. 9. 2. 1 Structure Zinc-blend (sphalérite) :

C'est une structure cubique qui comporte deux réseaux cubique face centrées décalés l'un par rapport à l'autre d'un quart de la diagonale du cube. Les atomes de soufre constituent un entassement cubique de densité maximale, les atomes de zinc occupant une lacune tétraédrique sur deux quatre ZnS par maille.

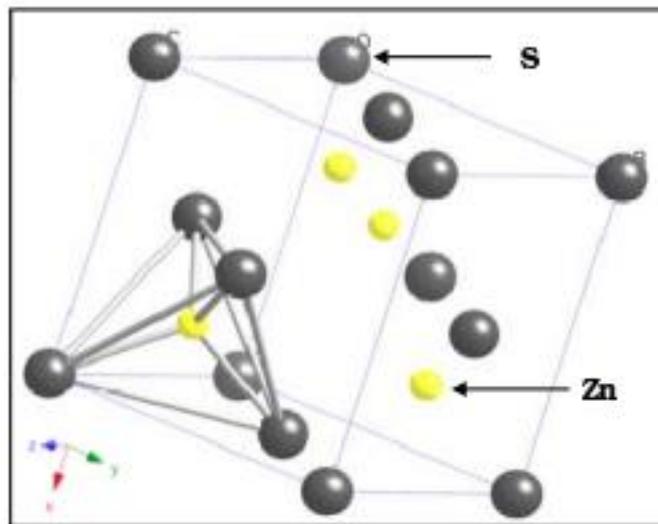


Figure I.18 : Maille élémentaire de ZnS blende

I. 9. 2. 2 Structure de type wurtzite :

La wurtzite est la variété hexagonale de ZnS. Dans cette structure les deux atomes de Zn occupent les positions $(2/3, 1/3, 1/8)$ et $(0, 0, 5/8)$, et les deux atomes de soufre occupent les positions $(0, 0, 0)$ et $(2/3, 1/3, 1/2)$.

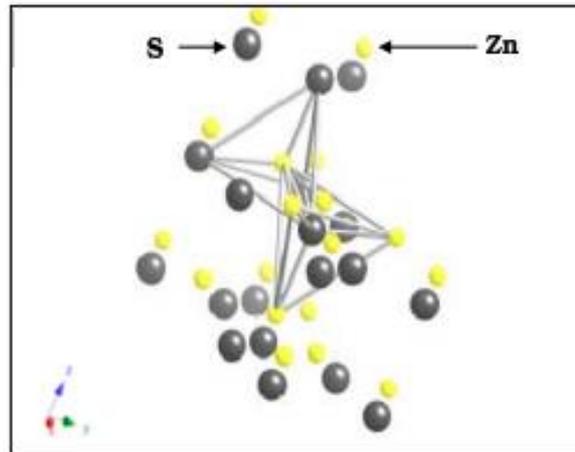


Figure I.19: Maille élémentaire de ZnS wurtzite (Hexagonal).

I. 9. 3 Cu_2SnS_3 (CTS)

Le Cu_2SnS_3 est un semi-conducteur du type p avec une gamme variée de structures, telles que : monoclinique, cubique, tétragonal ou hexagonal de symétries Cc , $F\bar{4}3m$, $I\bar{4}2m$ et $P6_3/mmc$, respectivement, ont été proposées par différents groupes, et jusqu'à présent la structure à l'état fondamental est inconnue. Différents groupes ont signalé des valeurs dispersées de 0,95 à 1,35 eV de la bande interdite, et nulle (métallique) pour la structure hexagonal [45]. Malgré une longue histoire de l'étude expérimentale du composé ternaire CTS, ses propriétés fondamentales telles que la structure cristalline et la bande interdite sont toujours en discussion comme le montre le tableau I.3.

	Système	Symétrie	a	b	c	E_g	Ref
CTS	Monoclinique	Cc	6.65	11.54	6.67	/	[46]
CTS	Triclinique	/	6.66	11.48	20.03	0.95	[47,48]
CTS	cubique	/	5.43	/	/	1.15	[49]
CTS	cubique	$F\bar{4}2m$	5.43	/	/	0.98	[50]
CTS	tétragonal	$I\bar{4}2m$	5.41	/	10.82	/	[51]
CTS	tétragonal	$I\bar{4}2m$	5.41	/	10.81	1.35	[50]
CTS	Hexagonal	$P6_3/mmc$	3.90	/	17.27	0	[52]

Tableau I.3: Les propriétés structurales et le gap du composé CTS rapporté dans la littérature

I. 10 Conclusion :

Ce chapitre partagé en deux parties, en première lieu nous avons définis l'énergie solaire photovoltaïque en tant qu'énergie de future propre et renouvelable. Par la suite, nous avons présenté un aperçue sur le principe de base de fonctionnement d'une cellule photovoltaïque, leurs caractéristiques courant-tension, ainsi les déférentes types des cellules solaire commercialisées. Nous finissons cette partie par une brève définition du module photovoltaïque et par la présentation des différentes méthodes de dépôt de couches minces. En second lieu nous avons présenté une étude bibliographique sur le semi-conducteur le plus émergeant pour la fabrication des cellules solaires en couches minces qui est le CZTS sous sa forme Kesterite.

Références

- [1] A. Labouret, J. P. Braun, P. Cumunel, B. Faraggi. Cellules solaires: les bases de l'énergie photovoltaïque. 5^e édition, (2010).
- [2] American Society for Testing and Materials (ASTM), G173-03, ISO 9845-1 (1992).
- [3] A. E. Becquerel, Comptes Rendus de l'Académie des Sciences, 9, 145-149 (1839).
- [4] K. Yoshikawa, H. Kawasaki, W. Yoshida, T. Irie, K. Konishi, K. Nakano, T. Uto, D. Adachi, M. Kanematsu, H. Uzu, K. Yamamoto, Nature Energy, 2, 17032 (2017).
- [5] J. Benick, A. Richter, R. Muller, H. Hauser, F. Feldmann, P. Krenckel, S. Riepe, F. Schindler, M. C. Schubert, M. Hermle, A. W. Bett, S. W. Glunz. IEEE Journal of photovoltaics, 7, 1171-1175 (2017).
- [6] T. Matsui, H. Sai, T. Suezaki, M. Matsumoto, K. Saito, I. Yoshida, M. Kondo, Proc, 28th European Photovoltaic Solar Energy Conference, 2213-2217 (2013).
- [7] First Solar Press Release, First solar builds the highest efficiency thin film PV cell on record, (2014).
- [8] M. A Green, K. Emery, Y. Hishikawa, W. Warta, and E. D. Dunlop. Solar cell efficiency tables (version 41), Progress in Photovoltaics: Research and Applications, 21, 1–11 (2013).
- [9] D. Lincot, Decouverte N° 344-345, (2007).
- [10] T. Kato, A. Handa, T. Yagioka, T. Matsuura, K. Yamamoto, S. Higashi, J-L. Wu, K. F. Tai, H. Hiroi, T. Yoshiyama, T. Sakai, H. Sugimoto, 44th IEEE Photovoltaic Specialists Conference, Washington DC, 25-30 (2017).
- [11] B. O'regan, M. Grätzel, Nature, 353, 737(1991).
- [12] [www. Grenoble-isere.com](http://www.grenoble-isere.com), (2010).
- [13] W. S. Yang, J. H. Noh, N. J. Jeon, C. K. Young, R. Seungchan, S. Jangwon, S. Sang, Science, 348 (6240), 1234-1237, (2015).
- [14] www.nrel.gov le 1/2/2018.
- [15] Le photovoltaïque-Module 3- Fonctionnement et technologies, (2010).
- [16] A. R. Elshabini-Riad and F. D. Barlow, Thin Film Technology Handbook, III series McGraw-Hill, 640 (1998).
- [17] H. Katagiri, N. Sasaguchi, S. Hando, S. Hoshino, J. Ohashi, and T. Yokota. Solar Energy Materials and Solar Cells, 49, 407–414 (1997).

- [18] H. Katagiri, K. Jimbo, S. Yamada, T. Kamimura, W. S. Maw, T. Fukano, T. Ito, and T. Motohiro, *Applied Physics Express*, 1, 041201 (2008).
- [19] Y-P. Lin, Y-F. Chi, T-E. Hsieh, Y-C. Chen, K-P. Huang, *Journal of Alloys and Compounds*, 654, 498-508 (2016).
- [20] K. Sun, C. Yan, F. Liu, J. Huang, F. Zhou, J. A. Stride, M. Green, and X. Hao, *Advanced Energy Materials*, 6, 1600046 (2016).
- [21] T. M. Friedlmeier, N. Wieser, T. Walter, H. Dittrich, H. W. Schock, Belford, UK, 1242 (1997).
- [22] B. Schubert, B. Marsen, S. Cinque, T. Unold, R. Klenk, S. Schorr, and H. Schock, *Progress In Photovoltaics : Research and Applications*, 19, 93-96 (2011).
- [23] Y. Shimamune, K. Jimbo, G. Nishida, M. Murayama, A. Takeuchi, H. Katagiri, *Thin Solid Films*, 638, 321-317 (2017).
- [24] K. Ramasamy, M. A. Malik, P. O'Brien, *Chemical Science*, 2, 1170-1172 (2011).
- [25] T. Washio, T. Shinji, S. Tajima, T. Fukano, T. Motohiro, K. Jimbo, H. Katagiri, *Journal of Materials Chemistry*, 22, 4021-4024 (2012).
- [26] N. Nakayama and K. Ito, *Applied Surface Science*, 92,171–175 (1996).
- [27] N. Kamoun, H. Bouzouita and B. Rezig, *Thin Solid Films*, 515, 5949-5952 (2007).
- [28] N. M. Shinde, R. J. Deokate, C. D. Lokhande, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 100, 12–16 (2013).
- [29] K. Diwate, K. Mohite, M. Shinde, S. Rondiya, A. Pawbake, A. Date, H. Pathan, S. Jadkar, *Energy Procedia*, 110, 180-187 (2017).
- [30] F. Jiang, H. Shen, *Applied Surface Science*, 280, 138-143 (2013).
- [31] O. P. Singh, R. Parmar, K. S. Gour, M. K. Dalai, J. Tawale, S. P. Singh, V. N. Singh, *Superlattices Microstruct*, 88, 281-286 (2015).
- [32] H. Katagiri, *Thin Solid Films*, 480, 426-432 (2005).
- [33] W. Shockley, H. J. Queisser, *Journal of applied physics*, 32, 510-519 (1961).
- [34] X. Lu, Z. Zhuang, Q. Peng, Y. Li, *Chemical Communications*, 47, 3141-3143 (2011).
- [35] S. R. Hall, J. T. Szymanski and J. M. Stewart, *The Canadian Mineralogist*, 16, 131-137 (1978).
- [36] I. D. Olekseyuk, I.V. Dudchak, and L.V. Piskach, *Journal of Alloys and Compounds*, 368, 135–143 (2004).
- [37] H. Katagiri, N. Sasaguchi, S. Hando, S. Hoshino, J. Ohashi, and T. Yokota, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 49, 407–414 (1997).

- [38] H. Katagiri, K. Saitoh, T. Washio, H. Shinohara, T. Kurumadani, and S. Miyajima, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 65, 141 (2001).
- [39] H. Katagiri, K. Jimbo, K. Moriya, K. Tsuchida. In : *Photovoltaic Energy Conversion, Proceedings of 3rd Conference on IEEE*, 2874-2879 (2003).
- [40] T. Kato, N. Sakai, and H. Sugimoto, In *Photovoltaic Specialist Conference (PVSC), IEEE 40th*, 0844–0846 (2014).
- [41] D. Aaron R. Barkhouse, O. Gunawan, T. Gokmen, T. K. Todorov, and D. B. Mitzi. *Progress in Photovoltaics : Research and Applications*, 20, 6–11 (2012).
- [42] T. K. Todorov, J. Tang, S. Bag, O. Gunawan, T. Gokmen, Y. Zhu, and D. B. Mitzi, *Advanced Energy Materials*, 3, 34–38 (2013).
- [43] W. Wang, M.T. Winkler, O. Gunawan, T. Gokmen, T. K. Todorov, Y. Zhu, and D. B. Mitzi, *Advanced Energy Materials*, 4, (2014).
- [44] B. Kaddour, Thèse de doctorat, Université Hadj Lakhdar Batna, (2015).
- [45] Y-T. Zhai, S. Chen, J-H. Yang, H-J. Xiang, X-G. Gong, A. Walsh, J. Kang, and S-H. Wei. *Physical Review B*, 84, 075213 (2011).
- [46] M. Onoda, X. A. Chen, A. Sato, and H. Wada, *Materials Research Bulletin*, 35, 1563-1570 (2000).
- [47] X. Chen, X. Wang, C. An, J. Liu, and Y. Qian, *Journal of Crystal Growth*, 256, 368-376 (2003).
- [48] D. Avellaneda, M. T. S. Nair, and P. K. Nair, *Journal of Electrochemical Society*, 157, D346-D352 (2010).
- [49] M. Bouaziz, M. Amlouk, and S. Belgacem, *Thin Solid Films*, 517, 2527-2530 (2009).
- [50] P. A. Fernandes, P. M. P. Salome, and A. F. da Cunha, *Physica Status Solidi (c)*, 7, 901-904 (2010).
- [51] X. A. Chen, H. Wada, A. Sato, and M. Mieno, *Journal of Solid State Chemistry*, 139, 144-151 (1998).
- [52] C. Wu, Z. Hu, C. Wang, H. Sheng, J. Yang, and Y. Xie, *Applied Physics Letters*, 91, 143104 (2007).

*CHAPITRE II.
Techniques de
dépôts et de
caractérisation de
composé CZTS*

II. 1 Introduction:

Ce deuxième chapitre présente les différents outils qui ont permis de réaliser cette étude. En premier lieu nous décrivons d'une façon détaillée les techniques expérimentales de préparation du composé $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ en poudres et en couches minces respectivement par la mécanosynthèse et l'évaporation thermique. Tandis qu'en seconde lieu on décrit les techniques de caractérisations utilisées pour les différentes propriétés structurales et optiques des échantillons réalisés au cours de ce travail.

II. 2 Broyage mécanique à haute énergie (mécanosynthèse) :

II. 2. 1 Principe de la méthode :

La mécanosynthèse est un procédé mécanique de broyage à haute énergie permettant d'obtenir des poudres avec des grains de taille nanométrique, cette technique a été développée dans les années 60 par John Benjamin [1]. Ce dernier décrit ce processus de synthèse comme une succession d'événements (chocs : bille-poudre-bille et bille-poudre-paroi de la jarre) au cours desquels les particules se fracturent et se ressoldent. La formation de structures lamellaires commence à apparaître de plus en plus fines dans lesquelles prennent place des réactions à l'état solide jusqu'à l'obtention de la poudre finale [2]. Ce processus se résume en trois temps :

1. La taille des grains est micrométrique ; la déformation se développe de manière inhomogène avec des bandes de déformation présentant de très fortes densités de dislocations, séparées par des bandes peu affectées.
2. Les dislocations se réorganisent en parois séparant des sous-grains faiblement désorientés. Cette sous-structure est déjà à l'échelle nanométrique.
3. La taille de la structure est suffisamment faible pour que les glissements aux joints deviennent dominants. Les rotations des grains qui se produisent conduisent à une orientation aléatoire des cristallites. En outre, au niveau des joints qui présentent un volume libre et une énergie superficielle spécifique importants apparaissent des vides de dimensions nanométriques, amorçant des ruptures suivies de soudures sur les surfaces libérées.

II. 2. 2 Les différents broyeurs mécaniques :

Il existe une variété importante de broyeurs permettant de faire de la mécanosynthèse : broyeur vibrant, attriteur, broyeur tournant planétaire, Selon le type d'appareil, les billes et la poudre sont animées d'un mouvement général d'entraînement mécanique ou de rotation et les quantités d'énergie mises en jeu peuvent varier de plusieurs ordres de grandeur. Le tableau II.1 résume les caractéristiques physiques de certains broyeurs.

	Planétaire	Vibratoire	Attriteur
Nombre de billes	5-12	2-10	< 1000
Diamètre des billes (mm)	10-20	10	2-10
Mouvement des billes	Roulement+ chocs	chocs	roulement
Vitesse des billes (m/s)	2.5-4	< 3 .9	0-0.8
Energie cinétique (10⁻² J/bille)	1-40	<12	< 1
Fréquence de chocs (Hz)	100	200	>1000
Puissance (Wg⁻¹ bille⁻¹)	0.01-0.8	< 0.24	<0.001
T° (°C) moyenne de la jarre	50-120	60	150
Pic de température Δ T (°C)	287	170	<1
T_{max} (°C)	150	300	230
Atmosphère	gaz	gaz	gaz

Tableau II.1 : Synthèse des caractéristiques physiques de certains broyeurs

II. 2. 3 Broyeur planétaire :

Pour notre étude, nous utilisons le broyeur planétaire P7. Dans ce type d'appareil, chaque jarre de broyage contient des billes représente une « planète » placée sur une plateforme circulaire, dite roue solaire. Chaque fois que la roue solaire tourne, la jarre tourne

autour de son axe de rotation, mais dans le sens contraire figure II.1. Dans cette configuration les effets de la force centrifuge provoquent ; à partir d'une certaine vitesse, le détachement de l'échantillon et des billes de la paroi interne de la jarre. Les billes de broyage circulent à haute vitesse à l'intérieur de la jarre, desagglomèrent, concassent et pulvérisent l'échantillon par des chocs multiples et incessants dans toutes les directions.

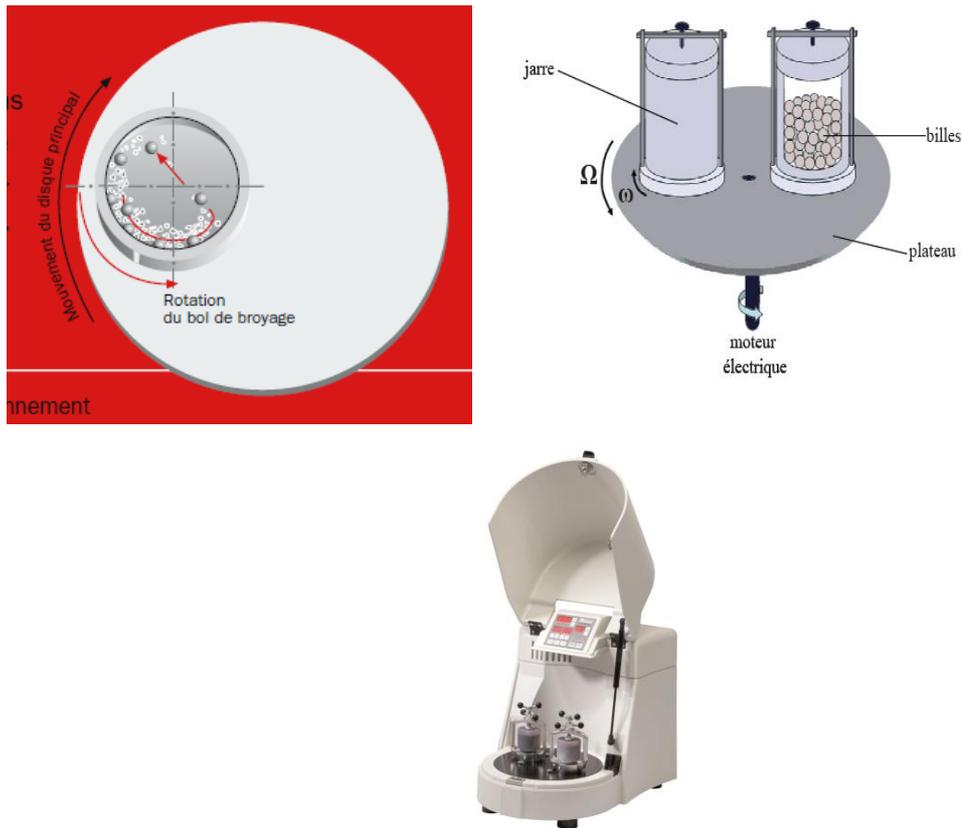


Figure II.1 : Schémas expliquant le fonctionnement du broyeur planétaire.

II. 2. 4 Elaboration des poudres par mécanosynthèse :

Dans cette partie de notre étude, nous avons élaborée des nanopoudres de $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ dans un broyeur de type pulvrisète 7 à partir d'un mélange de ternaire Cu_2SnS_3 et binaire ZnS suivant deux étapes. Il est à noter qu'avant l'expérience, les jarres et les billes sont nettoyées au savon, dégraissées à l'acétone, puis séchées. Dans la première étape le ternaire Cu_2SnS_3 est obtenu par broyage mécanique des éléments pur Cu, Sn et S (99,99% Balzers) figure II.2. Les pesées de ces éléments sont effectuées préalablement à l'aide d'une microbalance. En utilisant

une masse initiale de cuivre ($m_{Cu}=2g$). Les masses des autres éléments seront calculées suivant les formules (II.1), en respectant les proportions molaires afin d'obtenir des composés stoechiométriques.

$$m_{Sn} = \frac{2M_{Sn}}{M_{Cu}} \qquad m_S = \frac{2M_S \times 3}{M_{Cu}} \qquad (II.1)$$

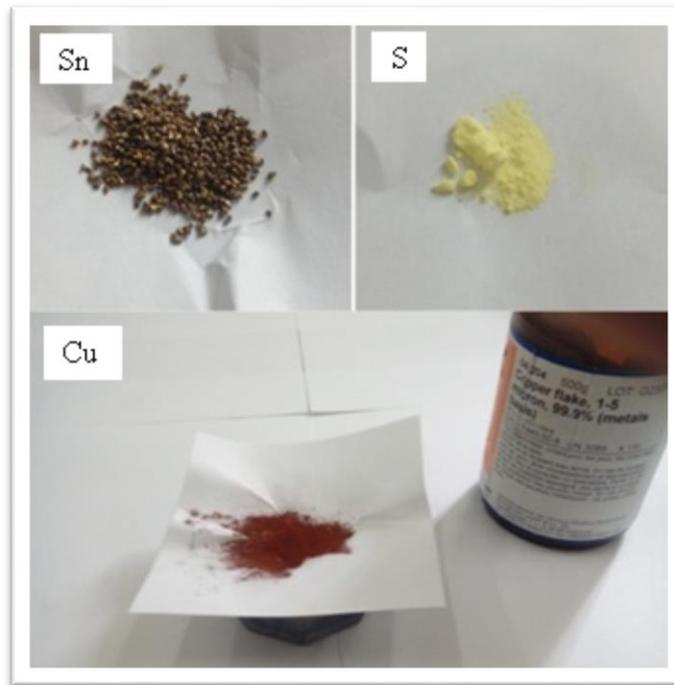


Figure II. 2 Les éléments purs : Cu, Sn et S (99,99% Balzers)

Le mélange de Cu, S et Sn sont introduit dans les deux jarres en acier inoxydable. Quatre billes en acier inoxydable sont également placées dans chaque jarre, le rapport masse de billes sur masse de poudre est alors de 1/25. Afin d'éviter l'oxydation, les jarres sont scellées hermétiquement sous atmosphère inerte dans une boîte à gants (figure II.3) à circulation d'argon purifié.

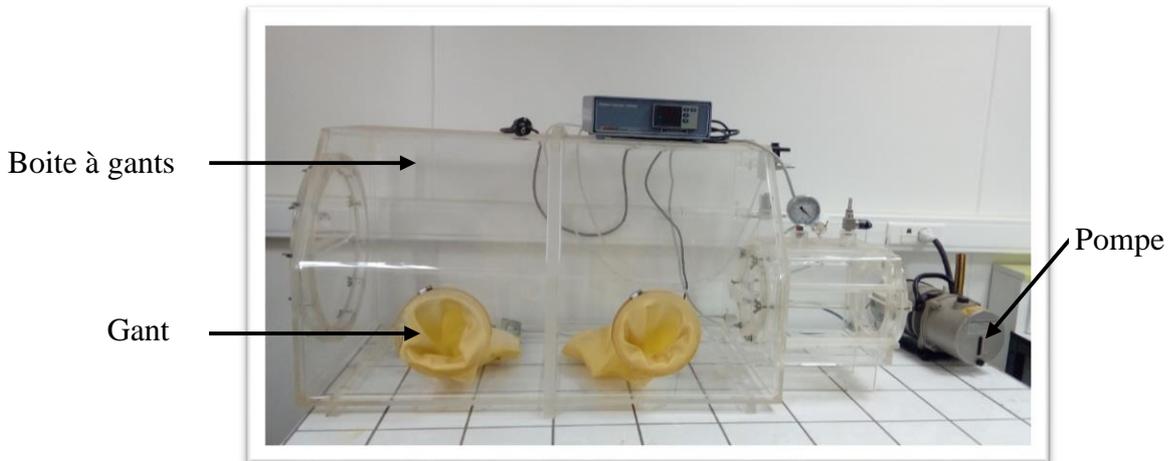


Figure II.3 Boite à gants sous atmosphère d'argon

Les deux jarres sont ensuite placées sur le plateau du broyeur à une température ambiante. Les échantillons sont broyés avec une vitesse de rotation de 200 tr /min pendant 3h avec des cycles de 30 min suivies de 15 minutes de repos. Cette pause permet de prévenir les inconvénients dus à l'augmentation de la température au cours de broyage.

Dans la deuxième étape nous avons broyée les deux poudres CTS et ZnS pour former le composé semi-conducteur quaternaire $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (figure II.4) dans le même broyeur planétaire pendant 3 heures.

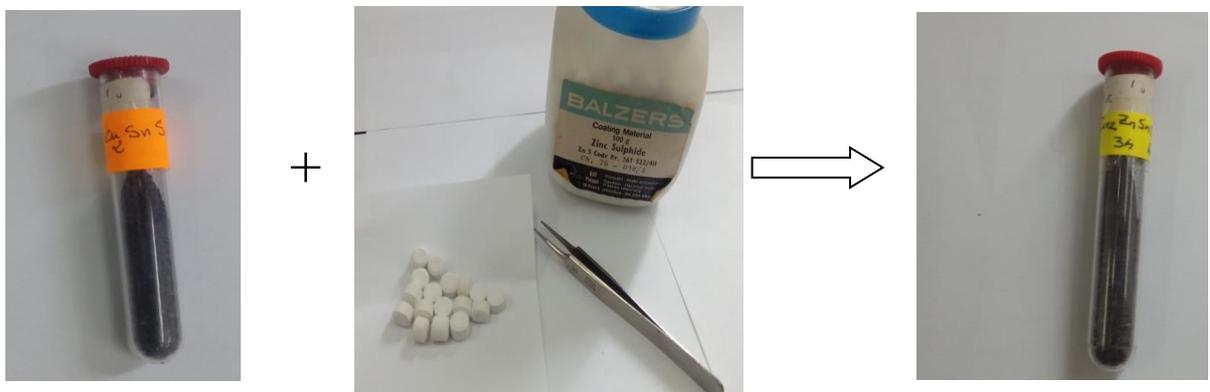


Figure II.4. Nanopoudre de $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ obtenue par mécanosynthèse

Les poudres broyées sont utilisées ultérieurement pour le dépôt de couches minces par l'évaporation thermique.

