

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE MOHAMED EL-BACHIR EL-IBRAHIMI - BORDJ BOU ARRERIDJ

THESE DE DOCTORAT

Présentée à la Faculté des Sciences et de la Technologie
Département de Sciences de la Matière

Pour l'obtention du Diplôme de
DOCTORAT EN SCIENCE

Spécialité

PHYSIQUE

THEME



Université Mohamed El Bachir El Ibrahimy - B.B.A.



Université Mohamed El Bachir El Ibrahimy - B.B.A.

**Etude des propriétés mécaniques et thermodynamiques du
matériau semi-conducteur CZTS utilisé pour les cellules solaires**

Par : **Mr. BOUTAHAR Lotfi**

Soutenu le : 07/07/2025, devant le jury composé de

Dr. Mohamed BENTOUMI	Président	MCA	Université de BBA
Pr. Zahir ROUABAH	Encadreur	Professeur	Université de BBA
Pr. Nadir BOUARISSA	Examineur	Professeur	Université de M'sila
Dr. Nadjat BENCHIHEUB	Examineur	MCA	Université de BBA
Dr. Rabie MEZOUAR	Examineur	MCA	Université de Sétif
Pr. Salah DAOUD	Invité	Professeur	Université de BBA

Année Universitaire 2024/2025

*A toute ma famille,
et aux gens que j'aime !*

Remerciements

Louange et gratitude infinie à Dieu Tout-Puissant, source de sagesse et de force, qui m'a accompagné tout au long de ce parcours ardu, m'accordant la patience et la persévérance nécessaires pour mener à bien ce travail.

J'exprime ma profonde reconnaissance à mon encadreur, monsieur ROUABAH Zahir, Professeur à l'université Mohamed El-Bachir El-Ibrahimi - Bordj Bou Arreridj, pour sa précieuse guidance, ses conseils éclairés et son soutien constant. Sa rigueur scientifique et son engagement ont été essentiels à la réussite de cette recherche.

Mes sincères remerciements vont également à monsieur DAOUD Salah, Professeur à l'université Mohamed El-Bachir El-Ibrahimi - Bordj Bou Arreridj, dont l'aide précieuse et les conseils avisés m'ont permis de surmonter plusieurs obstacles. Sa disponibilité a été d'une grande valeur dans l'aboutissement de ce travail.

Je tiens tout particulièrement à exprimer ma profonde gratitude à monsieur BENAMRANI Ammar, MCA à l'université Mohamed El-Bachir El-Ibrahimi - Bordj Bou Arreridj. Son implication déterminante, son encadrement bienveillant et son apport scientifique ont été d'un soutien inestimable. Grâce à lui, ce projet a pu prendre forme et atteindre son aboutissement.

Je tiens à exprimer ma profonde reconnaissance à chacun des membres du jury, qui ont accepté de procéder à l'expertise de ce travail. Leur engagement et la qualité de leurs observations constituent pour moi un véritable honneur et un apport précieux à l'enrichissement de cette recherche.

Je remercie chaleureusement Dr Mohammed BENTOUMI, Maître de Conférences A à l'Université de Bordj Bou Arreridj, pour avoir accepté de présider ce jury et pour l'attention qu'il portera à l'évaluation de ce mémoire.

J'adresse mes plus sincères remerciements à Pr. Nadir BOUARISSA, Professeur à l'Université de M'sila, pour l'honneur qu'il me fait en acceptant d'expertiser ce travail. Je suis particulièrement reconnaissant pour la profondeur de son regard scientifique, la rigueur de ses analyses et la richesse de ses suggestions, qui, j'en suis convaincu, apporteront une réelle valeur ajoutée à cette étude.

Mes remerciements vont également à Dr. Nadjat BENCHIHEUB, Maître de Conférences A à l'Université de Bordj Bou Arreridj, pour sa participation à l'expertise de ce mémoire et pour ses remarques constructives qui contribueront à en affiner le contenu.

Enfin, je remercie Dr. Rabie MEZOUAR, Maître de Conférences A à l'Université de Sétif, pour avoir accepté d'évaluer ce travail avec sérieux et attention. Ses observations éclairées seront d'une grande utilité pour améliorer la qualité scientifique de cette recherche.

Enfin, je remercie tous ceux qui, de près ou de loin, m'ont soutenu et encouragé durant ce parcours, qu'ils trouvent ici l'expression de ma profonde gratitude.