II. 3 Dépôt de couches minces de $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ par évaporation thermique :

II. 3. 1 L'ensemble expérimental :

Le bâti d'évaporation que nous avons utilisé est de marque Balzers, présenté sur la figure II.5. Il est constitué de deux pompes à vide et d'une enceinte en acier inoxydable de 500 mm de diamètre intérieur et 520 mm de hauteur. La cloche, se pose sur la platine par l'intermédiaire d'un joint en viton, munie de deux hublots d'observation pour le contrôle et l'analyse des gaz résiduels ainsi que d'autres accessoires tels que jauges (mesure du vide primaire et secondaire)

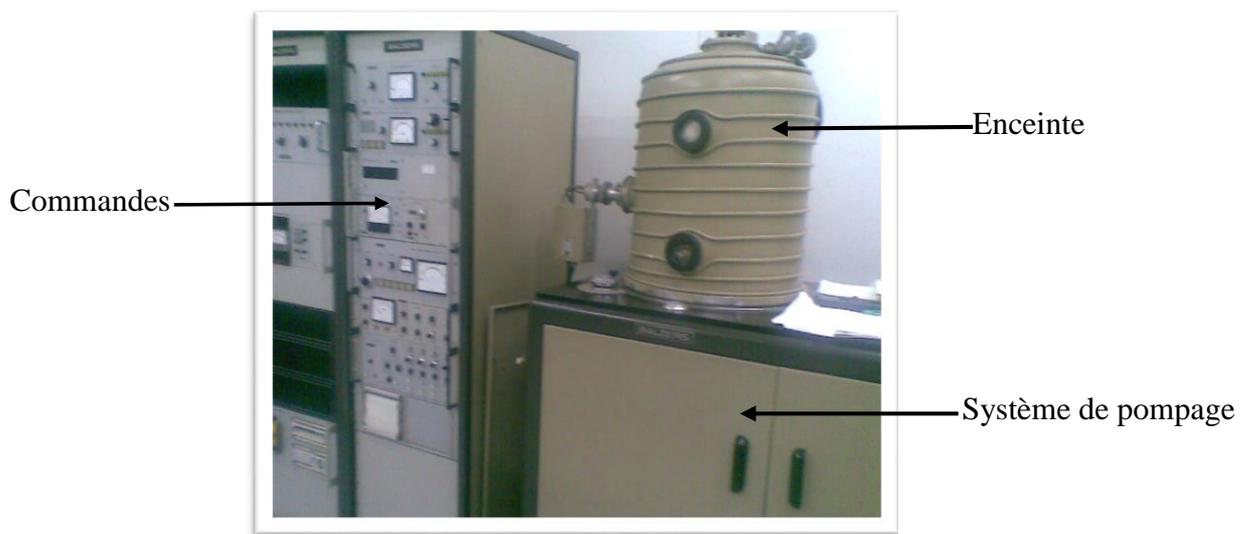


Figure II.5: Le bâti d'évaporation-Balzers

L'enceinte contient aussi :

- Trois électrodes thermiques.
- Une électrode pour le glow discharge.
- Un cache métallique actionné de l'extérieur, peut être interposé entre la source et le porte substrat pour contrôler le début et la fin de l'évaporation.

- Un creuset en tungstène sous forme d'un bateau fixé horizontalement entre deux électrodes refroidies à l'eau (figure II.6).

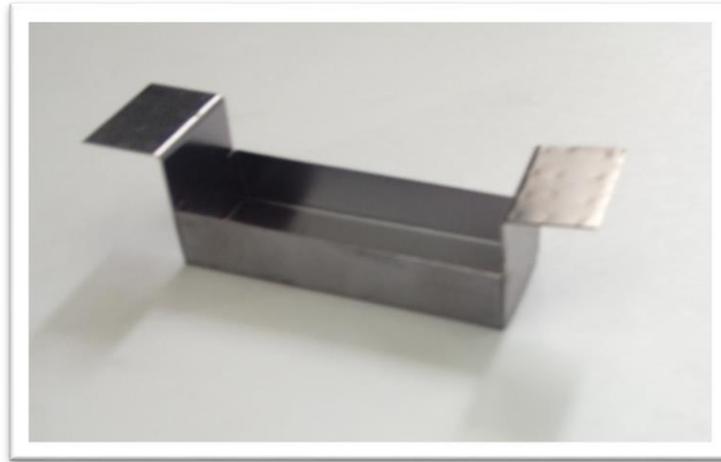


Figure II.6 : Creuset en tungstène utilisé sous forme de bateau

- Un porte substrat en acier inoxydable ou on peut placer jusqu'à 27 substrats de dimensions (2 x1) cm² chauffés par une résistance constituée d'un filament enroulé entre deux plaques en acier inoxydable. La température des substrats est contrôlée grâce à un thermocouple chromel-alumel fixé sur le substrat. L'ensemble est placé horizontalement à une hauteur variable de 15 cm au-dessus du creuset.

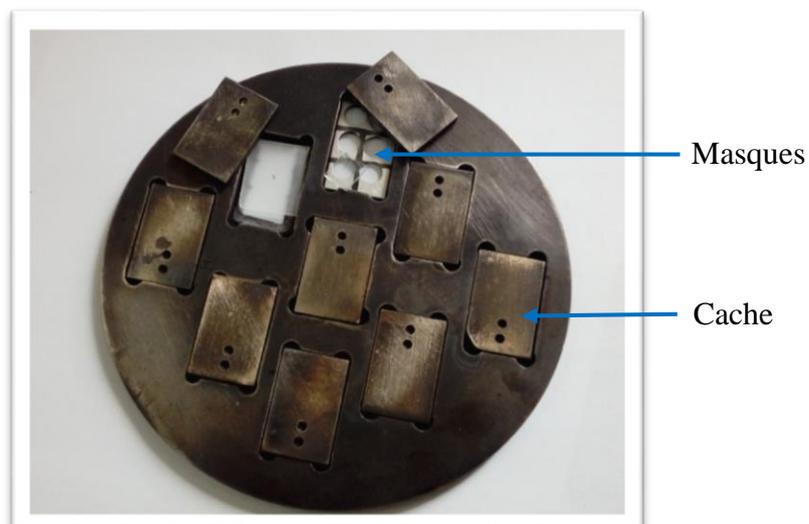


Figure II.7 : Porte substrats en acier inoxydable

II. 3. 2 Principe de la méthode :

Le principe de dépôt des couches minces par évaporation thermique consiste à évaporer, dans une enceinte sous vide secondaire, le matériau à déposer, en le chauffant à une température élevée pour qu'il s'évapore [3] (Figure II.8). En effet, lorsque le matériau à déposer reçoit une énergie suffisante, les atomes de l'évaporant vibrent de plus en plus fort. Ce qui permettra dans une première étape à ce matériau de passer de l'état solide à l'état liquide. Quand l'énergie de vibration des atomes atteint une valeur plus grande que leur énergie de liaison, le liquide s'évapore.

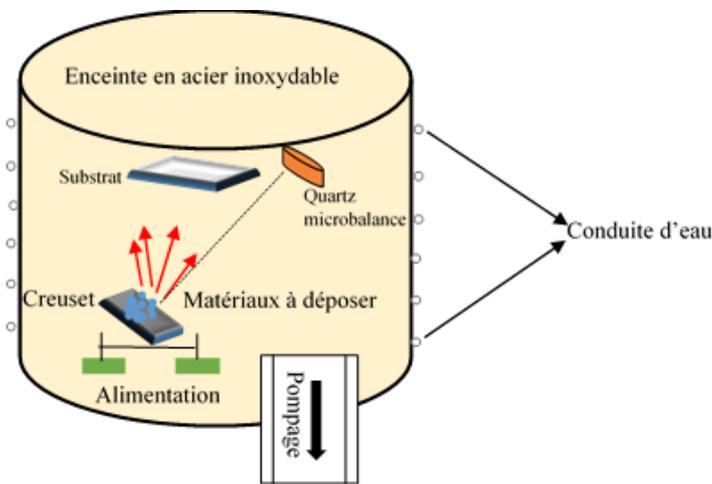


Figure II.8 : Principe de l'évaporation thermique sous vide

La procédure de chauffage du matériau à évaporer peut-être réalisée par plusieurs façons. Ce qui différencie les différentes techniques d'évaporation sous vide. La pression dans la chambre de dépôt doit être aussi faible que possible afin de :

- Favoriser la propagation rectiligne des atomes évaporés pour obtenir une épaisseur uniforme reproductible du dépôt.
- Minimiser les interactions physico-chimiques entre particules évaporées et molécules de gaz résiduels.
- Eviter la pollution du dépôt pendant sa formation. La nature et la pression des gaz résiduels coexistant avec les atomes évaporés jouent un rôle prépondérant dans la qualité des couches.

II. 3. 2. 1 Procédure de préparation des substrats :

Pour élaborer les films minces de CZTS par l'évaporation thermique nous avons utilisé des substrats en verre, ce dernier présente la surface de condensation, sur laquelle doit être formé les couches minces. En plus, c'est un facteur important dans la procédure de dépôt des films minces. L'intégrité des couches minces est influencée par la qualité de son adhérence avec la surface de condensation (substrat). Un substrat très lisse diminue la tendance d'adhérence et un substrat très rugueux peut induire des défauts, qui peuvent également mener à l'échec de l'adhérence du film mince. Son nettoyage est une étape très importante ou il faut éliminer toute trace de graisse et de poussière. La procédure de nettoyage des substrats est décrite ci-dessous :

- ✓ L'élimination des traces de graisse se fait grâce au rinçage des substrats à l'acétone dans une cuve à ultrason pendant 15 min (figure II.9).
- ✓ Lavage avec de l'eau savonneuse.
- ✓ Rinçage une deuxième fois à l'acétone.
- ✓ Lavage avec de l'eau distillée.
- ✓ Séchage des substrats individuellement avec du papier filtre.



Figure II.9 : Cuve à ultrason et papier filtre destinés au nettoyage des substrats

II. 3. 2. 2 Mécanisme de formation d'une couche mince :

La formation d'une couche mince s'effectue par une combinaison de processus de nucléation et de croissance. Les séquences de croissance se décomposent comme suit [4] :

- ✓ Les espèces, au moment de l'impact sur le substrat, perdent leur composante de vitesse de déplacement et sont absorbées physiquement sur la surface du substrat.
- ✓ Initialement, les espèces absorbées ne sont pas en équilibre thermodynamique avec le substrat, et se déplacent donc sur sa surface. Pendant ces déplacements, et lorsqu'elles arrivent dans des sites favorables, elles créent des amas (clusters) qui se développent au cours de la croissance du film.
- ✓ Ces amas, que l'on appelle îlots ou noyaux, sont thermodynamiquement instables et tendent naturellement à désorber. Toutefois, si les paramètres de dépôt sont tels que les îlots entrent en collision les uns avec les autres, ils se développent. Lorsqu'ils atteignent une certaine taille, les îlots deviennent thermodynamiquement stables. On dit que le seuil de nucléation a été franchi. Cette étape, de formation d'îlots stables, chimisorbés, et d'une dimension suffisante, s'appelle la nucléation.
- ✓ Les îlots continuent à croître en nombre et en dimension jusqu'à ce qu'ils atteignent une densité de nucléation dite saturation (figure II-10). Cette densité de nucléation et la dimension moyenne des îlots dépendent de plusieurs paramètres tels que l'énergie des espèces incidentes, leur quantité par unité de temps et de surface, les énergies d'activation, d'absorption, de désorption, la diffusion thermique, la température, la topologie et la nature chimique du substrat. Un îlot peut croître parallèlement à la surface du substrat par diffusion superficielle des espèces absorbées ou perpendiculaire par impact direct des espèces incidentes sur l'îlot. En général, la vitesse de croissance latérale est bien plus grande que la vitesse de croissance perpendiculaire.
- ✓ L'étape suivante dans le processus de formation de la couche mince s'appelle la coalescence. Les îlots commencent à s'agglomérer les uns aux autres en réduisant la surface du substrat non recouverte (figure II-10). La coalescence peut être accélérée en augmentant la mobilité de surface des espèces adsorbées, par exemple en augmentant la température du substrat. On peut, pendant cette étape, observer la formation de nouveaux îlots sur des surfaces libérées par le rapprochement d'îlot plus anciens.
- Les îlots deviennent des îles qui continuent à croître, ne laissant que des trous ou des canaux de faibles dimensions entre elles. Dans cette étape, la structure de la couche passe du type discontinu au type poreux. Peu à peu, une couche continue se forme lorsque les trous et les canaux se remplissent (figure II-10).

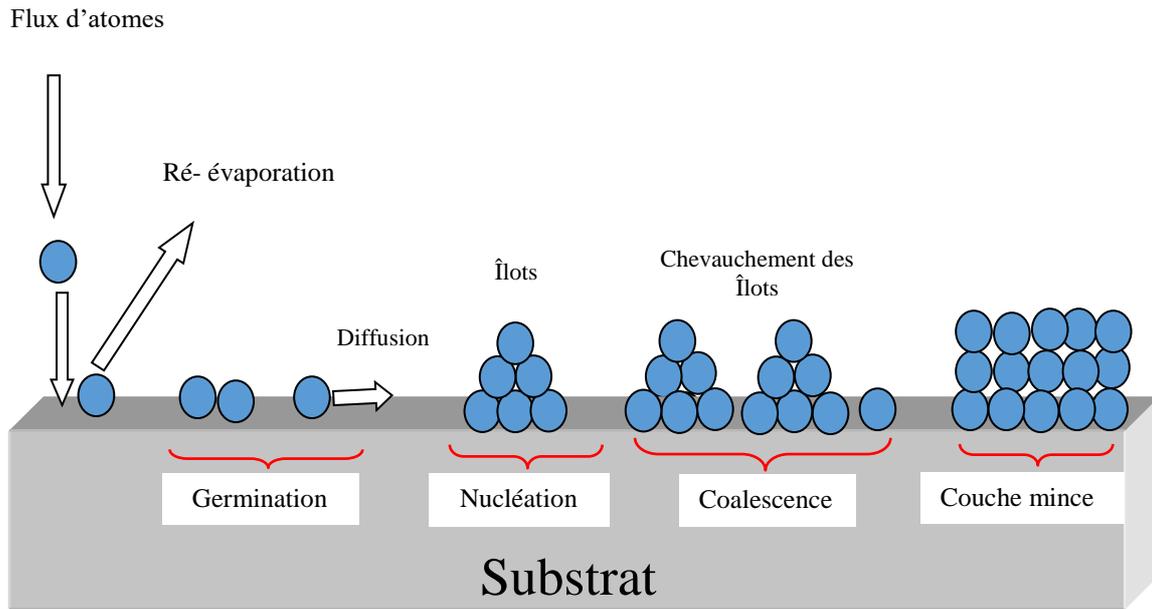


Figure II.10 Croissance d'une couche mince

II. 3. 2. 3 Traitement thermique

Pour le traitement thermique nous avons utilisé un four de type CARBOLITE (figure II.11) sous vide primaire. Ce four à moufle programmable peut atteindre la température 1200°C et son contrôle se fait par un thermocouple. Les échantillons sont placés dans une nacelle en céramique pour subir des recuits à différentes températures avec une durée de 30 mn.



Figure II. 11 : Le four utilisé pour le traitement thermique

II. 3. 2. 4 Réalisation de couches minces :

Premièrement, il est impératif de vérifier l'état de propreté de l'enceinte d'évaporation. La poudre du matériau à évaporer est placée directement dans un creuset en tungstène, on ferme l'enceinte, et on procède ensuite à la mise sous vide de 4.10^{-6} Torr, pendant trois heures. Cette pression est atteinte grâce à un système de pompes à palettes et à diffusion d'huile placés en série. Le chauffage du creuset se fait par un passage de courant de 10 A et peut atteindre des courants plus élevées. Cette valeur d'intensité est suffisante pour fondre et évaporer des matériaux. La poudre s'évaporé et se déposé sur les substrats placés perpendiculaire dans un porte substrats (figure II-7). Le bâti est muni d'un système de refroidissement à circuit ouvert d'eau des électrodes du creuset dans le but d'éviter l'augmentation de la température du système de chauffage du creuset lors de l'évaporation. La figure II. 12 présente un ensemble de couches minces que nous avons obtenu lors de notre travail.

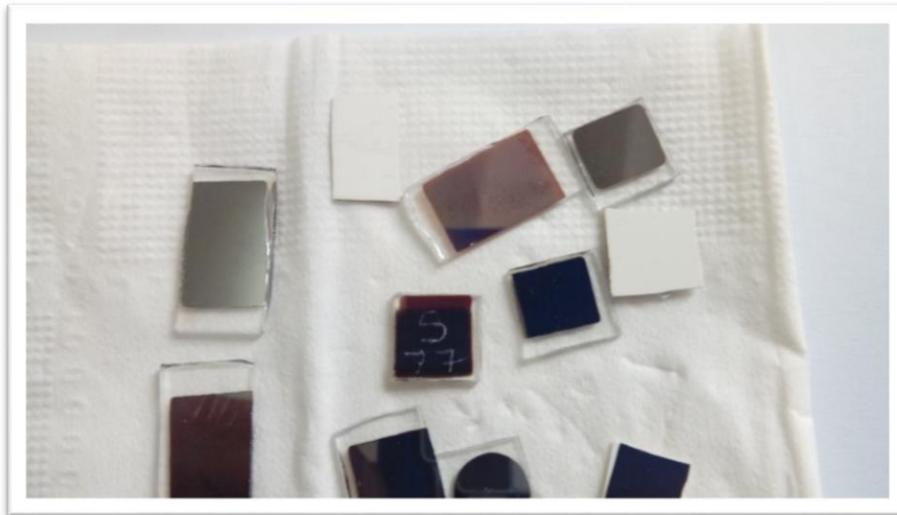


Figure II.12 Ensemble de couches minces

II. 4 Méthodes de caractérisations :

L'analyse structurale et optique des échantillons CZTS est réalisée respectivement par DRX et spectrophotométrie

II. 4. 1 La diffraction des rayons X (DRX) :

Les rayons X ont été découverts en 1895 par W. Röntgen à Würzburg en Allemagne [5] et leur nature ondulatoire a été établie en 1913 avec la réalisation des premières expériences de Von Laüe, le symbole “X” venant de l’inconnue en Mathématiques. Le domaine de longueur d'onde des rayons X va de 0,1 Å (limite des rayons gamma (γ)) à 100 Å (limite de l'U.V. lointain). En termes d'énergie ceci correspond à la gamme 0,01 - 20 keV, comme l'indique la relation II.2 [6].

$$\lambda(\text{Å}) = \frac{12400}{E(\text{eV})} \quad (\text{II.2})$$

La diffraction des rayons X est une méthode universellement utilisée pour identifier la nature et la structure des produits cristallisés. En effet, cette méthode ne s'applique qu'à des milieux cristallins (roches, cristaux, minéraux, pigments, argiles...) présentant les caractéristiques de l'état cristallin, c'est-à-dire un arrangement périodique, ordonné et dans des plans réticulaires tridimensionnels des atomes constitutifs.

II. 4. 1. 1 Principes de mesures :

Le principe simplifié est le suivant : un faisceau de rayons X monochromatique de longueur d'onde λ incident est diffracté par l'échantillon sous l'angle θ (figure II.13). Lorsque les rayons X arrivent sur un échantillon, ils sont diffusés par tous les atomes de l'échantillon. Les rayons X diffusés interfèrent entre eux. Si l'échantillon est cristallisé. L'enregistrement du signal par un détecteur adapté permet de visualiser les angles et intensités des pics de diffraction obtenus. L'indexation de ces pics est réalisée à l'aide de bases de données spécifiques permettant l'identification du composé en présence.

Pour qu'il y ait diffraction d'une onde dans une direction donnée, il faut que tous les atomes du cristal diffusent un rayonnement en phase dans cette direction. Donc la différence de marche entre les rayons incidents et les rayons diffractés par les atomes est égale à un nombre entier. Cette condition est exprimée par la loi de Bragg (II.3) [7].

$$2d_{hkl} \sin\theta = n\lambda \quad (\text{II.3})$$

λ : longueur d'onde du faisceau de rayons X.

n : ordre de la diffraction.

d : distance entre deux plans réticulaires.

θ : angle d'incidence des rayons X.

La loi de Bragg montre comment à partir de la mesure des angles de diffraction, on peut calculer les distances interréticulaires caractéristiques du cristal étudié.

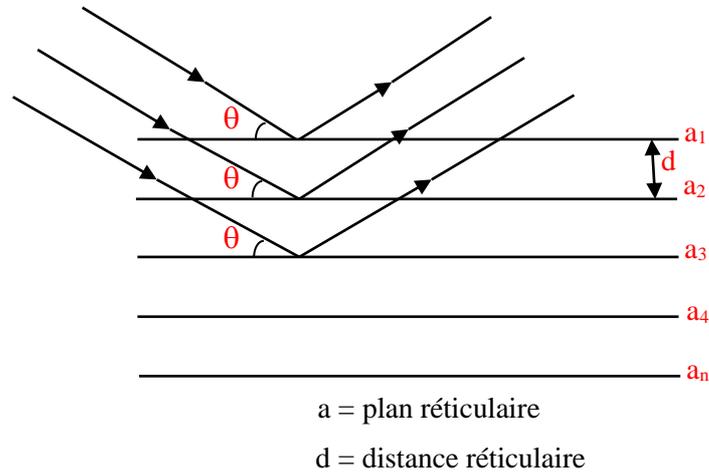


Figure II.13 : Principe de la diffraction des rayons X

II. 4. 1. 2 Exploitation des spectres DRX

Les diffractogrammes des rayons X ont été enregistrés sur un diffractomètre Panalytical Xpert (figure II.14) en utilisant la radiation K_{α} du cuivre avec une longueur d'onde $\lambda_{Cu} = 0,15418$ nm. L'étude de la largeur des raies d'un diagramme nous permet de mesurer la taille moyenne des cristallites ainsi que le taux de distorsion d'un matériau, alors que la position angulaire de ces raies permet de remonter à la distance interréticulaire, c'est à dire les paramètres de maille du composé.

1. Les paramètres de maille :

Chaque pic correspond à un angle de diffraction, donc une distance interréticulaire d_{hkl} dans l'espace réciproque. Ces plans parallèles sont indexés par trois coordonnées (h, k, l) dans l'espace défini par les axes cristallographiques. La structure de CZTS appartient au système tétragonale : $\alpha = \beta = \gamma = \frac{\pi}{2}$ et $a = b \neq c$, la distance interréticulaire d_{hkl} est donnée par la formule II.4.

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2+k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (II.4)$$

La résolution de cette équation pour trois plans (hkl) nous a permis de déterminer les paramètres cristallins a et c.

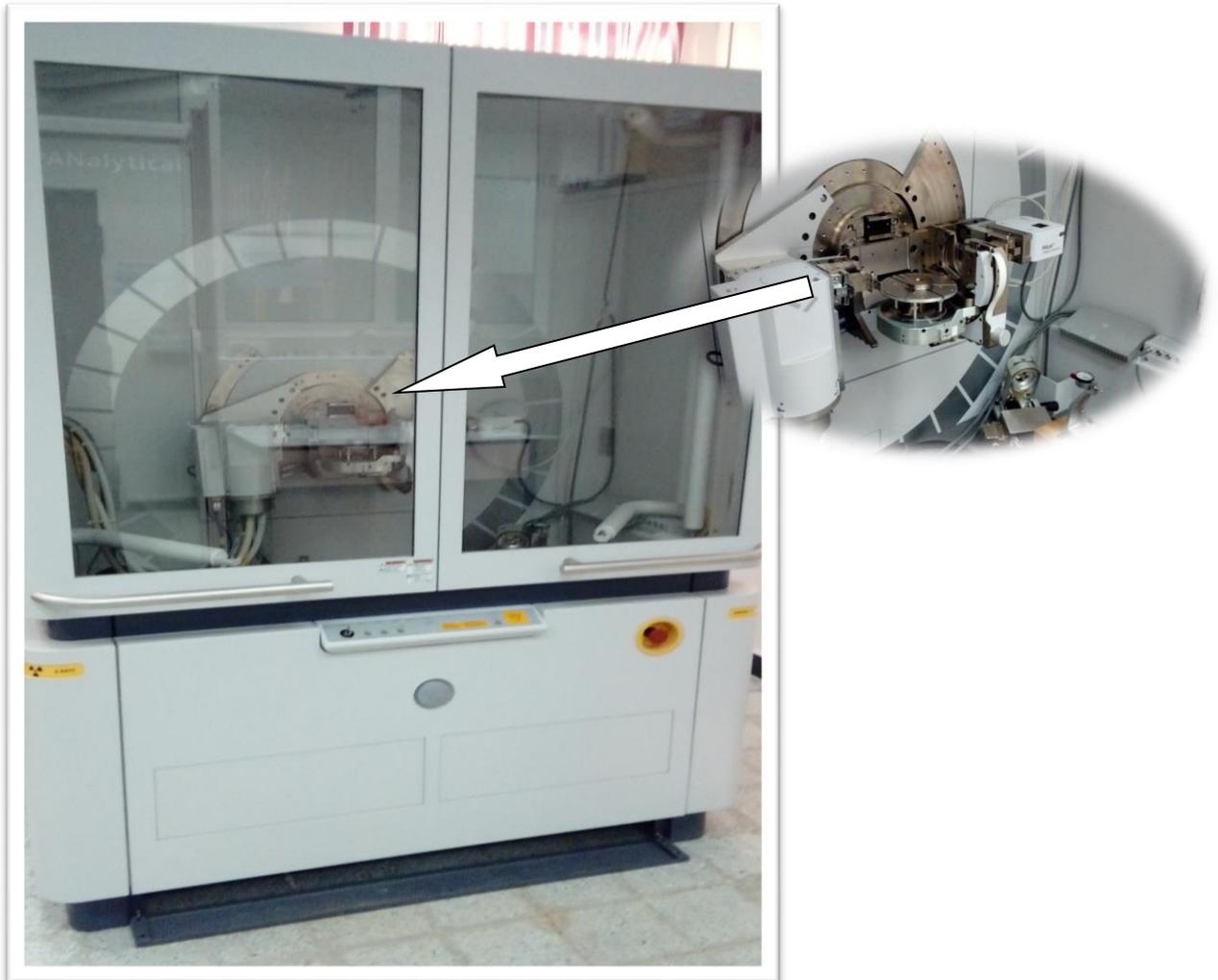


Figure II.14 : Diffractomètre Panalytical Xpert et goniomètre

2. Taille des cristallites

La taille de cristallites est calculée par deux méthodes en utilisant les trois pics les plus intense :

a) Méthode de Scherrer

La taille de grains est estimée à partir des largeurs à mi-hauteurs et de la relation de Scherrer suivante [8] :

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos(\theta)} \quad (\text{II.5})$$

Avec :

D : la taille moyenne des cristallites.

λ : la longueur d'onde des rayons X.

β : la largeur à mi-hauteur de la raie de diffraction.

θ : l'angle de diffraction.

K : facteur de forme égal à 0,9 lorsque la largeur est à mi-hauteur.

Cette formule est aisée à appliquer, mais on ne tient pas compte des contraintes internes du matériau et donc de l'évolution de la largeur intégrale en fonction de l'angle de diffraction. Cette formule suffit donc pour un matériau complètement relaxé.

b) Méthode de Hall-Williamson (W-H):

L'équation ci-dessus (II.5) communément appelée équation de W-H [9]. Lorsqu'on trace ($\beta \cos \theta$) en fonction de ($4 \sin \theta$) on obtient le diagramme de Hall-Williamson qui nous a permis de déterminer : la taille des cristallites (D) à partir de la valeur de l'ordonnée à l'origine, et la déformation ε du réseau cristallin à partir de la pente de cette droite.

$$\beta \cos \theta = \frac{K\lambda}{D} + 4\varepsilon \sin \theta \quad (\text{II.6})$$

II. 4. 2 La spectrophotométrie (caractérisation optique) :

La spectrophotométrie est une technique d'analyse qualitative et quantitative de la substance absorbante du rayonnement électromagnétique. Il existe divers appareils plus ou moins sophistiqués permettant d'obtenir les spectres UV-visibles des substances. Certains permettent de travailler dans les deux régions spectrales, alors que d'autres fonctionnent seulement dans le visible. Dans cette étude nous avons utilisé un spectrophotomètre à double faisceau de type shimadzu UV-VIS-NIR (UV-3600plus) voire la figure II.15.