ملخص

تتناول هذه الأطروحة دراسة الخصائص الميكانيكية والحرارية الديناميكية للمواد شبه الموصلة $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) باستخدام حسابات أولية تعتمد على نظرية الكثافة الوظيفية (DFT). يتم دراسة هذه المادة لإمكاناتها في تطبيقات الطاقة الكهروضوئية بسبب تركيبها من عناصر وفيرة وغير سامة، وخصائصها المناسبة لتصنيع الأجهزة الشمسية منخفضة التكلفة. يركز التحليل بشكل أساسي على السلوكيات المرنة والميكانيكية لـ CZTS، بالإضافة إلى خصائصها الحرارية الديناميكية، بما في ذلك تغير خصائصها مع درجة الحرارة، مثل الطاقة الاهتزازية، والإنتروبيا الاهتزازية، والطاقة الحرة الاهتزازية، والسعة الحرارية. ويهدف هذا البحث إلى فهم أفضل للاستجابة الحرارية للمادة وإمكاناتها في التطبيقات الكهروضوئية. وتتفق النتائج التي تم الحصول عليها مع البيانات الموجودة في الأدبيات، مما يعزز موثوقية النهج النظري المتبع.

Résumé

Cette thèse est consacrée à l'étude des propriétés mécaniques et thermodynamiques du matériau semi-conducteur $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) en utilisant des calculs ab initio basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Ce matériau est étudié pour son potentiel dans les applications photovoltaïques en raison de sa composition à partir d'éléments abondants et non toxiques, et de ses propriétés adaptées à la fabrication de dispositifs solaires à faible coût. L'analyse porte principalement sur les comportements élastiques et mécaniques du CZTS, ainsi que sur ses propriétés thermodynamiques, notamment la variation de ses propriétés en fonction de la température, telles que l'énergie vibrationnelle, l'entropie vibrationnelle, l'énergie libre vibrationnelle et la capacité calorifique. L'objectif est de mieux comprendre la réponse thermique du matériau et son potentiel pour les applications photovoltaïques. Les résultats obtenus sont en accord avec les données existantes dans la littérature, renforçant ainsi la fiabilité de l'approche théorique adoptée.

Abstract

This thesis is dedicated to the study of the elastic, mechanical and thermodynamic properties of the semiconductor material $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) using ab initio calculations based on density functional theory (DFT). This material is investigated for its potential in photovoltaic applications due to its composition from abundant and non-toxic elements, as well as its properties suited for the fabrication of low-cost solar devices.

The analysis mainly focuses on the elastic and mechanical behavior of CZTS, as well as its thermodynamic properties, particularly the variation of its properties with temperature, such as vibrational energy, vibrational entropy, vibrational free energy, and heat capacity. The aim is to better understand the thermal response of the material and its potential for photovoltaic applications. The results obtained are consistent with existing data in the literature, thereby strengthening the reliability of the theoretical approach adopted.

Acronymes

QE	Quantum Espresso	Quantum Espresso
DFT	Théorie de la Fonctionnelle de la Densité	Density Functional Theory
BP	British Petroleum	British Petroleum
EPIA	Association Européenne du Photovoltaïque	European Photovoltaic Industry Association
AM	Air-Masse	Air Mass
MPP	Point de Puissance Maximale	Maximum Power Point
PERC	Cellule à Émetteur Passivé	Passivated Emitter Rear Cell
TOPCon	Contact Passivé par Oxyde Tunnel	Tunnel Oxide Passivated Contact
UV	Ultraviolets	Ultraviolet
OPV	Cellules Photovoltaïques Organiques	Organic Photovoltaic Cells
KS	Structure Kesterite	Kesterite Structure
ST	Structure Stannite	Stannite Structure
TCO	Oxyde Conducteur Transparent	Transparent Conductive Oxide
ITO	Oxyde d'Indium-Étain	Indium Tin Oxide
AZO	Oxyde de Zinc dopé à l'Aluminium	Aluminum-doped Zinc Oxide
LDA	Approximation de la Densité Locale	Local Density Approximation
GGA	Approximation du Gradient Généralisé	Generalized Gradient Approximation
PP	Pseudopotentiel	Pseudopotential
PW	Ondes Planes	Plane Waves
LAPW	Ondes Planes Augmentées Linéarisées	Linearized Augmented Plane Wave
USPP	Pseudopotentiels Ultrasouples	Ultrasoft Pseudopotentials