Figure II.15 : Spectrophotomètre Shimadzu UV-VIS-NIR (UV-3600 plus)

Le spectrophotomètre (UV-3600 plus) est équipé de trois détecteurs et d'un système monochromateur double haute performance (figure II.16). Ce spectrophotomètre offre la plus grande sensibilité et résolution avec une large gamme de longueurs d'onde des lampes utilisées (deutérium, halogène) et de multiples accessoires optionnels. Et ceci nous a permis de tracer les courbes représentant la variation de la transmission (réflexion) en fonction de la longueur d'onde $T, R = f(\lambda)$. A partir de ces courbes on peut estimer les différentes propriétés optiques du notre film.

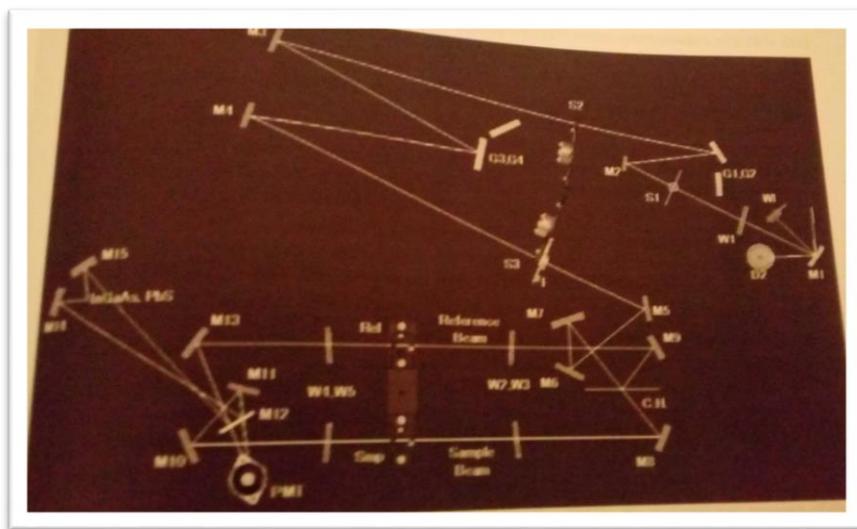


Figure II.16 : Schéma descriptif d'un spectrophotomètre

D2	lampe au deutérium	M1-M20	miroirs
S1	Fente d'entrée	Reference beam	Faisceau sur le coté de référence
S2	Fente intermédiaire	Sample beam	Faisceau sur le coté de l'échantillon
S3	Fente de sortie	PMT	Tube photomultiplicateur
F	Installateur	Pbs	Cellule Pbs
G1, G2	Réseau de diffraction (Premier spectromètre)	InGaAs	Photodiode InGaAs
G3, G4	Réseau de diffraction (deuxième spectromètre)	W1-3	Fenêtres (Ø 30 mm)
C.H.	Miroir hachoir	W4-5	Fenêtres (Ø 40 mm)
WI	Lampe à halogène		

II. 4. 2. 1 Principes de mesures

Lorsqu'une lumière d'intensité I_0 passe à travers un échantillon, une partie de celle-ci est absorbée par cet échantillon. L'intensité I de la lumière transmise est donc inférieure à I_0 . On définit l'absorbance de la solution comme :

$$A = \log \frac{I_0}{I} \quad (\text{II.7})$$

On parle aussi de transmittance définie par la relation : $T = \frac{I}{I_0}$

C'est à dire que

$$A = -\log T \quad (\text{II.8})$$

II. 4. 2. 2 Mesure des propriétés optiques

a) Coefficient d'absorption

La détermination expérimentale du coefficient d'absorption est calculée à partir des spectres de transmission et de réflexion enregistrés par le spectrophotomètre, à l'aide de l'équation 9 [10].

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \left(\frac{(1-R)^2}{T} \right) \quad (\text{II.9})$$

Où :

T : La transmission

d : l'épaisseur de la couche

R : la réflexion

b) La largeur de la bande interdite

Le $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ est un semi-conducteur de gap direct, ce qui permet d'utiliser la relation donnant le coefficient d'absorption en fonction de l'énergie [11].

$$(\alpha h\nu) = A(h\nu - E_g)^{1/2} \quad (\text{II.10})$$

A l'aide de cette équation on peut tracer la courbe de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $h\nu$ ($h\nu = 1240/\lambda$ (nm)) l'extrapolation de la partie linéaire de $(\alpha h\nu)^2$ jusqu'à l'axe des abscisses, permet de calculer la valeur du gap optique (E_g).

II. 5 Conclusion :

Ce chapitre est consacré à l'étude des méthodes de préparation et de caractérisations de nos échantillons. D'une part nous avons décrit les différentes étapes de préparation de nanopoudres de CZTS par la mécanosynthèse à partir des deux composés à savoir le CTS et ZnS. Ensuite nous avons présenté d'une façon détaillée la méthode de dépôt de nos couches minces de CZTS qui est l'évaporation thermique. Ainsi que les techniques de caractérisations structurales et optiques utilisés dans cette première partie de notre travail sont décrites.

Références

- [1] J. S. Benjamin, Metallurgical Transactions, 1, 2943-2951 (1970).
- [2] W. Luther, Futures Technologies, 54, 1-112 (2004).
- [3] G. Sabviati and D. Seuret, Thin Solid Films, 104, L75-L78 (1983).
- [4] C. Spinella, S. Lombardo et F. Priolo, Journal of Applied Physics, 84, 5383-5414 (1998).
- [5] W. Rontgen, Comptes-rendus des réunions se la société physico-médicale de Wurzburg. (1895).
- [6] T. Gungor, Ph.D. Thesis, Departement of physics Engineering, Hacettepe University, (2001).
- [7] M. Abaab, M. Kanzari, B. Rezig and M. Brunel, Solar Energy Materials and Solar Cells, 59, 299-307 (1999).
- [8] L. Alexander, H. P. Klug, Journal Of Applied Physics, 21, 137-142 (1950).
- [9] G. K. Williamson, W. H. Hall, Acta Metallurgica, 1, 22-31 (1953).
- [10] I. J. Pankove, Optical Processes in Semiconductors, New York, Dover, (1971).
- [11] D. Bhattacharyya, S. Chaudhuri, A. K. Pal, Vacuum, 43, 313-316 (1992).

CHAPITRE III :
Notion théoriques
et méthode de
calcul

III. 1 Introduction :

Le but de la plupart des approches en physique du solide et de la chimie quantique, est la solution de l'équation de Schrödinger (non relativiste et indépendante du temps). Non seulement dans le cas le plus simple de l'atome d'hydrogène, mais aussi dans le cas des problèmes plus complexes à plusieurs ions et électrons formant un solide. La théorie de la fonctionnelle de la densité (*Density Functional Theory, DFT*) est utilisée comme un outil mathématique pour la résolution des problèmes à plusieurs corps.

III. 2 Théorie de la fonctionnelle de densité :

La Théorie de la fonctionnelle de la densité (*Density Functional Theory, DFT*) a été développée en deux temps, en 1964 et en 1965, par Hohenberg et Kohn [1,2]. La DFT connaît un succès considérable depuis une vingtaine d'années la combinaison de sa facilité d'utilisation, de la rapidité des calculs et de la fiabilité des résultats. En effet, c'est la méthode la plus utilisée pour étudier la structure électronique. Le succès de ces calculs attire à présent l'attention d'expérimentateurs, qui interagissent de plus en plus avec les théoriciens. Cette méthode fournit une méthodologie de mécanique quantique alternative à la méthode Hartée-fock. Elle trouve ses origines dans le modèle développé par Thomas et Fermi à la fin des années 1920. Le principal intérêt de ce formalisme réside dans le fait qu'il permet de modéliser des systèmes relativement étendus (molécules de taille importante, solides), une introduction à ce formalisme débute nécessairement par la présentation de l'équation de Schrödinger exacte ("équation à plusieurs corps") qui sera simplifiée ultérieurement par diverses approximations de manière à ce qu'elle puisse être résolue.

III. 2. 1 Equation de Schrödinger de 1 corps à N électrons :

Dans la mécanique quantique (MQ), l'équation de Schrödinger (Schrödinger, 1926) pour un système contenant une particule unique de masse m est décrite comme suit :

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

E est l'énergie totale de la particule, Ψ sa fonction d'onde et \hat{H} son Hamiltonien qui est donné par :

$$\hat{H} = T + V = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{\text{ext}}(\vec{r}) \quad (\text{III.2})$$

Dans laquelle les termes T et V correspondent respectivement : un terme cinétique et un terme de potentiel associé à une énergie potentielle externe pour une position donnée \vec{r} .

Pour un système de N particules non-interagissantes, l'équation de Schrödinger serait exactement celle donnée dans III.1. Un solide est constitué par une association d'un nombre N de noyaux relativement lourds (de masses M et de charges $+Ze$) et d'un nombre N électrons (de masses $m \approx M/1800$ et de charges $-e$). Le problème général est d'essayer de calculer toutes les propriétés de ces particules (ions + électrons) à partir des lois de la mécanique quantique, à l'aide de l'équation de Schrödinger III.1, l'Hamiltonien H est donné par :

$$\hat{H}_{\text{tot}} = T_e + T_N + V_{e-e} + V_{N-N} + V_{e-N} \quad (\text{III.3})$$

Dans laquelle les termes $T_e, T_N, V_{e-e}, V_{N-N}$ et V_{e-N} correspondent respectivement :

$$T_e = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \Delta_i \quad (\text{L'énergie cinétique des électrons}) \quad (\text{III.4})$$

$$T_N = -\frac{\hbar^2}{2M} \sum_k \Delta_k \quad (\text{L'énergie cinétique des noyaux}) \quad (\text{III.5})$$

$$V_{e-e} = \frac{1}{2} \sum_{i,j \neq i} U_{ij} = \frac{1}{2} \sum_{i,j \neq i} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (\text{Interaction répulsive électron-électron}) \quad (\text{III.6})$$

$$V_{N-N} = \frac{1}{2} \sum_{k,i \neq k} U_{ki} = \frac{1}{2} \sum_{k,i \neq k} \frac{e^2 Z_k Z_i}{4\pi\epsilon_0 |\vec{R}_k - \vec{R}_i|} \quad (\text{Interaction répulsive noyaux-noyaux}) \quad (\text{III.7})$$

$$V_{e-N} = \sum_{ik} U_{ik} = -\sum_{ik} \frac{Z_k e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{R}_k - \vec{r}_i|} \quad (\text{Interaction répulsive noyaux-électron}) \quad (\text{III.8})$$

Lorsque le nombre d'atomes augmente, les difficultés de calculs augmentent de façon exponentielle. Ainsi, lorsqu'on considère un certain nombre d'électrons N , ces fonctions d'ondes dépendent de leurs N coordonnées tridimensionnelles. Par suite, la fonction globale dépend de $3N$ variables. Pour trouver une solution de l'équation de Schrödinger d'un système de particules se trouvant en interaction, il est indispensable de réduire ce système à un système de particules indépendantes. Dans ce cas l'équation de Schrödinger peut être décomposée en un système d'équations, chaque équation ne décrivant que le mouvement d'une seule particule. Pour cela il faut faire des approximations.

III. 2. 2 L'approximation de Born – Oppenheimer (adiabatique) :

Du fait que la masse d'un noyau est 10^3 à 10^5 fois plus grande que celle d'un électron, les noyaux se déplacent donc très lentement par rapport aux électrons. Ce qui nous donne deux échelles de temps différentes pour le mouvement d'une particule dans le système : une échelle de temps courte relative au mouvement de l'électron, et une échelle de temps longue

relative au mouvement du noyau. Selon l'approximation de Born-Oppenheimer [3] on peut négliger le mouvement des noyaux par rapport à ceux des électrons et on ne prend en compte que ceux des électrons dans le réseau rigide périodique des potentiels nucléaires. On néglige ainsi l'énergie cinétique des noyaux et l'énergie potentielle noyaux-noyaux devient une constante qu'on peut choisir comme la nouvelle origine des énergies, avec comme seuls termes ceux de l'énergie cinétique électronique T_e et de l'interaction (e-e) V_{e-e} et de l'interaction externe (e-N) V_{e-N} (V_{ext}) et l'équation (III.3) devient :

$$\hat{H}_T = T_e + V_{e-e} + V_{e-N} \quad (III.9)$$

Le potentiel V_{ext} représentant le potentiel externe engendré par les N noyaux du système et affectant chacun de ses électrons. L'équation (III.9) est le plus souvent développée sous sa forme la plus usuelle :

$$\hat{H} = \sum_i \left\{ -\frac{\Delta_i}{2} + V_{ext}(\vec{r}_i) \right\} + V_{e-e} \quad (III.10)$$

L'équation de Schrödinger s'écrit :

$$\hat{H}_e \Psi = E_e \Psi \quad (III.11)$$

La nouvelle équation (III.11) obtenue représente un problème à N corps dont la résolution rigoureuse ne peut pas être obtenue analytiquement sauf dans les cas très simples, pour le faire dans le cas le plus général, il faut introduire une autre approximation dite de Hartree-Fock.

III. 2. 3 L'approximation de Hartree-Fock :

En 1928, Hartree [4] propose une approximation qui consiste à remplacer l'interaction de chaque électron de l'atome avec tous les autres par l'interaction avec un champ moyen créé par les noyaux et la totalité des autres électrons [4]. Donc cette approximation ramène le problème à N corps en interaction à celui d'un problème d'électrons indépendants. L'hamiltonien peut alors être écrit comme suit :

$$\hat{H}_i = \sum_i H_i \quad (III.12)$$

$$\hat{H}_i = \frac{-\hbar^2}{2m} \Delta_i + U_i(r_i) + V_i(r_i) \quad (III.13)$$

Tel que :

$U_i(r_i)$ est l'énergie potentielle de l'électron (i) dans le champ de tous les noyaux.

$V_i(r_i)$ est le champ effectif de Hartree.

$$V_i(r_i) = \frac{1}{2} \sum_j \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |r_i - r_j|} \quad (\text{III.14})$$

Le champ de Hartree permet de ramener l'équation multiple à un système d'équations d'un seul électron. Mais comme l'électron est un fermion donc la fonction d'onde totale doit être antisymétrique par rapport à l'échange de deux particules quelconques qui est négligé par Hartree. En 1930, Fock [5] a proposé d'appliquer le principe d'exclusion de Pauli pour corriger ce défaut. La fonction d'onde totale est donc remplacée par un déterminant de Slater. Les deux méthodes sont plus utilisées en chimie quantique, mais dans le cas des systèmes étendus comme le solide reste difficile.

III. 2. 4 L'approximation de Hohenberg-Kohn (1964) :

Nous savons que le formalisme de base de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est basé sur les théorèmes fondamentaux exacts de Hohenberg et Kohn en 1964 [1]. Cette approche s'applique pour tout système à plusieurs particules en interaction évoluant dans un potentiel externe. Avec cette approximation, les électrons perdent leur identité comme étant des particules ayant des propriétés classiques, et l'on passe à une vision probabiliste. Tout se passe comme dans la transition classique d'une description microscopique du système à une autre macroscopique [6]. Elle repose sur deux théorèmes.

1. Théorème 1 :

La densité électronique $\rho(r)$ est la seule fonction nécessaire pour obtenir toutes les propriétés électroniques d'un système quelconque. Donc L'énergie totale du système à l'état fondamental est une fonctionnelle unique universelle de la densité électronique pour un potentiel externe $V_{\text{ext}}(r)$ [1].

$$E = E_{V_{\text{ext}}}[\rho(\vec{r})] = F_{\text{HK}}[\rho] + \int \rho(\vec{r}) V_{\text{ext}}(\vec{r}) d\vec{r} \quad (\text{III.15})$$

Avec

$$F_{\text{HK}}[\rho] = T[\rho] + V[\rho] \quad (\text{III.16})$$

Où :

$F_{\text{HK}}[\rho]$ la fonctionnelle de Hohenberg et Kohn.

$T[\rho]$ L'énergie cinétique.

$V[\rho]$ L'interaction électron-électron.

Le but du deuxième théorème de Hohenberg et Kohn est pour savoir si une densité quelconque est celle de l'état fondamental

2. Théorème 2 :

Ce théorème montre que pour un potentiel V_{ext} et un nombre d'électrons N donnée l'énergie totale du système atteint sa valeur minimale lorsque la densité $\rho(\vec{r})$ correspond à la densité exacte de l'état fondamental $\rho_{\text{fond}}(\vec{r})$ [1].

$$\left. \frac{\delta E[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} \right|_{\rho_0(\vec{r})} = 0 \quad (\text{III.17})$$

L'équation fondamentale du formalisme DFT selon les deux théorèmes de Hohenberg et Kohn s'écrit sous la forme suivante :

$$\mu = \frac{\delta E[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} = V_{\text{ext}}(\vec{r}) + \frac{\delta F_{\text{HK}}[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} \quad (\text{III.18})$$

Avec μ représente le potentiel chimique électronique du système.

Pour bien connaitre comment réécrire une formulation analytique exacte de la fonctionnelle $F_{\text{HK}}[\rho]$ pour un système à N électrons interagissant, il est nécessaire de recourir à des approximations qui correspondent aux équations de Kohn-Sham [2].

III. 2. 5 L'approximation de Kohn-Sham (1965) :

Le problème maintenant sera de trouver l'expression de $F_{\text{HK}}[\rho]$. Walter Kohn et Lu Sham [2] proposent en 1965 une approche pratique permettant d'utiliser la théorie de la fonctionnelle de la densité. L'approche de Kohn-Sham réalise en effet une correspondance exacte entre la densité électronique et l'énergie de l'état fondamental d'un système constitué de fermions non interactifs (système hypothétique S) placés dans un potentiel effectif et le système réel a plusieurs électrons en interaction soumis au potentiel réel. Ainsi, la densité électronique et l'énergie du système réel sont conservées dans ce système fictif voire la figure III.1

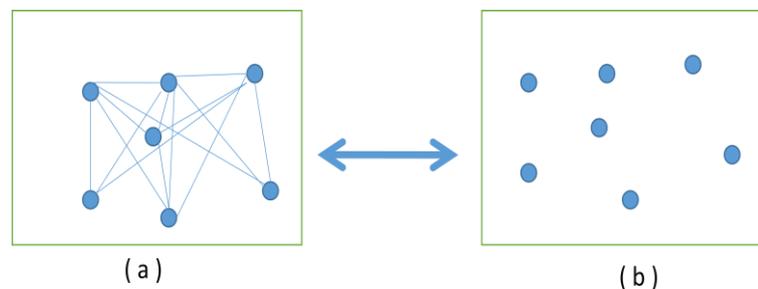


Figure III.1: (a) Système réel constitué de plusieurs électrons en interaction, (b) système fictif de fermions indépendants de même énergie et de même densité électronique que le système réel.

Avec la prise en compte de ce concept du système hypothétique (S) de Kohn-Sham, la fonctionnelle de Hohenberg-Kohn est réécrite sous la forme :

$$\begin{aligned}
 F[\rho] &= T_{\text{elec}}[\rho] + U_{\text{elec-elec}}[\rho] = T_{\text{elec}}[\rho] + U_{\text{elec-elec}}[\rho] + \{T_s[\rho] - T_s[\rho]\} & \text{(III.19)} \\
 &= T_s[\rho] + U_{\text{elec-elec}}[\rho] + \underbrace{T_{\text{elec}}[\rho] + T_s[\rho]} \\
 &= T_s[\rho] + U_{\text{elec-elec}}[\rho] + E_c[\rho] + \{U_H[\rho] - U_H[\rho]\} \\
 &= T_s[\rho] + U_H[\rho] + E_c[\rho] + \underbrace{U_{\text{elec-elec}}[\rho] - U_H[\rho]} \\
 &= T_s[\rho] + U_H[\rho] + \underbrace{E_c[\rho]} + \underbrace{E_X[\rho]} \\
 &= T_s[\rho] + U_H[\rho] + E_{XC}[\rho]
 \end{aligned}$$

$E_{xc}[\rho]$ décrivant le terme d'échange-corrélation

L'énergie totale est développée comme celle d'un gaz d'électrons sans-interaction (S) et soumis à l'action des potentiels externes (des noyaux) et d'échange-corrélation :

$$E[\rho] = T_s[\rho] + V_H[\rho] + V_{\text{ext}}[\rho] + E_{XC}[\rho] \quad \text{(III.20)}$$

La fonctionnelle de l'énergie correspondant à ce système (S) d'électrons sans interaction, et en déplacement dans le potentiel de Kohn-Sham, est égale à celle du système réel (avec interaction) et est exprimée comme suit :

$$E[\rho] = T_s[\rho] + \int v_{KH}(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r} \quad \text{(III.21)}$$

$$= T_s[\rho] + V_{KS}[\rho] \quad \text{(III.22)}$$

L'expression du potentiel effectif de Kohn-Sham est issue d'une minimisation, d'une part, de l'énergie totale de l'équation III.20, et d'autre part, de celle du système hypothétique (S) l'équation III.22

$$V_{KS}(\vec{r}) \equiv V_{KS}[\rho] = V_H(\vec{r}) + V_{\text{ext}}[\rho] + V_{XC}[\rho] \quad \text{(III.23)}$$

L'équation de Schrödinger à résoudre dans le cadre de cette approche de Kohn-Sham est de la forme

$$\left(\frac{-\hbar^2\nabla^2}{2m} + V_{KS}\right)\varphi_j(\vec{r}) = \varepsilon_j\varphi_j(\vec{r}) \quad \text{(III.24)}$$

Les vecteurs propres de Kohn-Sham sont liés à la densité par

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{j=1}^N |\varphi_j(\vec{r})|^2 \quad \text{(III.25)}$$

Les deux équations de Kohn-Sham doivent être résolues de façon auto-cohérente (self consistent) en débutant à partir d'une certaine densité initiale. La figure III.2 ci-dessous décrit de façon synthétique le schéma itératif permettant la résolution des équations de Kohn-Sham.

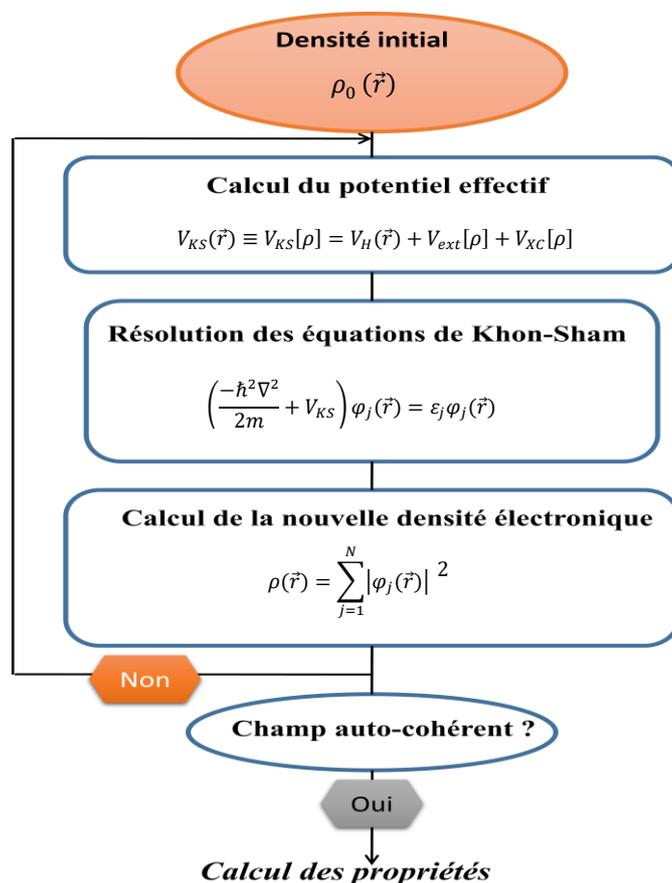


Figure III.2 Schéma décrivant le processus itératif pour la résolution des équations de Kohn-Sham.

III. 3 Les fonctionnelles de la DFT :

Différents types d'approximation de la fonctionnelle d'échange-corrélation E_{XC} ont été développés dans la littérature, parmi ceux-ci on cite :

III. 3. 1 L'approximation de la densité locale (LDA) :

L'approximation de la densité locale (LDA) [7] est utilisée comme un premier niveau d'approche pour le calcul des potentiels d'échange corrélation et des contributions

énergétiques correspondantes. Cette approximation traite un système inhomogène comme étant localement homogène, avec une énergie d'échange et de corrélation connue exactement.

$$E_{XC}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{XC}^{hom}[\rho(\vec{r})] d\vec{r}^3 \quad (III.26)$$

Tel que ε_{XC}^{hom} qui est l'énergie d'échange et de corrélation par particule d'un gaz électronique uniforme de densité ρ et V_{XC}^{LDA} présente le potentiel d'échange et de corrélation sous la forme :

$$V_{XC}^{LDA}(\vec{r}) = \frac{\partial E_{XC}^{LDA}}{\partial \rho(\vec{r})} = \varepsilon_{XC}^{hom}[\rho(\vec{r})] + \rho(\vec{r}) \frac{\partial \varepsilon_{XC}^{hom}[\rho(\vec{r})]}{\partial \rho(\vec{r})} \quad (III.27)$$

III. 3. 2 L'Approximation du Gradient Généralisé (GGA) :

L'approximation de gradient généralisé (GGA) (*generalized gradient approximation*) [8-9] appelée aussi méthode non locale ou l'énergie E_{xc} (d'échange et de corrélation) est en fonction de la densité d'électron et de son gradient. L'utilisation de cette fonctionnelle permet en effet d'accroître de façon significative la précision des calculs en comparaison avec la description fournie par la LDA.

$$E_{XC}^{GGA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{XC}^{hom}[\rho(\vec{r}), \nabla \rho(\vec{r})] d\vec{r}^3 \quad (III.28)$$

III. 3. 3 L'Approximation (MBJ) :

Dans cette partie, nous présentons une simple modification du potentiel d'échange original de BJ qui produit des écarts de bande avec une précision comparable aux approches de commande magnitude plus chère.

$$v_{x,\sigma}^{MBJ}(r) = cv_{x,\sigma}^{BR}(r) + (3c - 2) \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{5}{12} \sqrt{\frac{2t_{\sigma}(r)}{p_{\sigma}(r)}}} \quad (III.29)$$

Où :

$$p_{\sigma} = \sum_{i=1}^{N_{\sigma}} |\psi_{i,\sigma}|^2 \quad (\text{est la densité électronique}) \quad (III.30)$$

$$t_{\sigma} = \left(\frac{1}{2}\right) \sum_{i=1}^{N_{\sigma}} \nabla \psi_{i,\sigma}^* \cdot \nabla \psi_{i,\sigma} \quad (\text{est la densité d'énergie cinétique}) \quad (III.31)$$

$$v_{x,\sigma}^{BR}(r) = - \frac{1}{b_{\sigma}(r)} \left(1 - e^{-x_{\sigma}(r)} - \frac{1}{2} x_{\sigma}(r) e^{-x_{\sigma}(r)}\right) \quad (\text{est le potentiel de Becke-Roussel}) \quad (III.32)$$

III. 4 La méthode des ondes planes augmentées et linéarisées (LAPW) :

La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW : linearised augmented plane wave), développée par Andersen [10], est fondamentalement, une modification de la méthode des ondes planes augmentées la APW (APW : Augmented Plane Wave) qui est proposée par Slater en 1937 [11] pour résoudre l'équation de Schrödinger. Cette dernière correspond à l'équation de Kohn et Sham basée sur la DFT. Dans le schéma de l'APW, la cellule primitive est divisée en deux types de régions.

1. Des sphères appelées « Muffin-tin » qui ne se chevauchent pas et qui sont centrées sur chaque atome α de rayon R_α .
2. Une région interstitielle délimitant l'espace résiduel non occupé par les sphères.

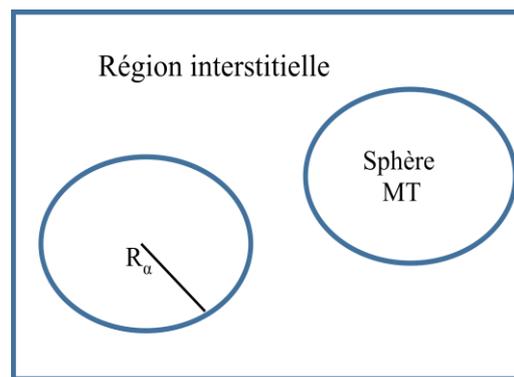


Figure III.3: Partition de l'espace selon la méthode APW

La méthode LAPW fournit une base plus flexible et plus précise pour le calcul de structure de bandes des réseaux cristallins. L'amélioration apportée dans ce formalisme comparativement à la méthode APW concerne le fait que les fonctions de base dans les sphères MT sont des combinaisons linéaires des fonctions radiales multipliées par des harmoniques sphériques, $u_l(r)Y_{lm}(r)$, et de leurs dérivées par rapport à l'énergie.

Les fonctions $u_l(r)$ sont définies comme dans la méthode APW et leurs dérivées doit satisfaire la condition suivante :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r u_l(r) = r u_l(r) \quad (\text{III.33})$$

Les fonctions de bases sont données par :

$$\phi_{\vec{K}}^{\vec{k}}(\vec{r}, E) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^2} \sum_{\vec{K}} C_{\vec{K}} e^{i(\vec{k}+\vec{K})\cdot\vec{r}} & r > R_{\alpha} \text{ (i. e. } \vec{r} \in \text{II)} \\ \sum_{lm} [A_{lm}^{\alpha} u_l(r) + B_{lm}^{\alpha} \dot{u}_l(r)] Y_{lm}(r) & r < R_{\alpha} \text{ (i. e. } \vec{r} \in \text{I)} \end{cases} \quad (\text{III.34})$$

Avec B_{lm}^{α} et A_{lm}^{α} sont les coefficients correspondant à la fonction \dot{u}_l . Dans la méthode LAPW on utilise les ondes planes dans la région interstitielle, alors que dans la région des sphères muffin-tin on utilise les ondes planes linéairement augmentées.

III. 5 Le code Wien2K :

Le code Wien2k [12] est une implémentation de la méthode FP-LAPW, est constitué de plusieurs programmes indépendants liés par le C-SHELL SCRIPT. Le rôle des différents programmes est montré sur la figure III.4.

NN : C'est un programme qui donne les distances entre les plus proches voisins et 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.

Le 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.

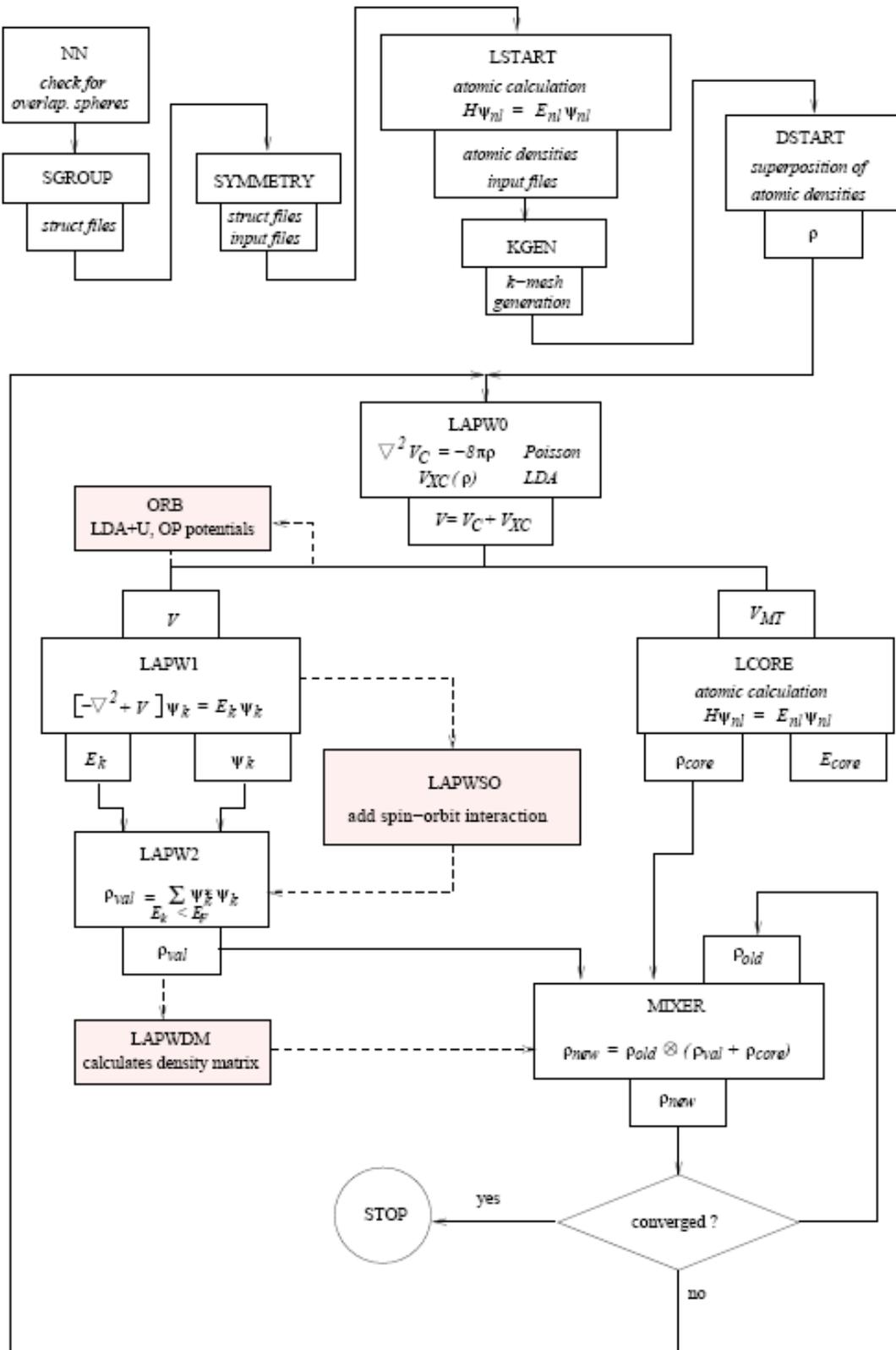


Figure III.4 : Structure du code Wien2k

III. 6 Déroulement du calcul dans WIEN2K :

Avant de passer au calcul des différentes propriétés des matériaux on doit calculer les grandeurs fondamentales telles que la densité électronique, le potentiel, les fonctions propres et les énergies propre.

La première étape consiste à construire le fichier de structure du système, et par conséquent le nombre de vecteurs k permettant d'échantillonner la première zone de Brillouin (**module kgen**). Pour démarrer la première itération, une densité initiale ρ est définie à partir de la somme de densités atomiques (**module dstart**) qui servira ensuite à créer le potentiel de Kohn et Sham du système (**module lapw0**). Un calcul des fonctions d'onde de Kohn et Sham dans la base des (LAPW est réalisé avec le (**module lapw1**). Les densités électroniques des états de valence et l'énergie de Fermi sont alors calculées à partir des vecteurs propres (**module lapw2**). Les énergies et les fonctions d'onde des électrons de cœur sont déterminées de façon indépendante (**module lcore**). Enfin le module (**mixer**) combine les densités (de valence, cœur et semi-cœur) calculées durant une itération avec celles obtenues à l'itération précédente.

III. 7 Conclusion :

Dans ce troisième chapitre nous avons présenté le principe de l'outil théorique avec lequel la partie théorique de ce travail a été effectué. Premièrement nous avons donné une aperçue sur les concepts fondamentaux des calculs ab-initio basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Ensuite nous avons décrit le principe de la méthode des ondes planes augmentée et linéarisées (FP-LAPW) avec une description du code WIEN2K.

Références

- [1] P. Hohenberg, W. Kohn, Physical Review B, 136, 864 (1964).
- [2] W. Kohn, L.J. Sham, Physical Review, 140, A1133 (1965).
- [3] M. Born, J. R. Oppenheimer, Annals of Physics, 87, 457 (1927).
- [4] D. R. Hartree, Proc, Cambridge Philosophical Society, 24, 89-132 (1928).
- [5] V. Fock, Zeitschrift fur Physik, 61,126-148 (1930).
- [6] J. Souhabi, Université Paul Verlaine de Metz, (2010).
- [7] L. J. Sham, W. Kohn, Physical Review, 145, 561(1966).
- [8] J. P. Perdew, Physical Review Letters, 55, 1665 (1985).
- [9] J. P. Perdew, Physica B, 172, 1-6 (1991).
- [10] O. K. Andersen, Physical Review B, 12, 3060-3083 (1975).
- [11] J. C. Slater, Physical Review, 51, 846 (1937).
- [12] P. Blaha, K. Schwarz, G. Madsen, D. Kvasnika, and J. Luitz, WIEN2k, revised edn. (Vienna, Austria, 2014).

CHAPITRE IV :

Résultats et discussions

L'objet de ce chapitre est la détermination de certaines propriétés physiques du matériau semi-conducteur $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ par deux méthodes complémentaires (expérimentale et théorique). Dans la première partie nous présentons les résultats structurales et optiques de composé $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ obtenus expérimentalement, nous nous sommes d'abord intéressés aux effets du traitement thermique sur ces propriétés. Par la suite on étudie les propriétés structurales, optiques et électroniques de ce composé par la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées (FP-LAPW) dans le cadre de la DFT.

*CHAPITRE II.
Techniques de
dépôts et de
caractérisation de
composé CZTS*

CHAPITRE III :
Notion théoriques
et méthode de
calcul

III. 1 Introduction :

Le but de la plupart des approches en physique du solide et de la chimie quantique, est la solution de l'équation de Schrödinger (non relativiste et indépendante du temps). Non seulement dans le cas le plus simple de l'atome d'hydrogène, mais aussi dans le cas des problèmes plus complexes à plusieurs ions et électrons formant un solide. La théorie de la fonctionnelle de la densité (*Density Functional Theory, DFT*) est utilisée comme un outil mathématique pour la résolution des problèmes à plusieurs corps.

III. 2 Théorie de la fonctionnelle de densité :

La Théorie de la fonctionnelle de la densité (*Density Functional Theory, DFT*) a été développée en deux temps, en 1964 et en 1965, par Hohenberg et Kohn [1,2]. La DFT connaît un succès considérable depuis une vingtaine d'années la combinaison de sa facilité d'utilisation, de la rapidité des calculs et de la fiabilité des résultats. En effet, c'est la méthode la plus utilisée pour étudier la structure électronique. Le succès de ces calculs attire à présent l'attention d'expérimentateurs, qui interagissent de plus en plus avec les théoriciens. Cette méthode fournit une méthodologie de mécanique quantique alternative à la méthode Hartée-fock. Elle trouve ses origines dans le modèle développé par Thomas et Fermi à la fin des années 1920. Le principal intérêt de ce formalisme réside dans le fait qu'il permet de modéliser des systèmes relativement étendus (molécules de taille importante, solides), une introduction à ce formalisme débute nécessairement par la présentation de l'équation de Schrödinger exacte ("équation à plusieurs corps") qui sera simplifiée ultérieurement par diverses approximations de manière à ce qu'elle puisse être résolue.

III. 2. 1 Equation de Schrödinger de 1 corps à N électrons :

Dans la mécanique quantique (MQ), l'équation de Schrödinger (Schrödinger, 1926) pour un système contenant une particule unique de masse m est décrite comme suit :

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

E est l'énergie totale de la particule, Ψ sa fonction d'onde et \hat{H} son Hamiltonien qui est donné par :

$$\hat{H} = T + V = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{\text{ext}}(\vec{r}) \quad (\text{III.2})$$

Dans laquelle les termes T et V correspondent respectivement : un terme cinétique et un terme de potentiel associé à une énergie potentielle externe pour une position donnée \vec{r} .

Pour un système de N particules non-interagissantes, l'équation de Schrödinger serait exactement celle donnée dans III.1. Un solide est constitué par une association d'un nombre N de noyaux relativement lourds (de masses M et de charges $+Ze$) et d'un nombre N électrons (de masses $m \approx M/1800$ et de charges $-e$). Le problème général est d'essayer de calculer toutes les propriétés de ces particules (ions + électrons) à partir des lois de la mécanique quantique, à l'aide de l'équation de Schrödinger III.1, l'Hamiltonien H est donné par :

$$\hat{H}_{\text{tot}} = T_e + T_N + V_{e-e} + V_{N-N} + V_{e-N} \quad (\text{III.3})$$

Dans laquelle les termes $T_e, T_N, V_{e-e}, V_{N-N}$ et V_{e-N} correspondent respectivement :

$$T_e = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \Delta_i \quad (\text{L'énergie cinétique des électrons}) \quad (\text{III.4})$$

$$T_N = -\frac{\hbar^2}{2M} \sum_k \Delta_k \quad (\text{L'énergie cinétique des noyaux}) \quad (\text{III.5})$$

$$V_{e-e} = \frac{1}{2} \sum_{i,j \neq i} U_{ij} = \frac{1}{2} \sum_{i,j \neq i} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (\text{Interaction répulsive électron-électron}) \quad (\text{III.6})$$

$$V_{N-N} = \frac{1}{2} \sum_{k,i \neq k} U_{ki} = \frac{1}{2} \sum_{k,i \neq k} \frac{e^2 Z_k Z_i}{4\pi\epsilon_0 |\vec{R}_k - \vec{R}_i|} \quad (\text{Interaction répulsive noyaux-noyaux}) \quad (\text{III.7})$$

$$V_{e-N} = \sum_{ik} U_{ik} = -\sum_{ik} \frac{Z_k e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{R}_k - \vec{r}_i|} \quad (\text{Interaction répulsive noyaux-électron}) \quad (\text{III.8})$$

Lorsque le nombre d'atomes augmente, les difficultés de calculs augmentent de façon exponentielle. Ainsi, lorsqu'on considère un certain nombre d'électrons N , ces fonctions d'ondes dépendent de leurs N coordonnées tridimensionnelles. Par suite, la fonction globale dépend de $3N$ variables. Pour trouver une solution de l'équation de Schrödinger d'un système de particules se trouvant en interaction, il est indispensable de réduire ce système à un système de particules indépendantes. Dans ce cas l'équation de Schrödinger peut être décomposée en un système d'équations, chaque équation ne décrivant que le mouvement d'une seule particule. Pour cela il faut faire des approximations.

III. 2. 2 L'approximation de Born – Oppenheimer (adiabatique) :

Du fait que la masse d'un noyau est 10^3 à 10^5 fois plus grande que celle d'un électron, les noyaux se déplacent donc très lentement par rapport aux électrons. Ce qui nous donne deux échelles de temps différentes pour le mouvement d'une particule dans le système : une échelle de temps courte relative au mouvement de l'électron, et une échelle de temps longue

relative au mouvement du noyau. Selon l'approximation de Born-Oppenheimer [3] on peut négliger le mouvement des noyaux par rapport à ceux des électrons et on ne prend en compte que ceux des électrons dans le réseau rigide périodique des potentiels nucléaires. On néglige ainsi l'énergie cinétique des noyaux et l'énergie potentielle noyaux-noyaux devient une constante qu'on peut choisir comme la nouvelle origine des énergies, avec comme seuls termes ceux de l'énergie cinétique électronique T_e et de l'interaction (e-e) V_{e-e} et de l'interaction externe (e-N) V_{e-N} (V_{ext}) et l'équation (III.3) devient :

$$\hat{H}_T = T_e + V_{e-e} + V_{e-N} \quad (III.9)$$

Le potentiel V_{ext} représentant le potentiel externe engendré par les N noyaux du système et affectant chacun de ses électrons. L'équation (III.9) est le plus souvent développée sous sa forme la plus usuelle :

$$\hat{H} = \sum_i \left\{ -\frac{\Delta_i}{2} + V_{ext}(\vec{r}_i) \right\} + V_{e-e} \quad (III.10)$$

L'équation de Schrödinger s'écrit :

$$\hat{H}_e \Psi = E_e \Psi \quad (III.11)$$

La nouvelle équation (III.11) obtenue représente un problème à N corps dont la résolution rigoureuse ne peut pas être obtenue analytiquement sauf dans les cas très simples, pour le faire dans le cas le plus général, il faut introduire une autre approximation dite de Hartree-Fock.

III. 2. 3 L'approximation de Hartree-Fock :

En 1928, Hartree [4] propose une approximation qui consiste à remplacer l'interaction de chaque électron de l'atome avec tous les autres par l'interaction avec un champ moyen créé par les noyaux et la totalité des autres électrons [4]. Donc cette approximation ramène le problème à N corps en interaction à celui d'un problème d'électrons indépendants. L'hamiltonien peut alors être écrit comme suit :

$$\hat{H}_i = \sum_i H_i \quad (III.12)$$

$$\hat{H}_i = \frac{-\hbar^2}{2m} \Delta_i + U_i(r_i) + V_i(r_i) \quad (III.13)$$

Tel que :

$U_i(r_i)$ est l'énergie potentielle de l'électron (i) dans le champ de tous les noyaux.

$V_i(r_i)$ est le champ effectif de Hartree.

$$V_i(r_i) = \frac{1}{2} \sum_j \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0|r_i-r_j|} \quad (\text{III.14})$$

Le champ de Hartree permet de ramener l'équation multiple à un système d'équations d'un seul électron. Mais comme l'électron est un fermion donc la fonction d'onde totale doit être antisymétrique par rapport à l'échange de deux particules quelconques qui est négligé par Hartree. En 1930, Fock [5] a proposé d'appliquer le principe d'exclusion de Pauli pour corriger ce défaut. La fonction d'onde totale est donc remplacée par un déterminant de Slater. Les deux méthodes sont plus utilisées en chimie quantique, mais dans le cas des systèmes étendus comme le solide reste difficile.

III. 2. 4 L'approximation de Hohenberg-Kohn (1964) :

Nous savons que le formalisme de base de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est basé sur les théorèmes fondamentaux exacts de Hohenberg et Kohn en 1964 [1]. Cette approche s'applique pour tout système à plusieurs particules en interaction évoluant dans un potentiel externe. Avec cette approximation, les électrons perdent leur identité comme étant des particules ayant des propriétés classiques, et l'on passe à une vision probabiliste. Tout se passe comme dans la transition classique d'une description microscopique du système à une autre macroscopique [6]. Elle repose sur deux théorèmes.

1. Théorème 1 :

La densité électronique $\rho(r)$ est la seule fonction nécessaire pour obtenir toutes les propriétés électroniques d'un système quelconque. Donc L'énergie totale du système à l'état fondamental est une fonctionnelle unique universelle de la densité électronique pour un potentiel externe $V_{\text{ext}}(r)$ [1].

$$E = E_{V_{\text{ext}}}[\rho(\vec{r})] = F_{\text{HK}}[\rho] + \int \rho(\vec{r}) V_{\text{ext}}(\vec{r}) d\vec{r} \quad (\text{III.15})$$

Avec

$$F_{\text{HK}}[\rho] = T[\rho] + V[\rho] \quad (\text{III.16})$$

Où :

$F_{\text{HK}}[\rho]$ la fonctionnelle de Hohenberg et Kohn.

$T[\rho]$ L'énergie cinétique.

$V[\rho]$ L'interaction électron-électron.

Le but du deuxième théorème de Hohenberg et Kohn est pour savoir si une densité quelconque est celle de l'état fondamental

2. Théorème 2 :

Ce théorème montre que pour un potentiel V_{ext} et un nombre d'électrons N donnée l'énergie totale du système atteint sa valeur minimale lorsque la densité $\rho(\vec{r})$ correspond à la densité exacte de l'état fondamental $\rho_{\text{fond}}(\vec{r})$ [1].

$$\left. \frac{\delta E[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} \right|_{\rho_0(\vec{r})} = 0 \quad (\text{III.17})$$

L'équation fondamentale du formalisme DFT selon les deux théorèmes de Hohenberg et Kohn s'écrit sous la forme suivante :

$$\mu = \frac{\delta E[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} = V_{\text{ext}}(\vec{r}) + \frac{\delta F_{\text{HK}}[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} \quad (\text{III.18})$$

Avec μ représente le potentiel chimique électronique du système.

Pour bien connaitre comment réécrire une formulation analytique exacte de la fonctionnelle $F_{\text{HK}}[\rho]$ pour un système à N électrons interagissant, il est nécessaire de recourir à des approximations qui correspondent aux équations de Kohn-Sham [2].

III. 2. 5 L'approximation de Kohn-Sham (1965) :

Le problème maintenant sera de trouver l'expression de $F_{\text{HK}}[\rho]$. Walter Kohn et Lu Sham [2] proposent en 1965 une approche pratique permettant d'utiliser la théorie de la fonctionnelle de la densité. L'approche de Kohn-Sham réalise en effet une correspondance exacte entre la densité électronique et l'énergie de l'état fondamental d'un système constitué de fermions non interactifs (système hypothétique S) placés dans un potentiel effectif et le système réel a plusieurs électrons en interaction soumis au potentiel réel. Ainsi, la densité électronique et l'énergie du système réel sont conservées dans ce système fictif voire la figure III.1

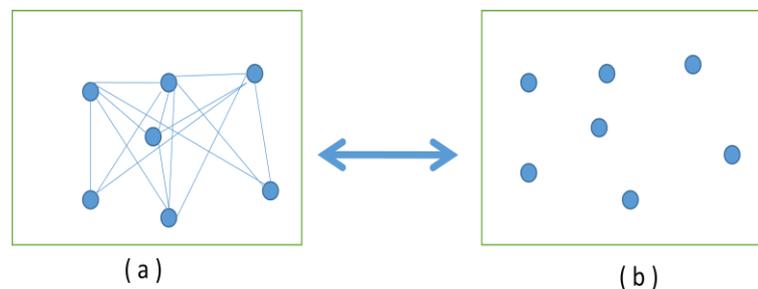


Figure III.1: (a) Système réel constitué de plusieurs électrons en interaction, (b) système fictif de fermions indépendants de même énergie et de même densité électronique que le système réel.

Avec la prise en compte de ce concept du système hypothétique (S) de Kohn-Sham, la fonctionnelle de Hohenberg-Kohn est réécrite sous la forme :

$$\begin{aligned}
 F[\rho] &= T_{\text{elec}}[\rho] + U_{\text{elec-elec}}[\rho] = T_{\text{elec}}[\rho] + U_{\text{elec-elec}}[\rho] + \{T_s[\rho] - T_s[\rho]\} & \text{(III.19)} \\
 &= T_s[\rho] + U_{\text{elec-elec}}[\rho] + \underbrace{T_{\text{elec}}[\rho] + T_s[\rho]} \\
 &= T_s[\rho] + U_{\text{elec-elec}}[\rho] + E_c[\rho] + \{U_H[\rho] - U_H[\rho]\} \\
 &= T_s[\rho] + U_H[\rho] + E_c[\rho] + \underbrace{U_{\text{elec-elec}}[\rho] - U_H[\rho]} \\
 &= T_s[\rho] + U_H[\rho] + \underbrace{E_c[\rho]} + \underbrace{E_X[\rho]} \\
 &= T_s[\rho] + U_H[\rho] + E_{XC}[\rho]
 \end{aligned}$$

$E_{xc}[\rho]$ décrivant le terme d'échange-corrélation

L'énergie totale est développée comme celle d'un gaz d'électrons sans-interaction (S) et soumis à l'action des potentiels externes (des noyaux) et d'échange-corrélation :

$$E[\rho] = T_s[\rho] + V_H[\rho] + V_{\text{ext}}[\rho] + E_{XC}[\rho] \quad \text{(III.20)}$$

La fonctionnelle de l'énergie correspondant à ce système (S) d'électrons sans interaction, et en déplacement dans le potentiel de Kohn-Sham, est égale à celle du système réel (avec interaction) et est exprimée comme suit :

$$E[\rho] = T_s[\rho] + \int v_{KH}(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r} \quad \text{(III.21)}$$

$$= T_s[\rho] + V_{KS}[\rho] \quad \text{(III.22)}$$

L'expression du potentiel effectif de Kohn-Sham est issue d'une minimisation, d'une part, de l'énergie totale de l'équation III.20, et d'autre part, de celle du système hypothétique (S) l'équation III.22

$$V_{KS}(\vec{r}) \equiv V_{KS}[\rho] = V_H(\vec{r}) + V_{\text{ext}}[\rho] + V_{XC}[\rho] \quad \text{(III.23)}$$

L'équation de Schrödinger à résoudre dans le cadre de cette approche de Kohn-Sham est de la forme

$$\left(\frac{-\hbar^2\nabla^2}{2m} + V_{KS}\right)\varphi_j(\vec{r}) = \varepsilon_j\varphi_j(\vec{r}) \quad \text{(III.24)}$$

Les vecteurs propres de Kohn-Sham sont liés à la densité par

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{j=1}^N |\varphi_j(\vec{r})|^2 \quad \text{(III.25)}$$

Les deux équations de Kohn-Sham doivent être résolues de façon auto-cohérente (self consistent) en débutant à partir d'une certaine densité initiale. La figure III.2 ci-dessous décrit de façon synthétique le schéma itératif permettant la résolution des équations de Kohn-Sham.

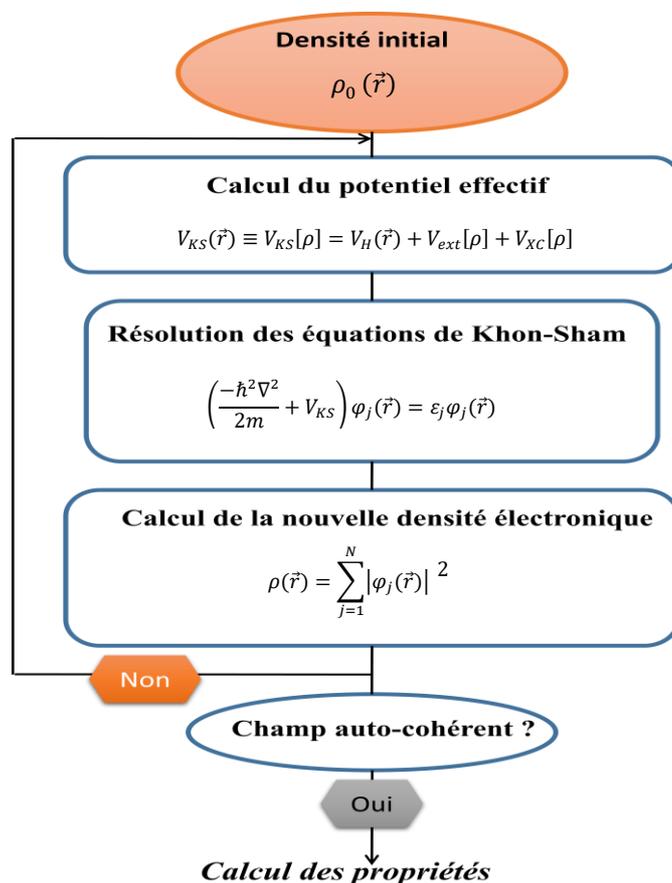


Figure III.2 Schéma décrivant le processus itératif pour la résolution des équations de Kohn-Sham.