Liste des Figures

Chapitre I : Généralités sur les cellules solaires

Figure I-1 : Consommation mondiale d'énergie primaire par source. Les énergies renouvelables incluent le solaire, l'éolien, la géothermie, la biomasse et les déchets.	5
Figure I-2 : Capacité photovoltaïque globale cumulée à l'horizon 2030.	6
Figure I-3 : Production mondiale d'énergie renouvelable moderne par source.	7
Figure I-4 : Production Algérienne d'énergie renouvelable moderne par source.	8
Figure I-5 : Evolution des énergies renouvelables en Algérie à l'horizon 2030.	9
Figure I-6 : Normes de mesures du spectre d'énergie lumineuse émis par le soleil selon la convention AM.	11
Figure I-7 : Irradiance spectrale et puissance contenue dans divers spectres solaires, y compris global (G) et direct (D).	12
Figure I-8 : Structure de base d'une cellule solaire.	13
Figure I-9 : Schéma explicatif du fonctionnement d'une cellule solaire photovoltaïque.	14
Figure I-10 : Diagramme de bande d'une jonction P-N éclairée.	15
Figure I-11 : Circuit équivalent d'une cellule solaire photovoltaïque idéale.	16
Figure I-12 : Circuit équivalent d'une cellule solaire photovoltaïque réelle.	17
Figure I-13: Représentation des structures stannite (gauche) et kèsterite (droite).	22
Figure I-14: Empilement dans les trois structures : (a) kesterite, (b) kesterite désordonnée, (c) stannite.	23
Figure I-15: Efficacité des cellules solaires en fonction du gap de l'absorbeur E_g déduit du modèle de Shockley-Queisser.	26
Figure I-16: Structure d'une cellule standard à base de CZTS.	27

Chapitre II : Méthodes de calculs du premier principe

Figure II-1 : Représentation schématique des principaux choix disponibles dans le cadre de la	
---	--

DFT.	43
-----------	----

Chapitre III : Propriétés élastiques des solides

Figure III-1: Composantes normales et tangentielles d'un tenseur de contraintes.	47
---	----

Chapitre IV : Résultats et discussion

Figure IV-1 : Structure cristalline du composé $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ dans sa phase Kesterite.	63
--	----

Figure IV-2 : Variation de l'énergie totale E en fonction du volume V du matériau CZTS en phase Kesterite.	63
---	----

Figure IV-3 : Variations de V/V_0 du $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ en fonction de la pression jusqu'à 30 kbar.	65
---	----

Figure IV-4 : Variations de la densité cristalline du $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ en fonction de la pression jusqu'à 30 kbar.	66
--	----

Figure IV-5 : Variations du module de compressibilité B de $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ en fonction de la pression jusqu'à 30 kbar.	67
---	----

Figure IV-6 : Vitesse du son v_B versus pression jusqu'à 30 kbar pour le matériau CZTS.	67
--	----

Figure IV-7 : Variations de l'énergie vibratoire U_{ph} du matériau CZTS en fonction de la température T.	75
--	----

Figure IV-8 : Variations de l'énergie libre vibratoire F_{vib} du CZTS en fonction de la température T.	76
--	----

Figure IV-9 : Entropie S du matériau $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ en fonction de la température T.	77
--	----

Figure IV-10 : Capacité calorifique à volume constant C_V de $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ en fonction de la température T.	78
--	----

Liste des Tableaux

Chapitre III : Propriétés élastiques des solides

Tableau III-1 : Tenseurs de raideur en fonction de la symétrie du cristal.	50
Tableau III-2: Vitesses des ondes élastiques dans d'un solide cristallin cubique (^L onde longitudinale, ^T onde transversale).	58
Tableau III-3 : Types d'ondes et directions de propagation dans un cristal tétragonal.	59