III. 3 Les fonctionnelles de la DFT :

Différents types d'approximation de la fonctionnelle d'échange-corrélation E_{XC} ont été développés dans la littérature, parmi ceux-ci on cite :

III. 3. 1 L'approximation de la densité locale (LDA) :

L'approximation de la densité locale (LDA) [7] est utilisée comme un premier niveau d'approche pour le calcul des potentiels d'échange corrélation et des contributions

énergétiques correspondantes. Cette approximation traite un système inhomogène comme étant localement homogène, avec une énergie d'échange et de corrélation connue exactement.

$$E_{XC}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{XC}^{hom}[\rho(\vec{r})] d\vec{r}^3 \quad (III.26)$$

Tel que ε_{XC}^{hom} qui est l'énergie d'échange et de corrélation par particule d'un gaz électronique uniforme de densité ρ et V_{XC}^{LDA} présente le potentiel d'échange et de corrélation sous la forme :

$$V_{XC}^{LDA}(\vec{r}) = \frac{\partial E_{XC}^{LDA}}{\partial \rho(\vec{r})} = \varepsilon_{XC}^{hom}[\rho(\vec{r})] + \rho(\vec{r}) \frac{\partial \varepsilon_{XC}^{hom}[\rho(\vec{r})]}{\partial \rho(\vec{r})} \quad (III.27)$$

III. 3. 2 L'Approximation du Gradient Généralisé (GGA) :

L'approximation de gradient généralisé (GGA) (*generalized gradient approximation*) [8-9] appelée aussi méthode non locale ou l'énergie E_{xc} (d'échange et de corrélation) est en fonction de la densité d'électron et de son gradient. L'utilisation de cette fonctionnelle permet en effet d'accroître de façon significative la précision des calculs en comparaison avec la description fournie par la LDA.

$$E_{XC}^{GGA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{XC}^{hom}[\rho(\vec{r}), \nabla \rho(\vec{r})] d\vec{r}^3 \quad (III.28)$$

III. 3. 3 L'Approximation (MBJ) :

Dans cette partie, nous présentons une simple modification du potentiel d'échange original de BJ qui produit des écarts de bande avec une précision comparable aux approches de commande magnitude plus chère.

$$v_{x,\sigma}^{MBJ}(r) = cv_{x,\sigma}^{BR}(r) + (3c - 2) \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{5}{12} \sqrt{\frac{2t_{\sigma}(r)}{p_{\sigma}(r)}}} \quad (III.29)$$

Où :

$$p_{\sigma} = \sum_{i=1}^{N_{\sigma}} |\psi_{i,\sigma}|^2 \quad (\text{est la densité électronique}) \quad (III.30)$$

$$t_{\sigma} = \left(\frac{1}{2}\right) \sum_{i=1}^{N_{\sigma}} \nabla \psi_{i,\sigma}^* \cdot \nabla \psi_{i,\sigma} \quad (\text{est la densité d'énergie cinétique}) \quad (III.31)$$

$$v_{x,\sigma}^{BR}(r) = - \frac{1}{b_{\sigma}(r)} \left(1 - e^{-x_{\sigma}(r)} - \frac{1}{2} x_{\sigma}(r) e^{-x_{\sigma}(r)}\right) \quad (\text{est le potentiel de Becke-Roussel}) \quad (III.32)$$

III. 4 La méthode des ondes planes augmentées et linéarisées (LAPW) :

La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW : linearised augmented plane wave), développée par Andersen [10], est fondamentalement, une modification de la méthode des ondes planes augmentées la APW (APW : Augmented Plane Wave) qui est proposée par Slater en 1937 [11] pour résoudre l'équation de Schrödinger. Cette dernière correspond à l'équation de Kohn et Sham basée sur la DFT. Dans le schéma de l'APW, la cellule primitive est divisée en deux types de régions.

1. Des sphères appelées « Muffin-tin » qui ne se chevauchent pas et qui sont centrées sur chaque atome α de rayon R_α .
2. Une région interstitielle délimitant l'espace résiduel non occupé par les sphères.

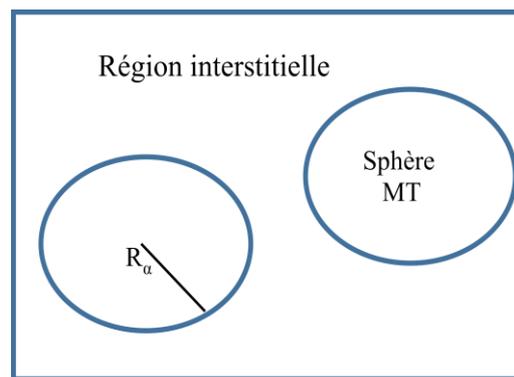


Figure III.3: Partition de l'espace selon la méthode APW

La méthode LAPW fournit une base plus flexible et plus précise pour le calcul de structure de bandes des réseaux cristallins. L'amélioration apportée dans ce formalisme comparativement à la méthode APW concerne le fait que les fonctions de base dans les sphères MT sont des combinaisons linéaires des fonctions radiales multipliées par des harmoniques sphériques, $u_l(r)Y_{lm}(r)$, et de leurs dérivées par rapport à l'énergie.

Les fonctions $u_l(r)$ sont définies comme dans la méthode APW et leurs dérivées doit satisfaire la condition suivante :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r u_l(r) = r u_l(r) \quad (\text{III.33})$$

Les fonctions de bases sont données par :

$$\phi_{\vec{K}}^{\vec{k}}(\vec{r}, E) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^2} \sum_{\vec{K}} C_{\vec{K}} e^{i(\vec{k}+\vec{K})\cdot\vec{r}} & r > R_{\alpha} \text{ (i. e. } \vec{r} \in \text{II)} \\ \sum_{lm} [A_{lm}^{\alpha} u_l(r) + B_{lm}^{\alpha} \dot{u}_l(r)] Y_{lm}(r) & r < R_{\alpha} \text{ (i. e. } \vec{r} \in \text{I)} \end{cases} \quad (\text{III.34})$$

Avec B_{lm}^{α} et A_{lm}^{α} sont les coefficients correspondant à la fonction \dot{u}_l . Dans la méthode LAPW on utilise les ondes planes dans la région interstitielle, alors que dans la région des sphères muffin-tin on utilise les ondes planes linéairement augmentées.

III. 5 Le code Wien2K :

Le code Wien2k [12] est une implémentation de la méthode FP-LAPW, est constitué de plusieurs programmes indépendants liés par le C-SHELL SCRIPT. Le rôle des différents programmes est montré sur la figure III.4.

NN : C'est un programme qui donne les distances entre les plus proches voisins et 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.

Le 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.

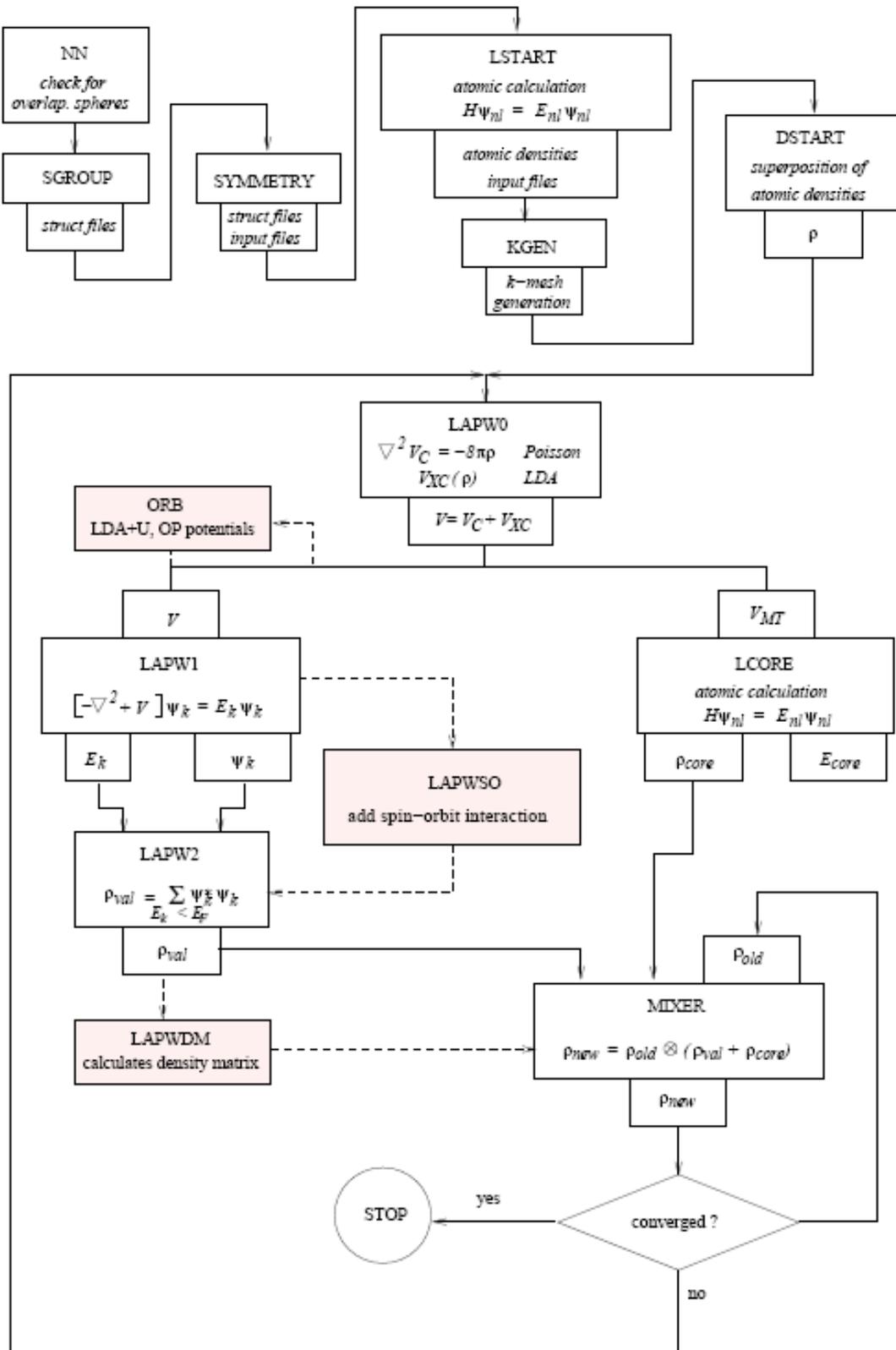


Figure III.4 : Structure du code Wien2k

III. 6 Déroulement du calcul dans WIEN2K :

Avant de passer au calcul des différentes propriétés des matériaux on doit calculer les grandeurs fondamentales telles que la densité électronique, le potentiel, les fonctions propres et les énergies propre.

La première étape consiste à construire le fichier de structure du système, et par conséquent le nombre de vecteurs k permettant d'échantillonner la première zone de Brillouin (**module kgen**). Pour démarrer la première itération, une densité initiale ρ est définie à partir de la somme de densités atomiques (**module dstart**) qui servira ensuite à créer le potentiel de Kohn et Sham du système (**module lapw0**). Un calcul des fonctions d'onde de Kohn et Sham dans la base des (LAPW est réalisé avec le (**module lapw1**). Les densités électroniques des états de valence et l'énergie de Fermi sont alors calculées à partir des vecteurs propres (**module lapw2**). Les énergies et les fonctions d'onde des électrons de cœur sont déterminées de façon indépendante (**module lcore**). Enfin le module (**mixer**) combine les densités (de valence, cœur et semi-cœur) calculées durant une itération avec celles obtenues à l'itération précédente.

III. 7 Conclusion :

Dans ce troisième chapitre nous avons présenté le principe de l'outil théorique avec lequel la partie théorique de ce travail a été effectué. Premièrement nous avons donné une aperçue sur les concepts fondamentaux des calculs ab-initio basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Ensuite nous avons décrit le principe de la méthode des ondes planes augmentée et linéarisées (FP-LAPW) avec une description du code WIEN2K.

Références

- [1] P. Hohenberg, W. Kohn, Physical Review B, 136, 864 (1964).
- [2] W. Kohn, L.J. Sham, Physical Review, 140, A1133 (1965).
- [3] M. Born, J. R. Oppenheimer, Annals of Physics, 87, 457 (1927).
- [4] D. R. Hartree, Proc, Cambridge Philosophical Society, 24, 89-132 (1928).
- [5] V. Fock, Zeitschrift fur Physik, 61,126-148 (1930).
- [6] J. Souhabi, Université Paul Verlaine de Metz, (2010).
- [7] L. J. Sham, W. Kohn, Physical Review, 145, 561(1966).
- [8] J. P. Perdew, Physical Review Letters, 55, 1665 (1985).
- [9] J. P. Perdew, Physica B, 172, 1-6 (1991).
- [10] O. K. Andersen, Physical Review B, 12, 3060-3083 (1975).
- [11] J. C. Slater, Physical Review, 51, 846 (1937).
- [12] P. Blaha, K. Schwarz, G. Madsen, D. Kvasnika, and J. Luitz, WIEN2k, revised edn. (Vienna, Austria, 2014).

CHAPITRE IV :

Résultats et discussions

L'objet de ce chapitre est la détermination de certaines propriétés physiques du matériau semi-conducteur $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ par deux méthodes complémentaires (expérimentale et théorique). Dans la première partie nous présentons les résultats structurales et optiques de composé $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ obtenus expérimentalement, nous nous sommes d'abord intéressés aux effets du traitement thermique sur ces propriétés. Par la suite on étudie les propriétés structurales, optiques et électroniques de ce composé par la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées (FP-LAPW) dans le cadre de la DFT.

Partie I :

Étude

expérimentale

IV. 1. Propriétés structurales de CZTS :

IV. 1. 1. CZTS en poudre :

La figure IV.1, représente les spectres de diffraction des rayons-X enregistrés pour des poudres de $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, Cu_2SnS_3 et ZnS obtenues par broyage mécanique à haut énergie pendant 3 h et comparées avec ceux des datas de la fiche JCPDS de CZTS (00-026-0575). On voit clairement que les matériaux mentionnés ont presque les mêmes spectres. L'allure de ces spectres sont presque similaire à celle simulées par A. Khare [1]. Le CZTS se cristallise dans une structure cristalline tétragonale avec $c \approx 2a$, cette structure est décrite comme un empilement de deux structures zinc blende dans lequel la moitié des sites tétraédriques sont occupés par des atomes du soufre (S), et les autres sites sont occupés de manière ordonnée par des atomes de Cu, Zn et Sn. La structure du composé Cu_2SnS_3 (CTS) et celle du sulfure de zinc (ZnS) se déduisent, lorsque la moitié des sites tétraédriques sont occupés par des atomes de Cu et Sn, et Zn respectivement. Alors les similitudes entre les trois diagrammes DRX ne sont pas seulement dues aux similitudes entre les trois structures mais également à la proximité du Zn et du Cu dans le tableau périodique, de masses atomiques 65.4 et 63.6 respectivement. Nous remarquons, la présence des pics de diffraction situés aux angles 28.58° , 47.43° et 56.17° , ces pics sont assignés respectivement aux plans (112), (220) et (312) (relatif à la fiche standards JCPDS (00-026-0575)) correspondant à la phase Kesterite. On note aussi la présence d'une phase secondaire SnS situé à l'angle 27° .

IV. 1. 2. CZTS en couches minces :

Sur la figure IV.2 nous avons illustré le spectre de diffraction de rayons X d'une couche mince de $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ préparée par évaporation thermique déposée à l'ambiante sur un substrat en verre. Cette figure présente un large pic situé à l'angle $2\theta = 28^\circ$ confirme la présence de la raie (112) typique de la structure tétragonale indiquant le début de formation du composé quaternaire désirée $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$. L'augmentation de l'intensité aux environs de 10° est attribuée au substrat caractérisé par une structure désordonnée (amorphe).

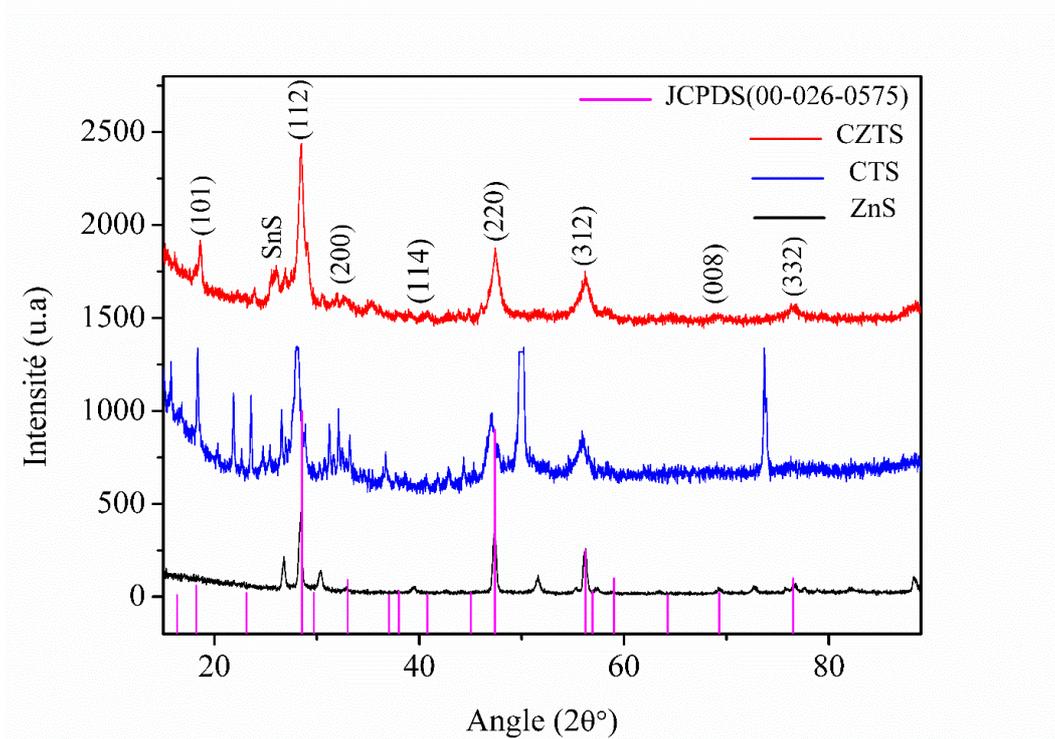


Figure IV.1 : Spectres de diffraction des rayons X des poudres de CZTS, CTS et ZnS

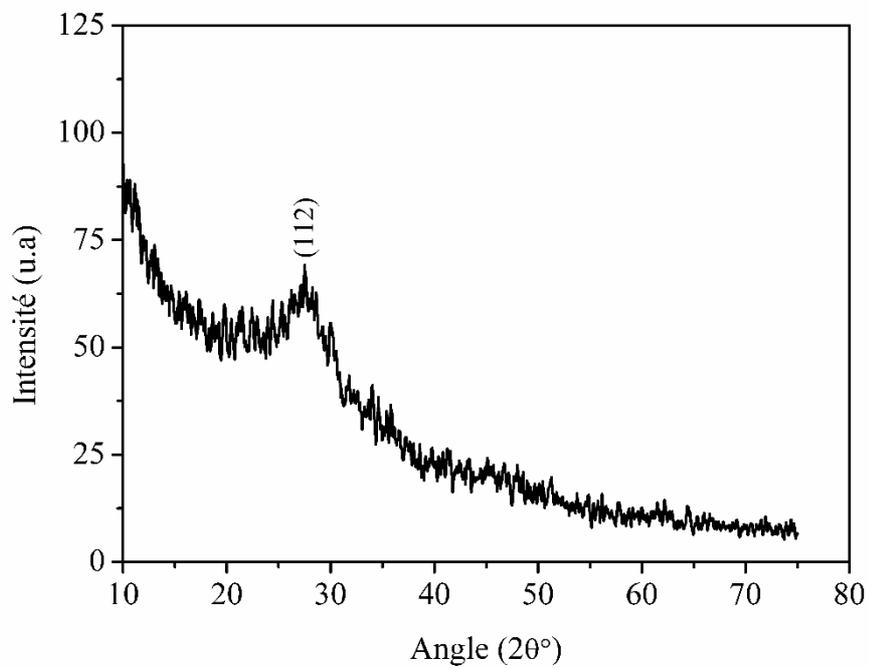


Figure IV.2 : Spectre de diffraction de rayons X du film de CZTS à l'état de dépôt

La couche de CZTS a subi un recuit à 450°C sous atmosphère d'argon pendant 15 mn. Après ce recuit la couche est mieux cristallisée comme le montre la figure IV.3. Les principaux plans (112), (220), (312) de la structure kesterite-CZTS sont nettement observés avec des intensités plus élevées. Par ailleurs, on note l'absence de phases secondaire. D'autre part nous notons l'apparition d'un nouveau pic de CZTS d'orientation (105) situé à 45°.

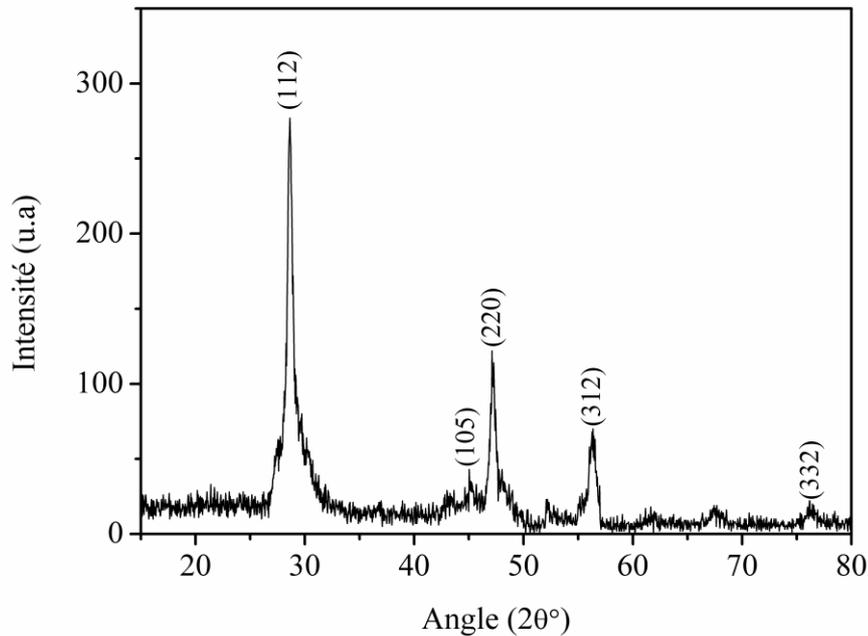


Figure IV.3 : Spectre de diffraction de rayon X d'une couche mince de CZTS recuite à 450°

Les paramètres de maille (a et c) et le rapport de distorsion c/a sont calculés, pour la poudre et la couche mince de CZTS, par l'équation (II.4) et rassemblées dans le tableau IV.1.

paramètres de maille			
	Poudre	Couche mince	
	Nos résultats	Nos résultats	Référence [2]
a(Å)	5.40	5.42	5.42
c(Å)	10.92	10.88	10.85
c/a	2.02	2.00	2.00

Tableau IV.1 : Paramètres de maille de nos échantillons CZTS en poudres et en couches mince.

Ces valeurs sont en bon accord avec celle rapportées dans la littérature [2].

La morphologie de la surface de nos couches de $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ est présentée sur la figure IV.4. On observe une structure homogène et compacte avec des grains de taille situés entre (50-100 nm).

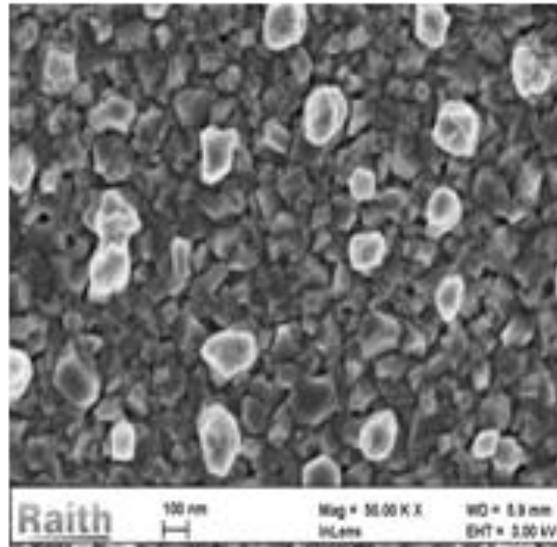


Figure IV.4 : Morphologie d'une couche mince du CZTS

Nous avons également estimé la taille des cristallites de la poudre et de la couche mince de CZTS à l'aide des équations de Sherrer (II.5) et Williamson-Hall (II.6) à partir des spectres de diffraction. Les calculs sont effectués à partir des pics les plus intenses. Par ailleurs, les valeurs de la contrainte ε du CZTS préparée (poudre et couche mince) calculées par la méthode de Williamson-Hall (II.6) sont données dans le tableau IV.2. Les deux figures IV.5 et IV.6 représentent le diagramme de Williamson-Hall, on remarque que les courbes sont des droites de pente non nulle. La taille des cristallites calculée par la méthode de Williamson-Hall est relativement plus grande que celle déterminée par la méthode de Sherrer, cette différence est attribuée aux erreurs de calculs et aux effets de contrainte ε . On note également que la taille des cristallites du film mince est plus grande que celle de la poudre préparée. En effet, la température de dépôt du film mince pendant sa croissance joue un rôle déterminant dans ce type de phénomène.

<i>Taille des cristallites</i>						
Scherrer			Williamson-Hall			
Poudre	Couche mince		Poudre	Couche mince		
D (nm)			D (nm)	$\epsilon.10^{-3}$	D (nm)	$\epsilon.10^{-3}$
10.08	15.32		15.35	5.60	21.78	4.36

Tableau IV.2 : Taille des cristallites de la poudre et de la couche mince de CZTS

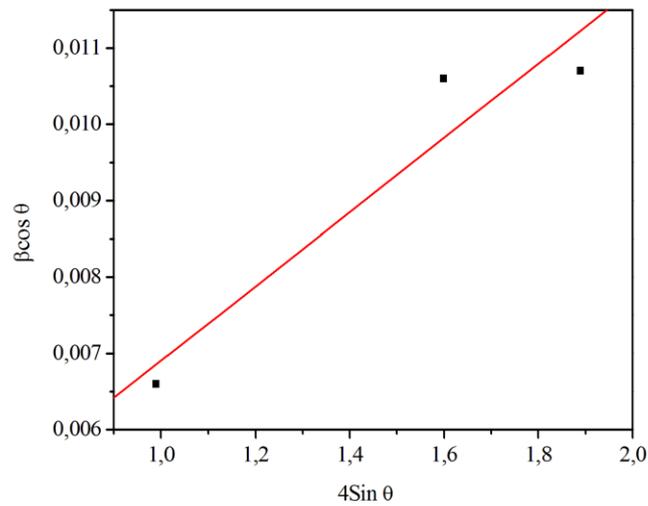


Figure IV.5 Digramme de Williamson-hall pour CZTS en couche mince

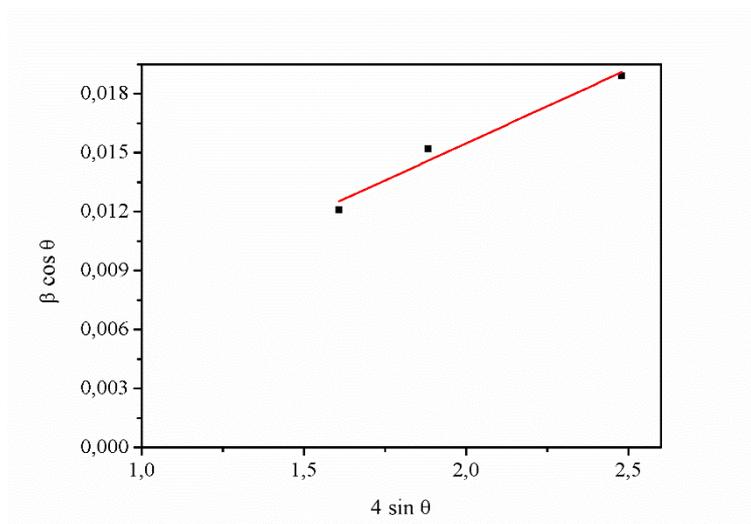


Figure IV.6 Digramme de Williamson-hall pour CZTS en poudre

IV. 2. Propriétés optiques :

Les propriétés optiques des films CZTS ont été caractérisées à l'aide d'un spectrophotomètre de type Shimadzu à double faisceaux piloté par un ordinateur, travaillant dans la gamme de 300 à 3000 nm. Les couches CZTS sont généralement utilisées comme couches absorbantes dans les cellules solaires. La transmission et la réflexion sont des propriétés importantes, et sont également exploitées pour calculer le gap optique et le coefficient d'absorption comme il a été détaillé auparavant dans le chapitre II.

IV. 2. 1 Transmission/réflexion :

La figure IV.7 illustre le spectre de transmission et de la réflexion en fonction de la longueur d'onde des couches de CZTS élaborées par évaporation thermique à l'état de dépôt. D'après ce spectre on distingue trois zones selon la longueur d'onde. De 700 à 2400 nm, le spectre montre une région avec des franges d'interférence (domaine de forte transparence). Entre 500 et 600 nm, le spectre présente une région avec un amortissement progressif des franges et une forte décroissance de transmission. La dernière région est comprise entre 300 et 500 nm caractérisé par une forte absorption.

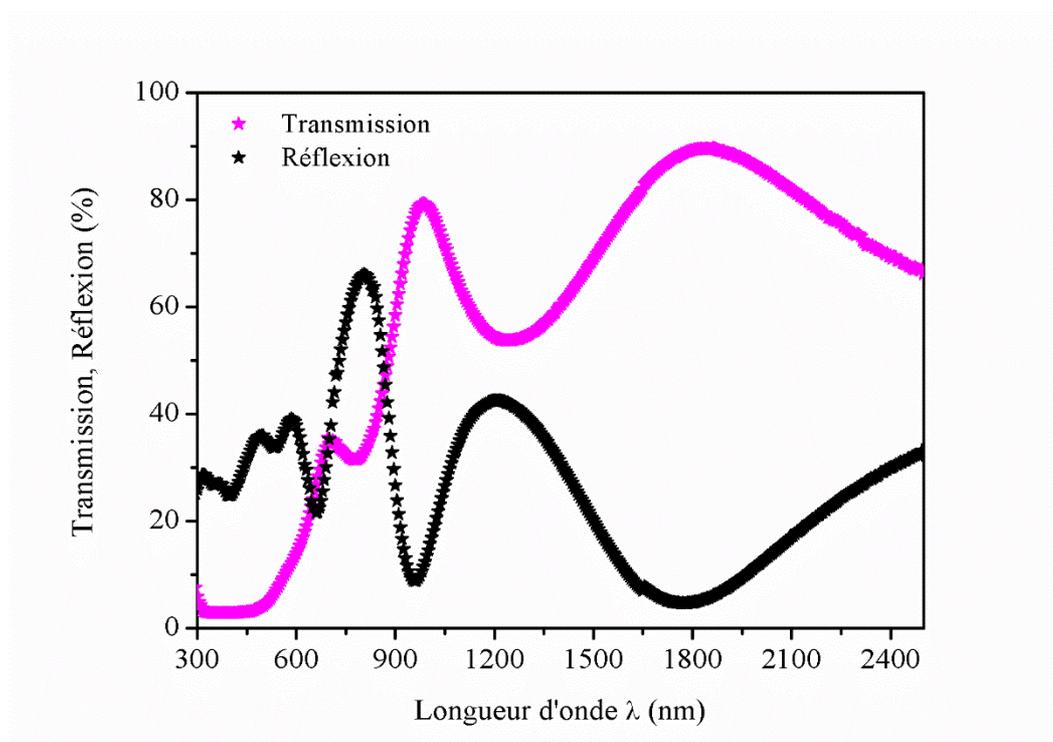


Figure IV.7 : Spectre de transmission et de réflexion relatif à une couche de CZTS déposée à l'ambiante.

Par contre, la figure IV.8 illustre le spectre de transmission et de réflexion d'une couche de $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ recuite à 450°C ou on observe :

- Une zone de faible longueur d'onde (domaine visible $\lambda < 800\text{ nm}$) caractérisée par une forte absorption et par conséquent une faible transmission du rayonnement lumineux par la couche. Cette zone correspond à l'absorption fondamentale. Il est aussi possible de déduire à partir de cette région la nature du film semi-conducteur CZTS et le type de son gap, s'il est direct ou indirect. La présence d'une pente unique et abrupte dans les courbes $(\alpha h\nu)^2 = f(h\nu)$ suggère que les films CZTS obtenus par l'évaporation thermique sont des semi-conducteurs à gap direct.
- Dans la gamme de longueur d'onde située entre 800 et 2500 nm (domaine de forte transparence) la transmission augmente brusquement et tend vers des valeurs situées entre 10 et 40% . Ce spectre montre une région avec des franges d'interférence indiquant l'homogénéité des couches.

D'après les deux spectres avant et après recuit on observe un décalage du front d'absorption de 500 à 800 nm après recuit à 450°C . ce décalage provoque une amélioration des propriétés optiques tel que le gap optique qu'en verra par la suite.

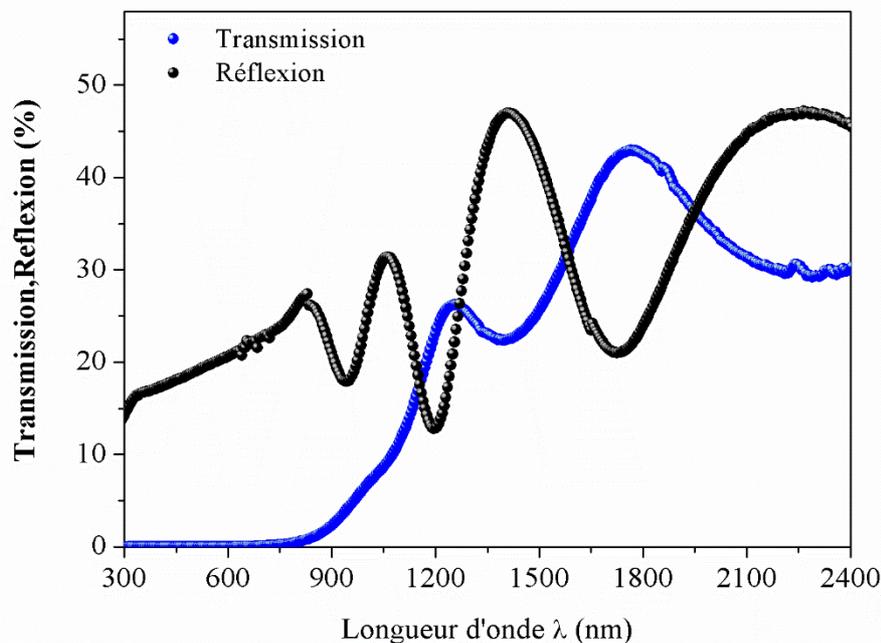


Figure IV.8 : Spectres de transmission optique de couche de CZTS recuite à 450°C .

IV. 2. 2 Coefficient d'absorption :

Nous avons calculé le coefficient d'absorption α en fonction de la transmission et de la réflexion optique (l'équation II.9). La figure IV.9 représente la variation de ce paramètre optique (α) en fonction de l'énergie des photons incidents ($h\nu$) relative à une couche mince du $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ avant et après recuit à 450°C . D'après cette figure, on observe que le coefficient d'absorption de notre film après recuit est plus grand que celui obtenu à l'état de dépôt, et les deux valeurs sont supérieures à 10^4 cm^{-1} caractéristique bénéfique des matériaux absorbants pour les applications photovoltaïques.

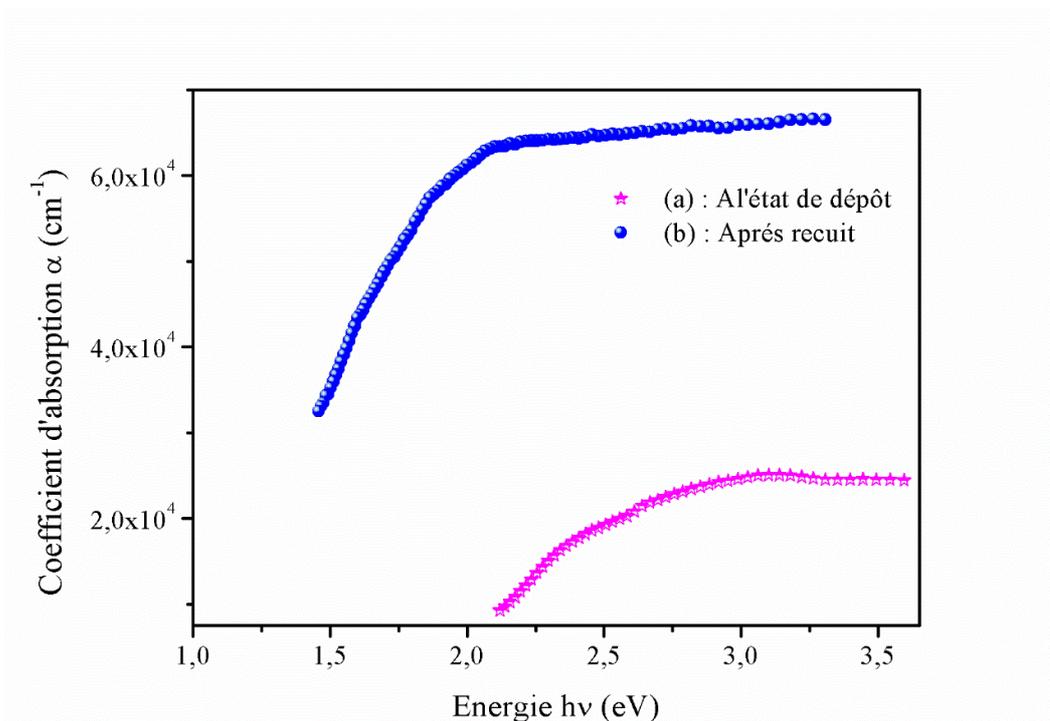


Figure IV.9 : Variation de coefficient d'absorption α d'une couche mince de CZTS :

(a) : A l'état de dépôt

(b) : Après recuit à 450°C

IV. 2. 3 Gap optique :

L'énergie de gap est déterminée à partir de l'extrapolation de la partie linéaire de la courbe représentant la fonction $(\alpha h\nu)^2 = f(h\nu)$ et de son intersection avec l'axe des énergies de photons. Dans la figure IV.10 nous avons rapporté la variation du $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie incidente ($h\nu$) du composé $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ pour les deux cas :(a) à l'état de dépôt et (b) après recuit. Les valeurs obtenues sont égales à 2.06 et 1.46 eV respectivement. La valeur du gap obtenu après le recuit est en bon accord avec les valeurs rapportées des couches de CZTS

préparées par des différentes méthodes. En effet, Y. Shimamune et al [3] et Y. B. Kishore et al [2] ont obtenus des gaps de 1.4 eV et 1.45 eV relatives à des couches de CZTS respectivement préparées par Co- évaporation, et par Spray. Ce gap ($E_g = 1.46$ eV) proche de la valeur optimale pour les applications photovoltaïques, confirme la stœchiométrie proche à l'idéale des films minces réalisés. Ce résultat est en accord avec le résultat obtenu par DRX attestant l'absence de différentes phases secondaires dans nos films minces.

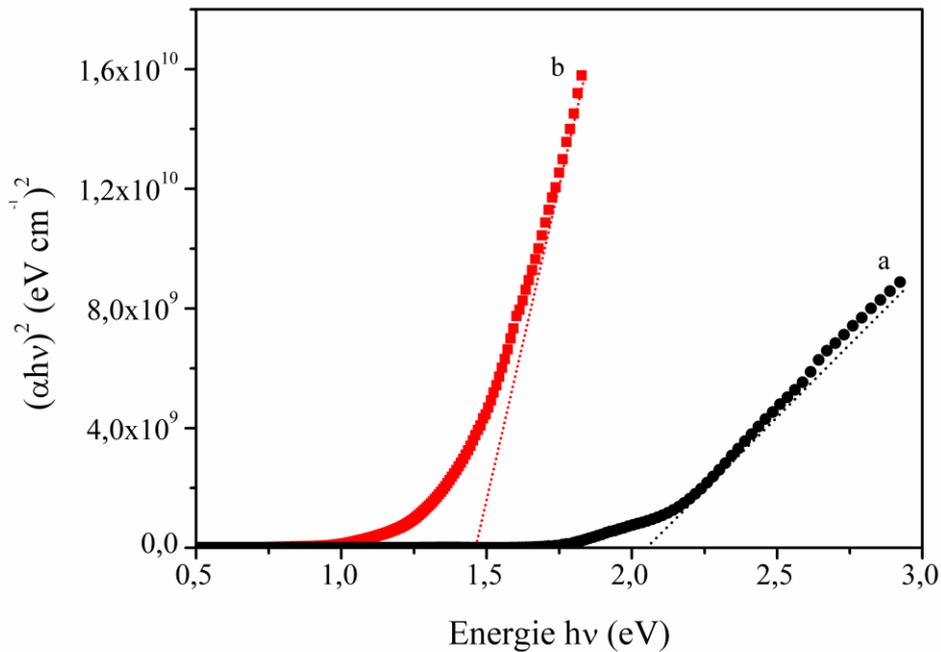


Figure IV.10 : Bande interdite (E_g) d'une couche mince de CZTS

a : A l'état de dépôt

b : Après recuit

IV. 2. 4 Constantes optiques du composé CZTS

Il existe d'autres grandeurs importantes dans la description des propriétés optique à savoir l'indice de réfraction n et le coefficient d'extinction K qui sont définis par l'indice de réfraction complexe [4] :

$$n^*(\omega) = n(\omega) + iK(\omega) \quad (IV.1)$$

Le coefficient d'extinction K est la mesure de la fraction de lumière perdue due à la diffusion et l'absorption par unité de distance du milieu participant. Il est relié au coefficient d'absorption optique par la relation [5] :

$$K = \frac{\alpha\lambda}{4\pi} \quad (IV.2)$$

La figure (IV.11) représente la distribution spectrale du coefficient d'extinction K en fonction de la longueur d'onde : (b) à l'état de dépôt et (a) après recuit à 450 °C. Pour des longueurs d'onde élevées, une faible valeur de K est signalée (tend vers 0) ou le coefficient d'absorption est réduit ; indiquant la haute transparence de la couche dans la zone d'interférence. Par contre au bord du front d'absorption, on observe une augmentation de la valeur de K due à l'augmentation de l'absorption dans cette zone.

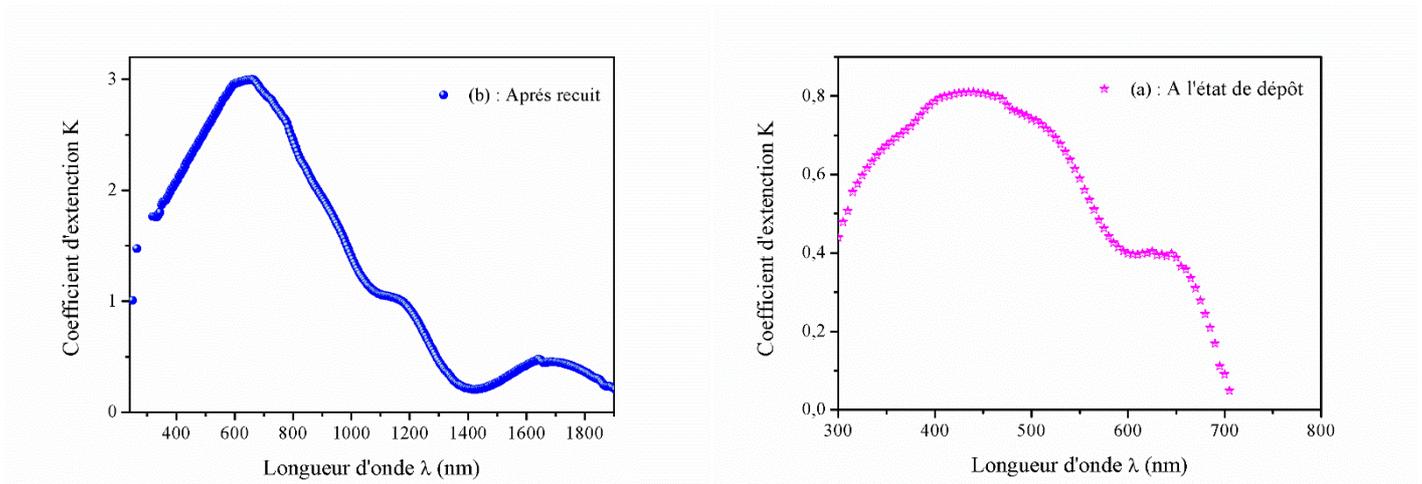


Figure IV.11 : Evolution du coefficient d'extinction K avec la longueur d'onde :

(a) : A l'état de dépôt

(b) : Après recuit à 450 °C

Nous avons utilisé des modèles empiriques pour calculer l'indice de réfraction. Sachant que l'indice de réfraction n des matériaux est fortement lié aux gaps énergétiques. Les modèles que nous avons utilisés sont :

1. **La formules de Moss [6]** basée sur le modèle atomique :

$$E_g n^4 = K \quad (IV.3)$$

Où

E_g est le gap énergétique de nos couche mince CZTS ($E_g = 1.46$ eV).

K est une constante est égale à 108 eV.

2. **La relation de Ravindra et al [7]** :

$$n = \alpha + \beta E_g \quad (IV.4)$$

Où

$$\alpha = 4.084 \text{ et } \beta = -0.62 \text{ eV}^{-1}$$

3. **La relation empirique de Herve et Vandamme [8]** :

$$n = \sqrt{1 + \left(\frac{A}{E_g + B}\right)^2} \quad (IV.5)$$

Avec :

$$A = 13.6 \text{ eV et } B = 3.4 \text{ eV.}$$

Nous reportons dans le tableau IV.3 les valeurs obtenues de l'indice de réfraction du composée $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ par les modelés empiriques noté précédemment.

Relation de Moss	Relation de Ravindra	Relation de Herve et Vandamme
2.93	3.17	2.97

Tableau IV.3 : valeurs de l'indice de réfraction n

IV. 3 Détails de calcul :

Dans cette partie nous avons effectué nos calculs par la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées FP-LAPW basées sur le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) implémentée dans le code Wien2K [9]. Le potentiel d'échange et de corrélation est traité dans le cadre de l'approximation de la densité locale (LDA) et pour le calcul des propriétés optiques et électroniques nous avons également utilisé l'approche d'échange modifiée de Becke-Johnson (mbj) [10], qui sert à optimiser le potentiel correspondant pour les calculs de structure de bande électronique. Les fonctions de bases, les densités électroniques et les potentiels sont développés en combinaison d'harmoniques sphériques à l'intérieur des sphères muffin tin pour une valeur maximale de $l_{\max}=8$ et en série de Fourier dans la région interstitielle avec un rayon de coupure (cutoff) $R_{\text{MT}} K_{\max}= 8(R_{\text{MT}}$ est le plus petit rayon des sphères muffin tin et K_{\max} est la valeur maximale du vecteur d'onde utilisé dans le développement en ondes planes des fonctions propres). Les intégrations de la zone de Brillouin (BZ) dans les cycles auto-cohérents (self-consistent) ont été réalisées par une méthode de tétraèdre [11], en utilisant $K=1000$ points dans toute la zone de Brillouin.

IV. 4 Propriétés structurales :

La structure cristalline ainsi que les positions de wyckoff de kesterite CZTS (group d'espace $I\bar{4} N^{\circ} 82$ [12]) sont montrées sur la figure IV.12. Quatre atomes de Cu sont dans les positions de wyckoff 2a et 2c, deux atomes de Zn dans la position 2d, deux atomes du Sn dans la position 2b et huit atomes de soufre dans la position 8g. Les paramètres de mailles calculées par LDA-mBJ pour le composé CZTS sont présentés dans le tableau IV.4. Les résultats obtenus par cette approximation sont en bon accord avec nos valeurs expérimentales et d'autres travaux théoriques [13].

	Notre travail						Référence ¹³		
	Théorique			Expérimentale			a(Å)	c(Å)	c/a
Cu₂ZnSnS₄	a(Å)	c(Å)	c/a	a(Å)	c(Å)	c/a	a(Å)	c(Å)	c/a
	5.36	10.74	2.00	5.42	10.88	2.00	5.33	10.66	2.00

Tableau IV.4: Paramètres de maille du composé CZTS

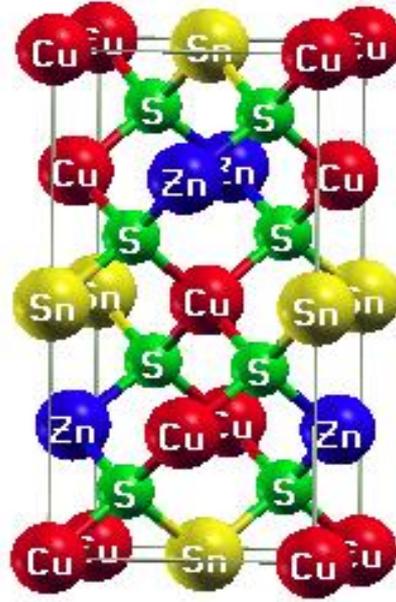


Figure IV.12: Structure tétragonal du Kesterite-CZTS

IV. 5 Propriétés optiques :

Les propriétés optiques de notre composée sont décrite par le coefficient d'absorption α et la constante diélectrique $\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega)$, celle-ci présente la réponse optique du milieu à un champ électrique incident. ε_1 et ε_2 sont les parties réelle et imaginaire de ε . La partie réelle est liée à la partie imaginaire par la relation de Kramers-Kronig [14]

$$\varepsilon_{\alpha\beta}^{(2)}(\omega) = \frac{4\pi^2 e^2}{\Omega} \lim_{q \rightarrow 0} \frac{1}{q^2} \sum_{c,v,K} 2\mathcal{W}_k \delta(\epsilon_{cK} - \epsilon_{vK} - \omega) \langle u_{cK+e_{\alpha q}} | u_{vK} \rangle \langle u_{cK+e_{\beta q}} | u_{vK} \rangle^* \quad (\text{IV.6})$$

$$\varepsilon_{\alpha\beta}^{(1)}(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} \text{P} \int_0^\infty \frac{\varepsilon_{\alpha\beta}^{(2)}(\omega') \omega'}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \quad (\text{IV.7})$$

Où

ω : est la pulsation et P la partie principe de l'intégrale de Cauchy.

c et v : sont les indice limités aux états de la bande de conduction et de valence respectivement.

$e_{\alpha q}$ et $e_{\beta q}$: sont les vecteurs unitaires dans les coordonnées cartésiennes.

Le coefficient d'absorption α est obtenu directement à partir de la fonction diélectrique [14].

$$\alpha(\omega) = \frac{\sqrt{2}\omega}{c} \left[\sqrt{\varepsilon_1(\omega)^2 + \varepsilon_2(\omega)^2} - \varepsilon_1(\omega) \right]^{1/2} \quad (\text{IV.8})$$

Comme nous l'avons signalé dans la partie I, les grandeurs optiques, tels que l'indice de réfraction n et le coefficient d'extinction K sont importantes dans la description des propriétés optique. Ils sont déterminés à partir de la fonction diélectrique par les relations suivantes [15].

$$n(\omega) = \sqrt{\frac{\sqrt{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)} + \varepsilon_1(\omega)}{2}} \quad (\text{IV.9})$$

$$K(\omega) = \sqrt{\frac{\sqrt{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)} - \varepsilon_1(\omega)}{2}} \quad (\text{IV.10})$$

Il est aussi possible d'écrire l'indice de réfraction n en fonction de la partie réelle de la fonction diélectrique par la relation suivante :

$$\varepsilon_1 = (n^2) \quad (\text{IV.11})$$

Le coefficient d'absorption α en fonction de l'énergie $h\nu$ obtenue par l'approximation LDA-mbj est présenté sur la figure IV.13. On rappelle que l'absorption de la lumière par un milieu est définie comme étant la fraction de la lumière absorbée dans une unité de longueur du milieu. Ce spectre présente un coefficient d'absorption $\alpha > 10^4 \text{ cm}^{-1}$.

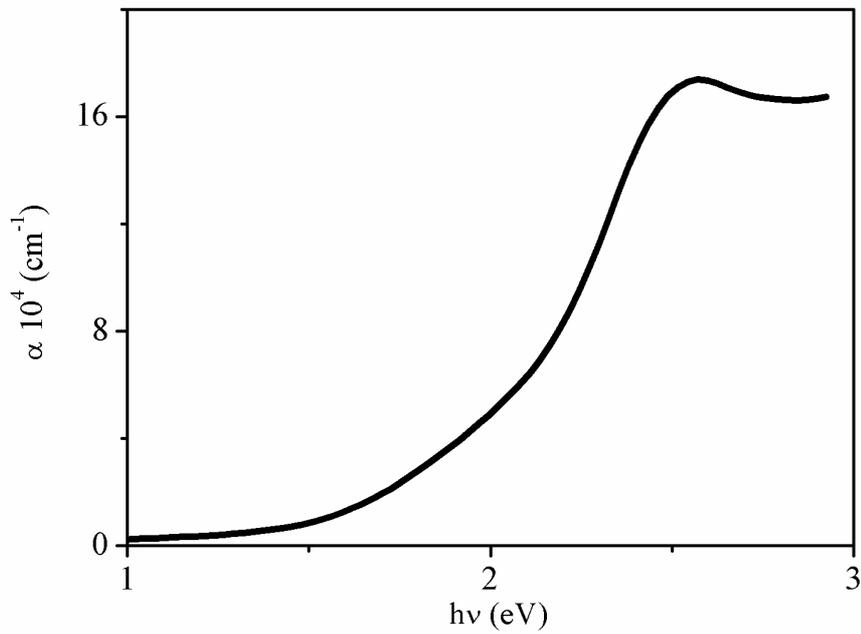


Figure IV.13 : Coefficient d'absorption α calculé par LDA-mbj

Par contre la figure IV.14 présente le gap optique obtenu par l'approximation LDA-mbj. Cette courbe montre une valeur de gap égal à 1.5 eV ; correspondant à la valeur optimale.

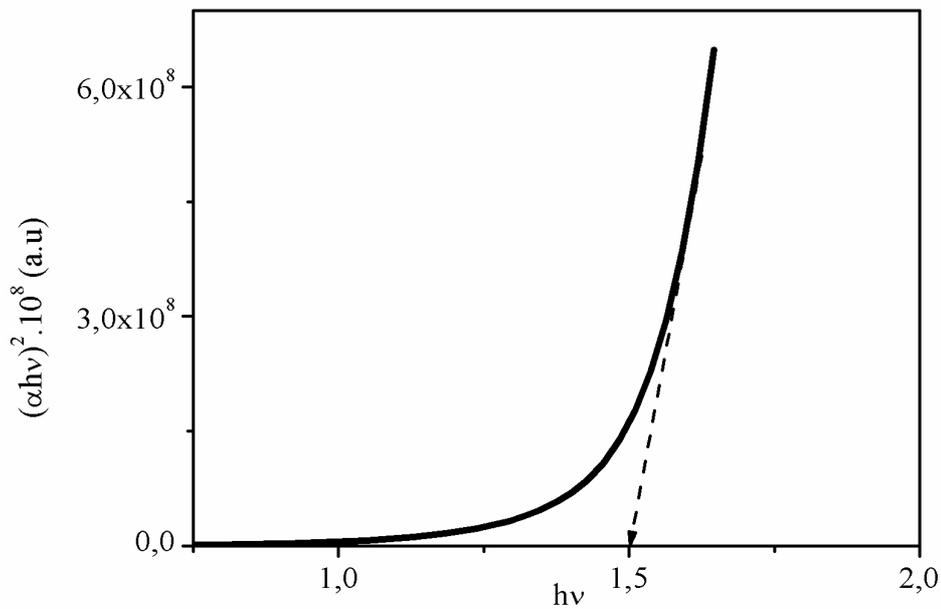


Figure IV.14 : Gap optique calculé par LDA-mbj

D'après ces résultats, nous constatons que le calcul des propriétés optiques à savoir le coefficient d'absorption (α) et le gap (E_g) sont systématiquement proche à celles obtenues expérimentalement dans la première partie de cette étude et celles trouvées dans d'autres travaux [16,17].

La variation de la partie réelle $\varepsilon_1(\omega)$ de la fonction diélectrique en fonction de l'énergie du composé CZTS est représentée sur la figure IV.15. A partir de ce spectre nous observons que les valeurs statiques de la fonction diélectrique $\varepsilon_1^{xx}(0)$ et $\varepsilon_1^{zz}(0)$ sont égales à 6.95 et 6.78 respectivement.

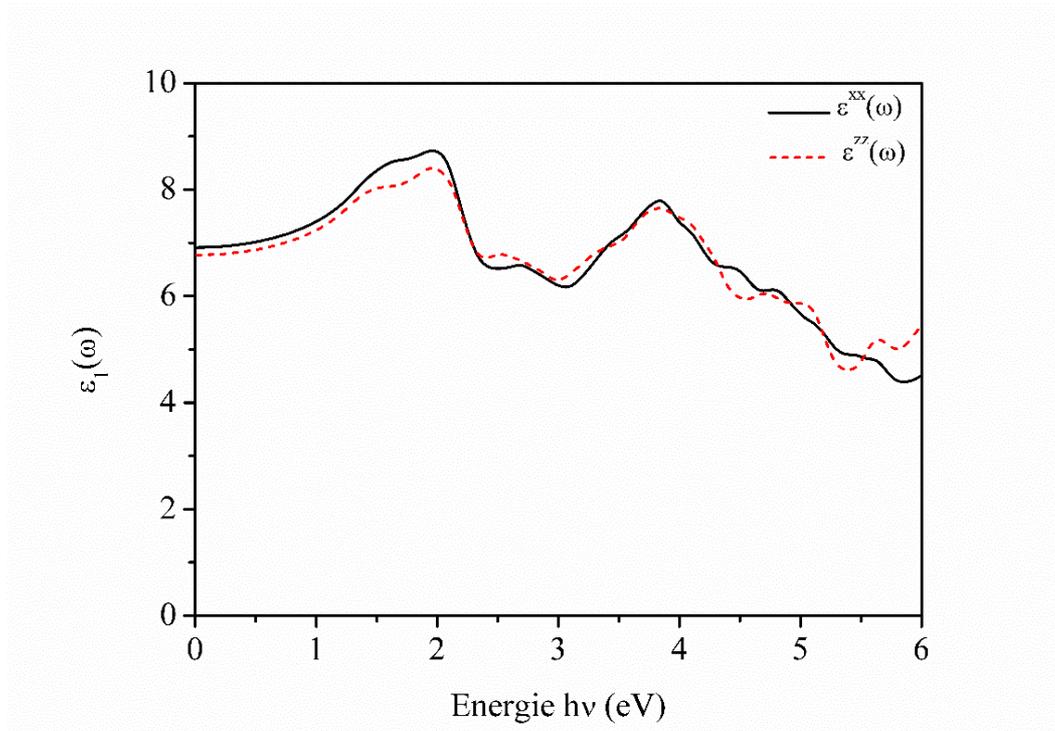


Figure IV.15 : Partie réelle de la fonction diélectrique

La variation de l'indice de réfraction en fonction de l'énergie est illustrée sur la figure IV.16. Globalement on constate que les profils des deux composantes n^{xx} et n^{zz} sont presque similaires. D'après ce spectre, les valeurs statiques $n^{xx}(0)$ et $n^{zz}(0)$ sont égales à 2.64 et 2.54, ses deux valeurs vérifient la relation (IV.6) respectivement. Pour des énergies de 2.26 eV et de 2.24 eV, on obtient des valeurs maximales de l'indice de réfraction à savoir 3.06 et 2.84 correspondant respectivement aux n^{xx} et n^{zz} .

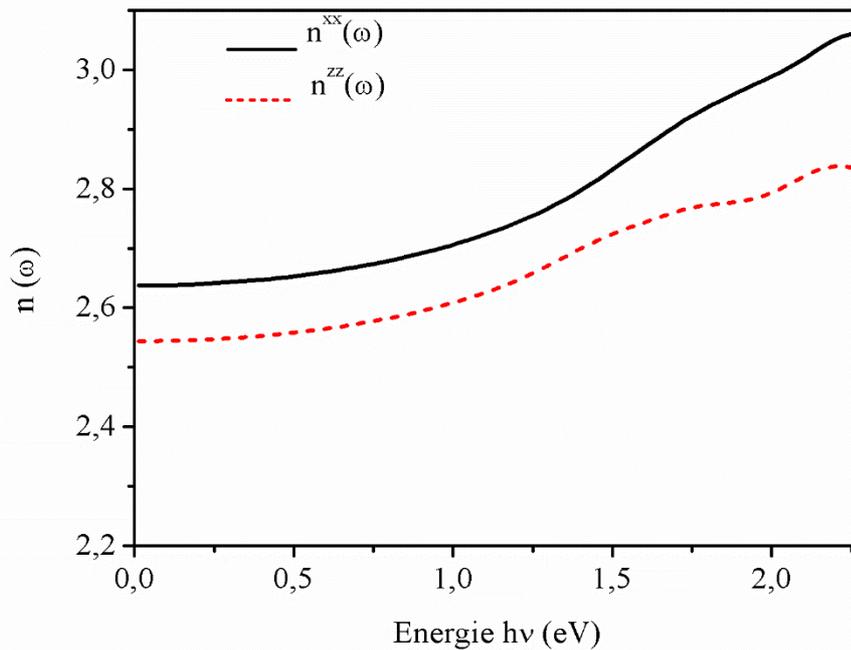


Figure IV.16 : Evolution de l'indice de réfraction avec l'énergie

La figure IV.17 représente l'évolution de la partie imaginaire en fonction de l'énergie. La variation de cette grandeur reflète l'absorption du matériau, par conséquent à partir de la courbe obtenue, nous pouvons déterminer les différentes transitions optiques, elles sont élucidées par les pics qui apparaissent sur les spectres. L'analyse du spectre montre que le premier point optique critique de la fonction diélectrique se situe à 1.3eV. Ce point représente le seuil des transitions optiques entre le haut de la bande de valence et le bas de la bande de conduction. Au-delà de ce point la courbe croît rapidement, le pic principal reflète le maximum d'absorption est situé à 2.2 eV pour les deux composantes ϵ^{xx} et ϵ^{zz} , suivi d'une régression entre 2.2 et 2.60 eV. Un deuxième maximum correspond à une énergie de 2.83 eV suivi par une diminution du spectre jusqu'à la valeur 3.3 eV. Nous remarquons qu'au-delà de cette valeur d'énergie, le spectre de la partie imaginaire de la fonction diélectrique croît.

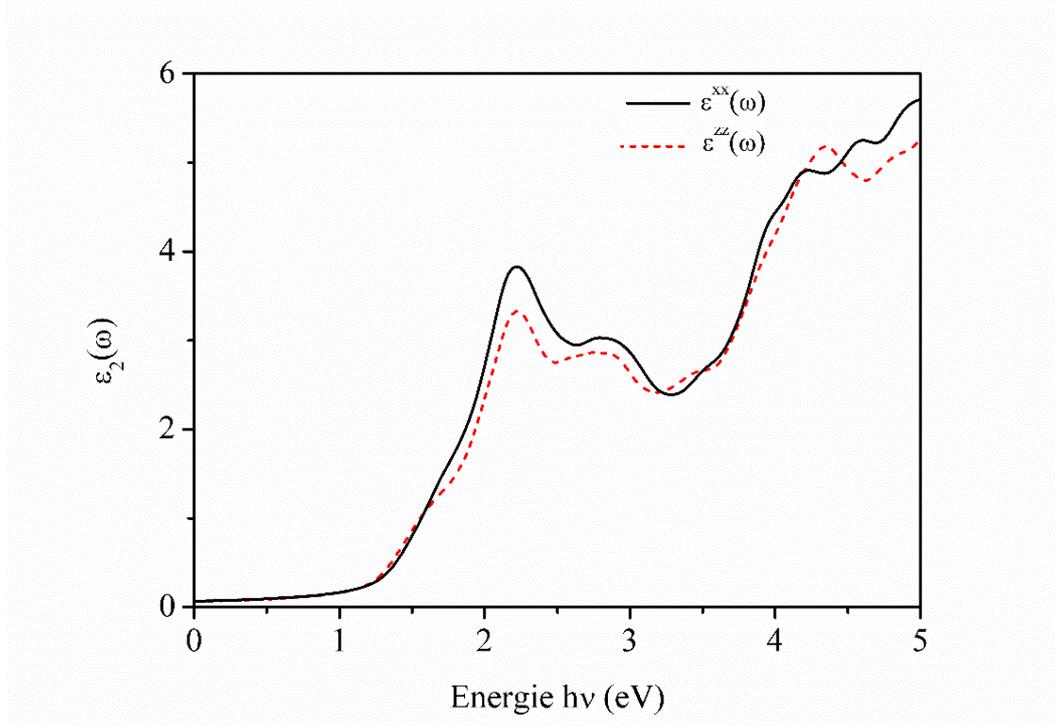


Figure IV.17 : Partie imaginaire de la fonction diélectrique

L'évolution de coefficient d'extinction K en fonction de l'énergie est représenté sur la figure IV.18, on observe clairement que le profil de cette courbe est presque similaire à celle de coefficient d'absorption α (figure IV.13). Pour des valeurs d'énergie faible, le coefficient d'extinction K tend vers 0, ou le coefficient d'absorption est réduit. Par contre, au bord du front d'absorption, on assiste à une augmentation progressive de K probablement attribué à l'augmentation de l'absorption dans cette zone.

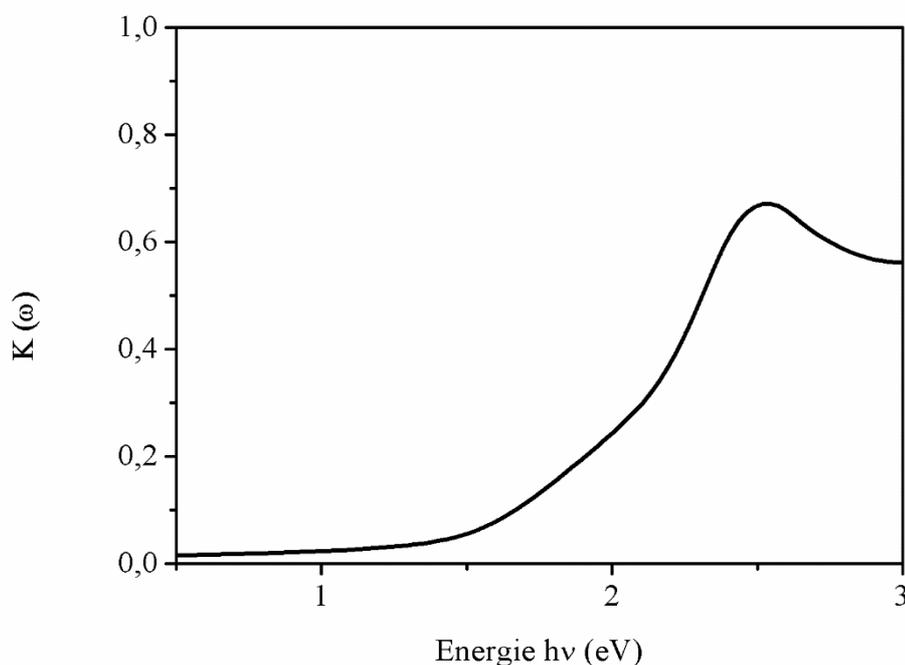


Figure IV.18 : Evolution du coefficient d'extinction avec l'énergie

IV. 6 Propriétés électroniques :

IV. 6. 1 Structure de bande d'énergie :

Les calculs de structure de bande du composé CZTS suivant les différentes directions de haute symétrie dans la zone de Brillouin ont été effectués en utilisant les paramètres du réseau calculés antérieurement (propriétés structurales). La structure de bande obtenu par la méthode FP-LAPW est illustré sur la figure IV.19. Le gap d'énergie des semiconducteurs est définis comme étant la différence entre le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction. D'après cette figure, la largeur de la bande interdite se trouve au point de symétrie Γ , par conséquent le CZTS possède un gap direct. La topologie de notre structure de bande est semblable à celle calculée M. Kumar et al [17]. La valeur que nous avons trouvée est égale à 1.3eV, cette dernière est sous-estimée par rapport à celle obtenue expérimentalement. Cette sous-estimation est connue dans la littérature sous le nom de problème du gap [18,19], et s'explique par la déficience de la DFT pour les semi-conducteurs, c'est dû au fait que la DFT est une théorie exacte de l'état fondamentale ne peut pas en principe prévoir une grandeur telle que le gap qui fait intervenir des états excités. M. Kumar et al [17] ont calculées la structure de bande du composé CZTS par le code Vienna donnant

des résultats satisfaisants du gap énergétique très proche aux valeurs expérimentales. Par contre A. H. Reshak et al [20] ont trouvées une valeur de 0.54 eV en utilisant le code Wien2k loin de celle trouvée expérimentalement

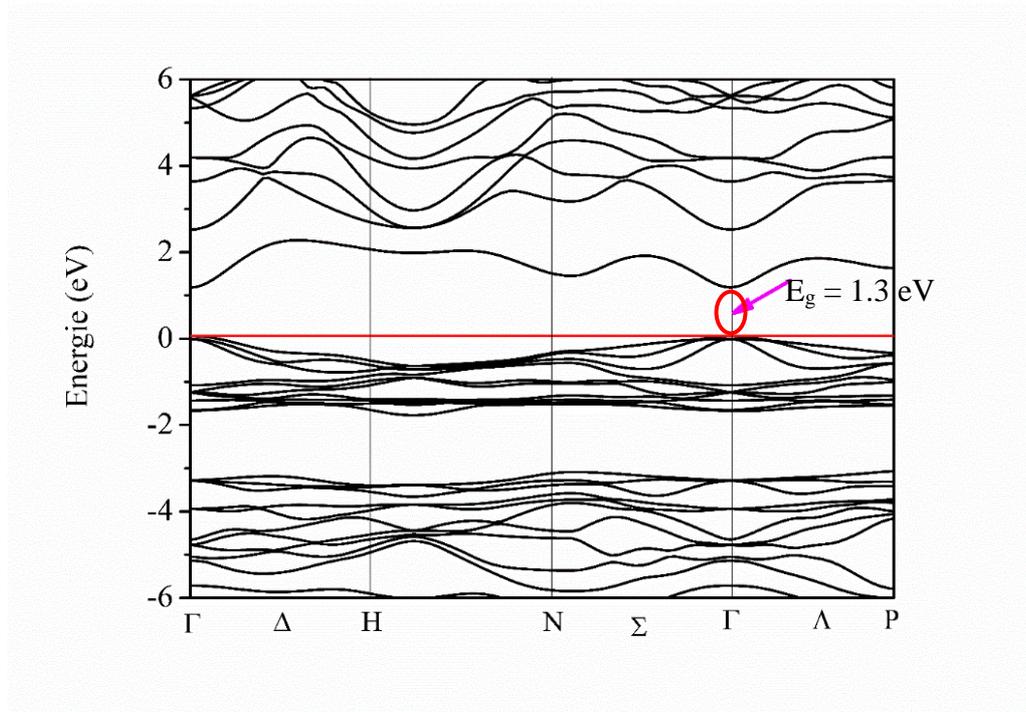


Figure IV.19 : Structure de bande du composé CZTS obtenue par (LDA-mbj)

La valeur du gap d'énergie que nous avons calculé est reportée dans le tableau IV.4, comparée à d'autres valeurs expérimentales et théoriques relevées de la littérature.

CZTS	E_g (eV)
Notre calcul théorique	1.3
Notre calcul expérimentale	1.46
Référence théorique	0.5, 1.47 [20, 17]
Référence expérimentale	2, 1.5 [21, 22]

Tableau IV.5: Gap énergétique E_g du semiconducteur CZTS

IV. 6. 2 Densité d'états électroniques (DOS) :

La densité d'état DOS électronique (DOS : Density of states), définie comme étant le nombre d'état par unité d'énergie, décrit la distribution des états électronique du système en fonction de l'énergie. C'est l'une des propriétés les plus importantes qui nous renseignent sur le comportement et le caractère électronique du système. Elle est directement liée à la structure de bandes et nous permet de connaître la nature des liaisons chimiques entre les atomes. Les densités d'états totales et partielles obtenues par la LDA-mbj du composé CZTS sont présentées sur la figure IV.20. Les calculs sont effectués dans l'intervalle d'énergie [-10 à 6 eV], à partir de cette figure, nous pouvons étudier l'hybridation des états atomiques et la contribution à la bande dans la structure de bande du composé KS-CZTS. D'après la figure IV.19, nous distinguons à partir du sommet de la bande de valence, quatre régions séparées entre elles par des gaps que nous appelons :VB₁, VB₂, VB₃ et VB₄. La région de valence VB₄, la plus basse en énergie, de largeur 0.3 eV, est dominée par les états de type s de l'étain (Sn) avec une faible contribution des états p du soufre et d du zinc. La région suivante VB₃ comprise entre [-7.5 et -6,8] eV est séparée de VB₄ par un gap égal 0.5 eV, elle est dominée principalement par les états d du zinc (Zn) avec une faible contribution des états p du soufre (S) et s de l'étain (Sn). La région VB₂ la plus large comprise entre [-6.5 et -3.08] eV, est supérieure du maximum de la précédente de 0.3 eV, elle est dominée par les états p du soufre (S) et p de l'étain (Sn). La dernière région VB₁, est située entre -1.80 eV et le niveau de Fermi (0 eV), les densités partielles d'états de ce matériau quaternaire montrent que la contribution des états d du cuivre (Cu) est dominante au voisinage du niveau de Fermi avec une faible contribution des états p du soufre. L'énergie de gap est définie entre le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction est égal à 1.3 eV. Concernant la bande de conduction, située au-dessus de E_F (0 eV), la figure IV.19 montre qu'elle est dominée principalement par l'états s/p de l'étain (Sn) et p du soufre.

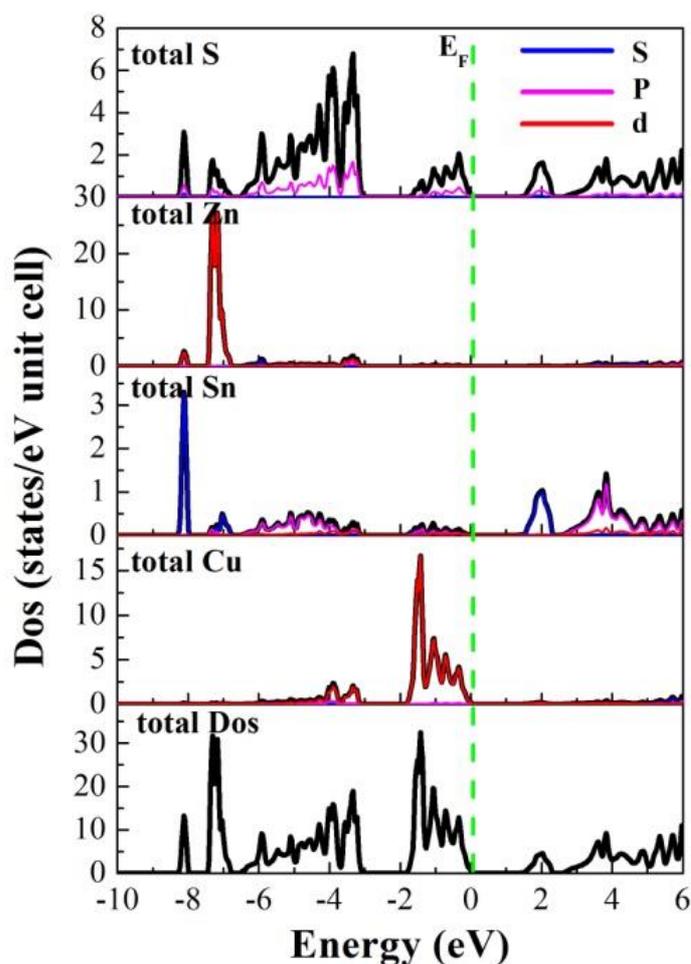


Figure IV.20 : Densité d'états totale et partielle de Ks-CZTS en utilisant la LDA – mbj

IV. 7 Conclusion :

Dans ce chapitre nous avons comparé les propriétés structurales et optiques du composé quaternaire CZTS obtenus par les deux méthodes (expérimentale et théorique). L'analyse des poudres par diffraction des rayons X a révélé les paramètres cristallins ($a = 5.40 \text{ \AA}$ et $c = 10.92 \text{ \AA}$). Cette poudre est utilisée comme précipité pour élaborer les couches minces par évaporation thermique à température ambiante suivi par un recuit à une température de 450° sous atmosphère d'argon. L'étude par diffraction des rayons X montre que la couche recuite est mieux cristallisée avec un nouveau pic (105) supplémentaire de la structure kesterite-CZTS de paramètres $a = 5.42 \text{ \AA}$ et $c = 10.88 \text{ \AA}$ et de taille de cristallites de l'ordre de 15.32 nm . Le recuit des couches de CZTS a amélioré considérablement les propriétés optiques. Les propriétés structurales, optiques et électroniques de ce composé ont été

développé par la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées (FP-LAPW) dans le cadre de la DFT. L'approximation LDA nous a permis de calculer les paramètres cristallins ($a= 5.36 \text{ \AA}$ et $c= 10.74 \text{ \AA}$) et sont proche aux valeurs expérimentales. Cependant, les paramètres optiques à savoir le coefficient d'absorption (α), la constante diélectrique, l'indice de réfraction (n) et le coefficient d'extinction (K), sont aussi calculées dans cette étude. La structure électronique du composé quaternaire CZTS déterminée par l'approximation LDA-mbj exhibe un gap direct au point de symétrie Γ égale à 1.3 eV.

Références

- [1] A. Khare. Thèse de doctorat, University of Minnesota, USA (2012).
- [2] Y. B. Kishore Kumar, G. Suresh Babu, P. Uday Bhaskar, V. Sundara Raja, *Journal of Solar Energy Materials & Solar Cells*, 93, 1230-1237 (2009).
- [3] Y. Shimamune, K. Jimbo, G. Nishida, M. Murayama, A. Takeuchi, H. Katagiri, *Thin Solid Films*, 638, 321-317 (2017).
- [4] F. Goubin, Thèse de doctorat. Université de Nantes, 170 (2003).
- [5] D. Bhattacharyya, S. Chaudhuri and A. K. Pal, *Vacuum*, 43, 313-316 (1992).
- [6] V. P. Gupta, N. M. Ravindra, *Physica Status Solidi*, 10, 715 (1980).
- [7] N. M. Ravindra, S. Auluck, V. K. Srivastava, *Physica Status Solidi*, 93, 155 (1979).
- [8] J. P. L. Herve, L. K. J. Vandamme, *Infrared physics and Technology*, 35, 609 (1994).
- [9] P. Blaha, K. Schwarz, G. Madsen, D. Kvasnika, J. Luitz, *Uer's Guide*, Wien2k 14.2, (2014).
- [10] F. Tran, P. Blaha, *Physical Review Letters*, 102, 226401 (2009).
- [11] O. Jepsen, and O. K. Andersen, *Solid State Commun*, 9, 1763-1767 (1971).
- [12] S. R. Hall, J. T. Szymanski, J. M. Stewart, *Canadian Mineralogist*, 16, 131-137 (1978).
- [13] H. Zhao, C. Persson, *Thin Solid Films*, 519, 7508-7512 (2011).
- [14] M. Gajdos, K. Hummer, G. Kresse, J. Furthmuller, F. Bechstedt, *Physical Review B*, 73, 045112 (2006).
- [15] S. H. Wei, and A. Zunger, *Physical Review*, 43, 1662 (1991).
- [16] O. P. Singh, R. Parmar, K. S. Gour, M. K. Dalai, J. Tawale, S. P. Singh, V. N. Singh, *Superlattices and Microstructures*, 88, 281-286 (2015).
- [17] M. Kumar and C, Persson, *International Journal of Theoretical & Applied Sciences*, 5, 1-8 (2013).
- [18] R. W. Godby, M. Schluter, L. J. Sham, *Physical Review Letters*, 56, 2415 (1986).
- [19] R. W. Godby, M. Schluter, L. J. Sham, *Physical Review B*, 35, 4170 (1987).
- [20] A. H. Reshak¹, K. Nouneh, I.V. Kityk, J. Bila, S. Auluck, H. Kamarudin, Z. Sekkat, *International Journal of Electrochemical Science*, 9, 955-974 (2014).
- [21] K. Diwate, K. Mohite, M. Shinde, S. Rondiya, A. Pawbake, A. Date, H. Pathan, S. Jadkar, *Energy Procedia*, 110, 180-187 (2017).
- [22] S. K. Swami, A. Kumar, V. Dutta, *Energy Procedia*, 33, 198-202 (2013).

Partie II :
Etude théorique
par le code
Wien2K

Conclusion

Générale

Conclusion générale

Ce travail est une contribution à l'étude et la comparaison des propriétés structurales et optiques du composé quaternaire $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ obtenus : expérimentalement et théoriquement. Le choix de ce type de semi-conducteurs est dédié à ces propriétés optiques et leurs caractéristiques prometteuses, telles que le coefficient d'absorption et la largeur de bande interdite proche de la valeur optimale pour les applications photovoltaïques qui permet un meilleur recouvrement du spectre solaire.

Le début de ce travail nous l'avons entamé par l'élaboration du composé qui est une opération déterminante de la réussite de l'étude expérimentale que nous avons menée. En effet, les nanopoudres de CZTS sont préparées dans un broyeur planétaire pendant 3 heures de broyage à partir d'un mélange du composé binaire ZnS et du ternaire CTS. Les résultats obtenus de cette partie se résument par :

- ✓ L'étude par diffraction des rayons X montre que les trois spectres obtenus du CZTS, CTS et ZnS sont presque identiques. Cet effet est attribué aux similarités structurales des trois composés cités ci-dessus et également à la proximité de masses atomiques des éléments du zinc (Zn) et du cuivre (Cu).
- ✓ Les paramètres cristallins de la poudre calculés à partir du diffractogramme sont : $a = 5.40 \text{ \AA}$ et $c = 10.92 \text{ \AA}$.
- ✓ Par la suite, on a déposé des couches minces de CZTS à partir de cette poudre par évaporation conventionnelle. A l'état de dépôt, le spectre de DRX présente un large pic (112), indiquant le début de formation du composé quaternaire $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$. Ensuite nous avons effectué un recuit à une température de 450° sous atmosphère d'argon ; la couche recuite présente un spectre de DRX de meilleure cristallinité avec des pics (112), (220) et (312) et l'apparition d'un nouveau pic (105) correspondant à la structure kesterite.
- ✓ Le dépouillement de ce spectre nous a permis de déterminer les paramètres cristallins de la couche ($a = 5.42 \text{ \AA}$ et $c = 10.88 \text{ \AA}$) ainsi que ; la taille des cristallites de CZTS à l'aide des équations de Sherrer et Williamson-Hall ($D = 15.32 \text{ nm}$ et 21.78 nm) respectivement.
- ✓ Les propriétés optiques de la couche avant et après recuit sont étudiées par le tracé des courbes de transmission et de réflexion obtenus par le spectrophotomètre UV-VIS-NIR (UV-3600 plus). Le spectre de transmission après recuit montre un décalage du front d'absorption vers la longueur d'onde 850 nm . Ce décalage a une influence sur les propriétés optiques du

composé CZTS avec une valeur du gap égale à 1.46 eV (proche de la valeur optimale pour les applications photovoltaïques).

La deuxième partie de ce travail est consacré à l'étude des propriétés structurales, optiques et électroniques du composé quaternaire Ke-CZTS par le code Wien2K dans le cadre de la DFT.

- ✓ Nous l'avons entamé par l'étude des propriétés structurales du semi-conducteur CZTS dans la phase kesterite en utilisant l'approximation LDA.
- ✓ Cette étude nous a permis de déterminer les valeurs des paramètres cristallins ($a= 5.36 \text{ \AA}$ et $c= 10.74 \text{ \AA}$) à l'équilibre et sont proche à celles obtenues expérimentalement.
- ✓ Les propriétés optiques de ce composé ont été calculées à savoir ; l'indice de réfraction (n), le coefficient d'extinction (K) et la partie réelle et imaginaire de la fonction diélectrique (ϵ_1 , ϵ_2).
- ✓ L'analyse de la structure électronique du CZTS confirme son caractère de structure de bande à gap direct égale à 1.3 eV, néanmoins sa valeur reste sous-estimée par rapport à la valeur expérimentale (1.4-1.6) eV. En effet l'équipe de A. H. Reshak ont trouvées une valeur du gap égale à 0.54 eV, qui est très sous-estimée par rapport à notre valeur et celle rapporté dans la littérature. Ceci est expliqué par la déficience de la DFT qui exclue les états excités.
- ✓ L'analyse de la densités d'états totales (T DOS) et partielles (P DOS) obtenues par la LDA-mbj pour le composé CZTS nous a permis d'étudier l'hybridation des états atomiques et leurs contributions dans la structure de bande du composé KS-CZTS. D'après le spectre de la densité totale (T DOS) on note que le maximum de la bande de conduction est dominé principalement par les états d du cuivre (d-Cu), par contre le minimum de la bande de valence est dominée par la contribution des états s/p de l'étain et p du soufre. La comparaison entre l'étude expérimentale et l'étude théorique montre un bon accord entre ces deux aspects.

Experimental and DFT Study of Structural and Optical Properties of Kesterite-Type $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ Compound for Solar Cell Applications

M. CHAOUCHE,¹ N. BENSLIM,¹ K. HAMDANI,¹ M. BENABDESLEM,^{1,4}
L. BECHIRI,¹ M. BOUJNAH,² A. EL KENZ,² A. BENYOUSSEF,²
and M. EL YADARI³

1.—LESIMS, Département de Physique, Faculté des Sciences, Université Badji Mokhtar- Annaba, B.P. 12, 23200 Sidi Amar, Algeria. 2.—Laboratoire de Magnétisme et Physique des Hautes Energies BP 1014, Faculté des Sciences, Mohammed V- Université, Rabat, Morocco. 3.—Département of Science, Faculté Polydisciplinaire, Moulay Ismael University, B.P. 509, Boutalamine, 52000 Errachidia, Morocco. 4.—e-mail: benabdes@yahoo.fr

In this work, $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) thin films were prepared by thermal evaporation from Cu_2SnS_3 and ZnS initially mixed by a mechanical alloying process. Structural and optical properties of CZTS films have been studied. X-ray diffraction results showed that the semiconductor has the Kesterite structure, and the optical absorption coefficient and band gap energy of the thin films were about 10^4 cm^{-1} and 1.46 eV, respectively. The structural and optical properties of Kesterite CZTS, studied by using the full potential linearized augmented plane wave method within the density functional theory, showed good agreement with our experimental results. The surface morphological studies revealed the formation of a smooth, compact and uniform CZTS surface.

INTRODUCTION

Among several solar cell materials, the quaternary compound semiconductor $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ of the $\text{I}_2\text{-II-IV-VI}_4$ family is a new type and an excellent candidate to replace the current absorbers used in thin film solar cells, such as Si, CuInSe_2 , CuGaSe_2 and CuInGaSe_2 . The $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ compound can be obtained by substituting in the CuInS_2 chalcopyrite ternary the toxic selenium by sulfur, and the rare and precious indium element by the more abundant and less costly zinc and tin elements.¹ It is known that CZTS has a large absorption coefficient ($>10^4 \text{ cm}^{-1}$), *p*-type conductivity, a direct band gap of about 1.5 eV^{2,3} and a high theoretical conversion efficiency of about 30%.⁴ The CZTS compound crystallizes in Kesterite (space group $I\bar{4}$), stannite (space group $42m$) and Wurtzite-Kesterite⁵ structures. Solar cells made from CZTSSe absorbers obtained by applying a double $\text{In}_2\text{S}_3/\text{CdS}$ emitter have a record conversion efficiency of 12.7%,⁶ higher than from CZTS produced by vacuum technology.⁷ Various techniques such as pulsed laser deposition,⁸ sputtering,^{9,10} sol-gel¹¹ and spray pyrolysis¹² have

been used for the preparation of the CZTS material. Many research groups have reported structural, electronic, thermodynamic, and optical properties of ChaoucheCZTS compound by first-principles calculations. Bensalem et al.,¹³ studied the structural, elastic and thermodynamic properties of CZTX (X = S and Se) by the Cambridge Serial Total Energy Package code, while Kumar et al.,¹⁴ using the Vienna ab initio simulation package, investigated the structural, electronic and optical properties of CZTX materials. In this work, we deposited CZTS thin films using a thermal evaporation method from Cu_2SnS_3 and ZnS nanopowders obtained by mechanosynthesis. Additional to the experimental studies, we have calculated the structural and optical properties of our compound by density functional theory (DFT) in order to compare them.

EXPERIMENTAL DETAILS

In this study, the nanocrystalline CZTS powder used for Chaoucheevaporation of thin films was obtained by a mechanical alloying process of Cu_2SnS_3 and ZnS mixtures following two steps.

In step 1, a mixture of pure elements Cu, Sn and S (99.99% Balzers), were initially weighed to obtain a stoichiometric composition Cu_2SnS_3 . In the second step, ternary Cu_2SnS_3 and binary ZnS powders were mixed during 3 h to obtain the quaternary compound semiconductor $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$. The experiment was performed in a planetary ball mill (pulverisette 7) at room temperature under argon atmosphere. The powder/balls weight ratio was 1/25 and a rotational speed of 200 rpm was adopted. Each 30 min of milling was followed by a pause of 15 min to avoid excessive heating. Once the milling process had finished, the nanopowder was used to deposit $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin layers. The films were thermally grown onto glass substrates by thermal evaporation under a vacuum of about 10^{-6} torr in a Balzers coating unit. Substrate temperature and deposition rate were 300°C and 100 \AA/s , respectively, using a quartz microbalance as described elsewhere.¹⁵ The structural characterization of the prepared specimens were performed using x-ray diffractometer (Panalytical Xpert) with copper Cu K_α radiation ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$). The optical properties of the CZTS thin films were recorded by a UV-VIS-NIR Spectrophotometer with integrating sphere (IRS-603) (Shimadzu) in the 300–3000 nm wavelength range.

THEORETICAL DETAILS

The calculations were carried out using a linearised augmented plane wave full potential scheme within the DFT as implemented in the Wien2k package.¹⁶ The exchange–correlation potential was treated within local density approximation (LDA).¹⁶ Furthermore, for the electronic and optical properties, we also used the modified Becke–Johnson (mBJ) exchange potential approach¹⁷ which serves for the optimization of the corresponding potential for electronic band structure calculations. Basis functions, electron density and potential were expanded in spherical harmonics through $l_{\text{max}} = 8$ within non-overlapping muffin-tin spheres and plane waves in the interstitial region. In order to achieve energy values convergence, the wave functions in the interstitial region were expanded in plane waves with a cutoff of $K_{\text{max}} = 8/R_{\text{MT}}$ where R_{MT} denotes the smallest atomic sphere radius and K_{max} gives the magnitude of the largest K vector in the plane-wave expansion. Brillouin zone (BZ) integrations within the self-consistency cycles were performed via a tetrahedron method,¹⁸ using for 1000 k points in the whole BZ. The optical properties of our compound can be described by the dielectric function

$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega)$ and the absorption coefficient $\alpha(\omega)$. The imaginary part is calculated from the joint DOS.¹⁹

$$\varepsilon_{\alpha\beta}^{(2)}(\omega) = \frac{4\pi^2 e^2}{\Omega} \lim_{q \rightarrow 0} \frac{1}{q^2} \sum_{c,v,K} 2W_k \delta(\varepsilon_{cK} - \varepsilon_{vK} - \omega) \langle u_{cK+e_{\alpha q}} | u_{vK} \rangle \langle u_{cK+e_{\beta q}} | u_{vK} \rangle^* \quad (1)$$

where the indices c and v are restricted to the conduction and the valence band states, respectively, and $e_{\alpha,\beta}$ are the unit vectors in the cartesian coordinates. The real part ε_1 is related to the imaginary part by the Kramers–Kronig transformation.¹⁹

$$\varepsilon_{\alpha\beta}^{(1)}(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} P \int_0^\infty \frac{\varepsilon_{\alpha\beta}^{(2)}(\omega') \omega'}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \quad (2)$$

where P is the principal value, and the absorption coefficient is obtained directly from the dielectric function:^{19,20}

$$\alpha(\omega) = \frac{\sqrt{2}\omega}{c} \left[\sqrt{\varepsilon_1(\omega)^2 + \varepsilon_2(\omega)^2} - \varepsilon_1(\omega) \right]^{1/2}. \quad (3)$$

RESULTS AND DISCUSSION

Structural Studies

The obtained XRD patterns of the CZTS, CTS and ZnS powders reported in Fig. 1a were compared to CZTS JCPDS (00-026-0575) card files. It can be clearly seen that the mentioned materials have nearly the same as the XRD patterns and similar structures were observed. According to A. Khare's work,²¹ the observed similarity can be due to the proximity of the Zn and Cu in the periodic table. The appearance of the (112), (220) and (312) Bragg peaks are related to the formation of the Kesterite phase. However, in the pattern of the deposited film (Fig. 1b), we can observe that the dominant orientation is following the (112) plane, which confirms the Kesterite-CZTS phase. The refined lattice parameters of the prepared powders and the thin film are listed in Table I. Figure 1c illustrates the typical aspect of the deposited CZST thin film. The morphology appeared uniform having densely packed grains with size in the range 50–100 nm. The film surface appeared well covered without any pinholes and cracks. The crystallites size D was calculated using Scherrer's and Williamson–Hall equations.^{22,23} Size D and strain ε of the prepared CZTS powder and thin film are presented in Table I. From this table, we can observe that the crystallite size of the thin film is larger than that of the

prepared powder. This difference in sizes may be attributed to the deposition temperature of the thin film. The calculated lattice constants by LDA for the CZTS compound are summarized in Table I. The obtained results are in good agreement with our experiment and other works.²⁴

Optical Study

The plots of transmission (T) and reflexion (R) as a function of the wavelength λ of as-grown and annealed CZTS films are shown in Fig. 2. From the annealed layer in Fig. 2b we observe that the transmittance of the CZTS film is almost 0% in the visible light region of 400–750 nm; when the wavelength is longer than about 750 nm, the transmittance increases rapidly. The calculated absorption coefficient of the Kesterite CZTS compound is displayed in Fig. 3, where the spectra (a) was estimated using the data of transmittance and reflexion measurements whereas the plot (b) was obtained by LDA-mBJ approximation. From both spectra, we can see that Kesterite-CZTS has an absorption ($>10^4 \text{ cm}^{-1}$) that is a beneficial charac-

teristic of the potential absorber materials for photovoltaic applications. Figure 4a shows the experimental direct band gap of the annealed CZTS, while Fig. 4b shows the optical band gap of the LDA-mBJ approximation whose values are 1.46 eV and 1.5 eV, respectively, so we can see a good agreement with them. The estimated optical band gaps of the CZTS thin films are closely similar to the reference values of 1.4–1.6 eV.^{3,25} Figure 5 shows the dielectric function $\varepsilon(\omega)$ of the CZTS compound. The optical dielectric constants calculated at zero energy limit, $\varepsilon_1^{xx}(0)$ and $\varepsilon_1^{zz}(0)$, are found to be about 6.92 and 6.48, respectively. This figure shows the first critical point appearing at 1.3 eV, which gives the threshold energy for the direct electronic transition created between the highest of the valence band and the lowest of the conduction band at the Γ point in BZ. Above this point, the $\varepsilon_2(\omega)$ curve increases rapidly due to the increase in the number of inter-band transitions. From Fig. 5, a significant anisotropy between the parallel $\varepsilon^{xx}(\omega)$ and the perpendicular $\varepsilon^{zz}(\omega)$ components of the dielectric function was observed.

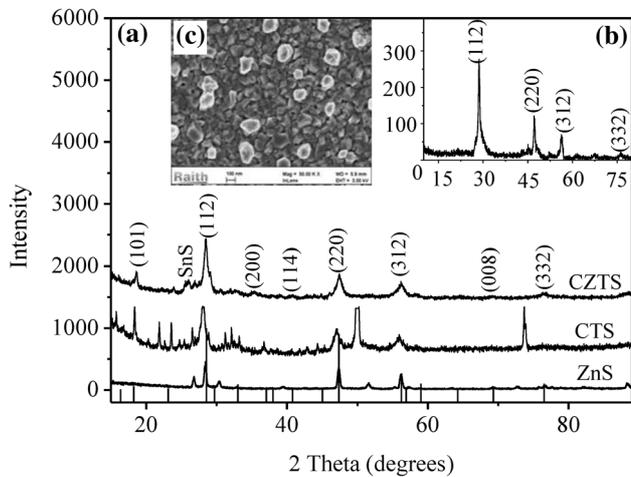


Fig. 1. XRD patterns of the: (a) CZTS, CTS, and ZnS milled powders, (b) CZTS thin film and (c) SEM morphology of layers.

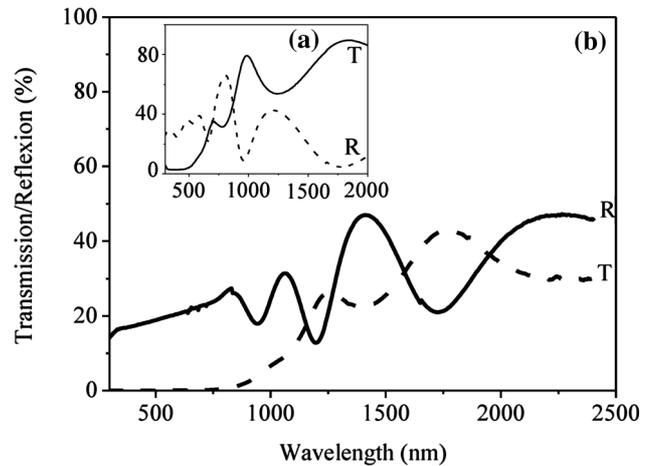


Fig. 2. Wavelength dependence of optical transmittance and reflexion of CZTS thin film: (a) as grown, (b) annealed at 400°C.

Table I. Calculated crystalline size and lattice parameters of CZTS material

Lattice parameters						Crystallite size								
Experimental						Scherrer			Williamson–Hall					
Milled powder		Thin film		Theoretical		Milled powder		Thin film		Milled powder		Thin film		
A (Å)	C (Å)	c/a	A (Å)	C (Å)	c/a	A (Å)	C (Å)	c/a	D (nm)	D (nm)	D (nm)	$\varepsilon \times 10^{-3}$	D (nm)	$\varepsilon \times 10^{-3}$
5.40	10.92	2.02	5.42	10.88	2.00	5.36	10.74	2.00	10.08	15.32	15.35	5.60	21.78	4.36

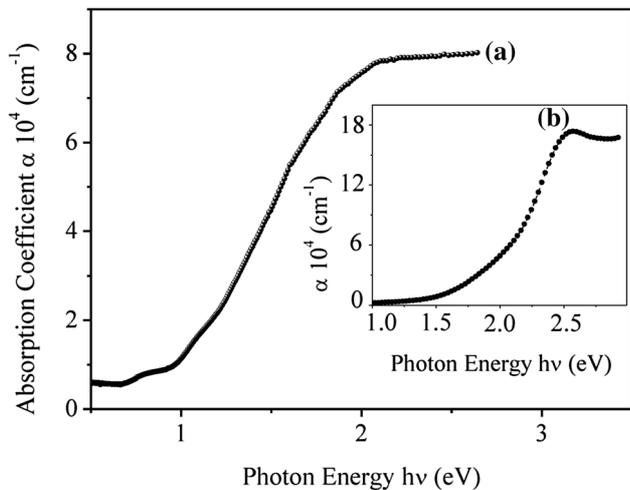


Fig. 3. Optical absorption coefficients α (a experimental, b theoretical) as a function of photon energy $h\nu$.

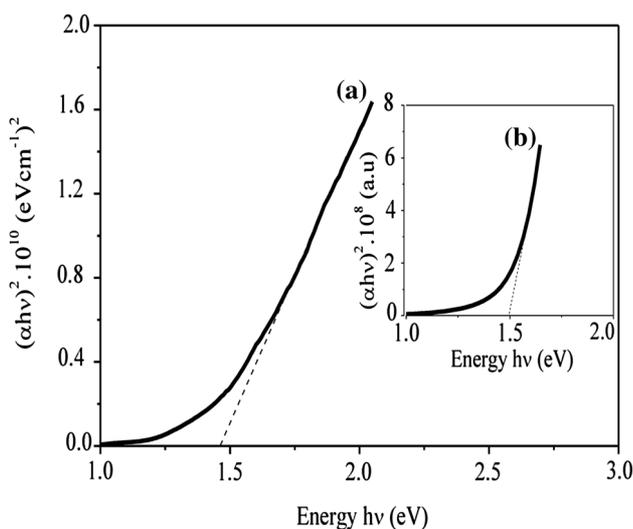


Fig. 4. Plot of $(\alpha h\nu)^2$ versus photon energy $h\nu$ of CZTS thin film (a experimental, b theoretical).

Electronic Properties

The total density of states and the partial density of states of states of CZTS calculated with the LDA-mBJ approximation are reported in Fig. 6. From this figure, we can study the atomic states hybridization and the contribution to the band in the band structure of the Kesterite-CZTS compound. The valence band maximum situated between -2 eV and the Fermi level (E_F) is strongly dominated by the Cu-d and S-p states with a slight contribution of the Sn-p, S-p, Cu-s and p states in the region from -6 eV to -2 eV. On the other hand, the conduction band minimum is mainly formed from the Sn-p and S-s/p bonding states.

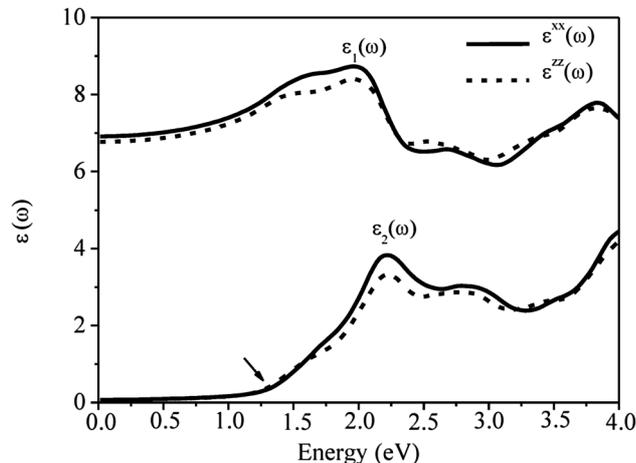


Fig. 5. Real $\epsilon_1(\omega)$ and imaginary $\epsilon_2(\omega)$ parts of dielectric function versus energy for Kesterite CZTS.

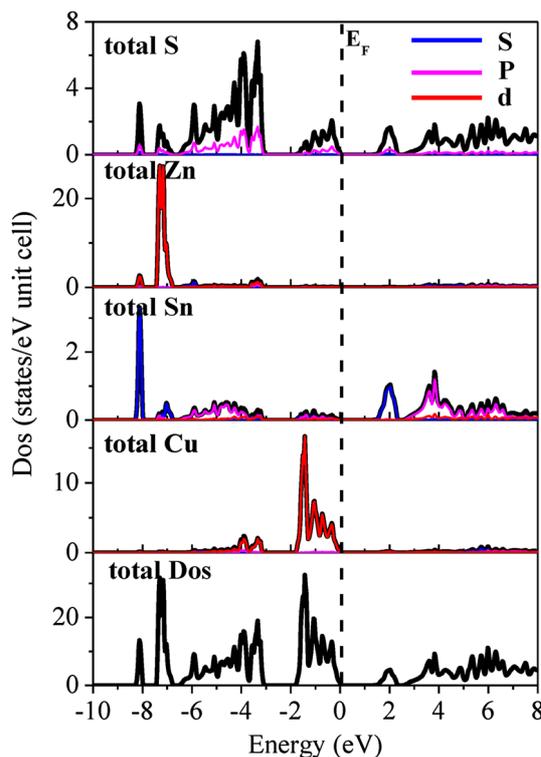


Fig. 6. Calculated total and partial density of states of Kesterite CZTS.

CONCLUSION

Thin films of CZTS have been successfully prepared by a thermal evaporation technique from CTS and ZnS initial powders obtained by a mechanical alloying process. X-ray diffraction results confirm the existence of a Kesterite structure as the main phase in both the powder and the thin film. The lattice parameter values of CZTS obtained from the XRD analysis and the DFT study are closely similar.

The Williamson–Hall method was used to qualitatively estimate the crystallite sizes and the microstrain. Experimental and theoretical analysis of the optical properties showed band gaps of, respectively, 1.46 eV and 1.5 eV. The calculated results by the LDA–mBJ functional have been found to be in good agreement with the experimental data and made $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ a promising material candidate for solar applications.

REFERENCES

1. F. Jiang and H. Shen, *Appl. Surf. Sci.* 280, 138 (2013).
2. O.P. Singh, R. Parmar, K.S. Gour, M.K. Dalai, J. Tawale, S.P. Singh, and V.N. Singh, *Superlattices Microstruct.* 88, 281 (2015).
3. H. Katagiri, *Thin Solid Films* 480, 426 (2005).
4. W. Shockley and H.J. Queisser, *J. Appl. Phys.* 32, 510 (1961).
5. X. Lu, Z. Zhuang, Q. Peng, and Y. Li, *Chem. Commun.* 47, 3141 (2011).
6. J. Kim, H. Hiroi, T.K. Todorov, O. Gunawan, M. Kuwahara, T. Gokmen, D. Nair, M. Hopstaken, B. Shin, Y.S. Lee, W. Wang, H. Sugimoto, and D.B. Mitzi, *Adv. Energy Mater.* 26, 7427 (2014).
7. B. Shin, O. Gunawan, Y. Zhu, N.A. Bajarczuk, S.J. Chey, and S. Guha, *Prog. Photovolt. Res. Appl.* 21, 72 (2013).
8. S.A. Vanalakar, G.L. Agawane, S.W. Shin, M.P. Suryawanshi, K.V. Gurav, K.S. Jeon, P.S. Patil, C.W. Jeong, J.Y. Kim, and J.H. Kim, *J. Alloys Compd.* 619, 109 (2015).
9. J.S. Seol, S.Y. Lee, J.C. Lee, H.D. Nam, and K.H. Kim, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 75, 155 (2003).
10. Y.P. Lin, Y.F. Chi, T.E. Hsieh, Y.C. Chen, and K.P. Huang, *J. Alloys Compd.* 654, 498 (2016).
11. G.L. Agawane, A.S. Kamble, S.A. Vanalakar, S.W. Shin, M.G. Gang, J.H. Yun, J. Gwak, A.V. Moholkar, and J.H. Kim, *Mater. Lett.* 158, 58 (2015).
12. Y.B. Kishore Kumar, G.S. Babu, P.U. Bhaskar, and V.S. Raja, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 93, 1230 (2009).
13. S. Bensalem, M. Chegaar, D. Maouche, and A. Bouhemadou, *J. Alloys Compd.* 589, 137 (2014).
14. M. Kumar and C. Persson, *Int. J. Theor. Appl. Sci.* 5, 1 (2013).
15. N. Benslim, S. Mehdaoui, O. Aissaoui, M. Benabdeslem, A. Bouasla, L. Bechiri, A. Otmani, and A. Portier, *J. Alloys Compd.* 489, 437 (2010).
16. P. Blaha, K. Schwarz, G. Madsen, D. Kvasnika, and J. Luitz, *WIEN2k*, revised edn. (Vienna, Austria, 2014).
17. F. Tran and P. Blaha, *Phys. Rev. Lett.* 102, 226401 (2009).
18. O. Jepsen and O.K. Andersen, *Solid State Commun.* 9, 1763 (1971).
19. M. Gajdos, K. Hummer, G. Kresse, J. Furthmuller, and F. Bechstedt, *Phys. Rev. B* 73, 045112 (2006).
20. A.H. Reshak, K. Nouneh, I.V. Kityk, J. Bila, S. Auluck, H. Kamarudin, and Z. Sekkat, *Int. J. Electrochem. Sci.* 9, 955 (2014).
21. A. Khare, *Synthesis and Characterization of Copper Zinc Tin Sulfide Nanoparticles and Thin Films*, Thesis, University of Minnesota (2012).
22. L. Alexander and H.P. Klug, *J. Appl. Phys.* 21, 137 (1950).
23. G.K. Williamson and W.H. Hall, *Acta Metall.* 1, 22 (1953).
24. H. Zhao and C. Persson, *Thin Solid Films* 519, 7508 (2011).
25. M. Pal, N.R. Mathews, R.S. Gonzalez, and X. Mathew, *Thin Solid Films* 535, 78 (2013).