Chapitre IV : Résultats et discussion

Tableau IV-1 : Les paramètres de réseau optimisés et le module d'incompressibilité, comparés aux données expérimentales et à d'autres données théoriques. * En utilisant une formule empirique.	64
Tableau IV-2 : Constantes élastiques C_{ij} (en GPa) de la phase késterite pour le matériau CZTS, ainsi que d'autres données de la littérature.	69
Tableau IV-3 : Constantes élastiques C_{ij} (en GPa) de la phase stannite pour le matériau semi-conducteur CZTS, ainsi que d'autres données de la littérature.	69
Tableau IV-4 : Modules d'élasticité (B, G, E, H_V et H en GPa, tandis que B/G et ν sont sans dimension) des phases KS et ST pour le matériau CZTS, ainsi que d'autres données de la littérature.	71
Tableau IV-5 : Densité cristalline ρ (in g/cm^3), vitesses des ondes sonores en compression v_l , en cisaillement v_t , moyenne v_m et en volume (en m/s), température de Debye θ_D (en K), et paramètre de Grüneisen acoustique γ des phases KS et ST pour le matériau CZTS.	73

Sommaire

Remerciements

Résumé

Liste des Figures

Liste des Tableaux

Introduction générale 1

Chapitre I : Généralités sur les cellules solaires

I-1 Introduction 3

I-2 Consommation mondiale d'énergie 4

I-3 Photovoltaïque dans le monde 6

I-4 Photovoltaïque en Algérie 7

I-5 Technologie photovoltaïque 10

I-5-1 Rayonnement solaire 10

I-5-2 Effet photovoltaïque 12

I-5-3 Principe de fonctionnement d'une cellule solaire photovoltaïque 13

I-5-4 Cellule solaire idéale 15

I-5-5 Cellule solaire réelle 16

I-5-6 Caractéristiques d'une cellule solaire 17

I-5-6-1 Courant de court-circuit (I_{sc}) 18

I-5-6-2 Tension en circuit ouvert (V_{oc}) 18

I-5-6-3 Point de puissance maximale (MPP - Maximum Power Point) 18

I-5-6-4 Rendement (η) 18

I-5-6-5 Facteur de forme (FF) 18

I-5-6-6 Résistance série (R_s)	18
I-5-6-7 Résistance parallèle (shunt) (R_{sh})	19
I-5-6-8 Température de fonctionnement	19
I-5-6-9 Courant photo-généré (I_{ph})	19
I-5-6-10 Coefficient de température	19
I-5-7 Générations de cellules photovoltaïques	19
I-5-7-1 Première génération	19
I-5-7-2 Deuxième génération	20
I-5-7-3 Troisième génération	21
I-6 Cellules solaires à base de CZTS/Se	21
I-6-1 Structure cristalline du CZTS	22
I-6-2 Propriétés électriques du CZTS	24
I-6-3 Propriétés optiques du CZTS	25
I-6-4 Structure d'une cellule standard à base de CZTS	26
I-7 Conclusion	27
Références I	

Chapitre II : Méthodes de calculs du premier principe

II-1 Introduction	29
II-2 Approximations basées sur la fonction d'onde	29
II-2-1 Equation de Schrödinger pour un cristal	29
II-2-2 Approximation de Born Oppenheimer	31
II-2-3 Approche de Hartree	32

II-2-4	Approximation de Hartree-Fock	33
II-3	Théorie de fonctionnelle de la densité (DFT)	33
II-3-1	Introduction	33
II-3-2	Théorème de Hohenberg-Kohn	34
II-3-3	Equations de Kohn-Sham	35
II-3-4	Energie d'échange et de corrélation	36
II-3-4-1	Approximation de la densité locale (LDA)	37
II-3-4-2	Approximation du gradient généralisé (GGA)	38
II-4	Méthode du pseudopotentiel	39
II-4-1	Introduction	39
II-4-2	Théorème de Bloch	39
II-4-3	Echantillonnage de la première zone de Brillouin	41
II-4-4	Energie de coupure	41
II-4-5	Approximation du cœur gelé "frozencore approximation"	41
II-4-6	Méthode du pseudopotentiel	42
II-5	Conclusion	43
	Références II	

Chapitre III : Propriétés élastiques des solides

III-1	Introduction	45
III-2	Tenseur de contraintes	46
III-3	Tenseur de déformations	47

III-4 Matrice des constantes élastiques	48
III-5 Modules en mécanique des milieux continus	53
III-5-1 Module de cisaillement (G)	53
III-5-2 Module de compressibilité (K)	54
III-5-3 Modules apparents (Voigt, Reuss et Hill)	55
III-5-3-1 Module de Voigt (hypothèse d'iso-déformation)	55
III-5-3-2 Module de Reuss (hypothèse d'iso-contrainte)	55
III-5-3-3 Module de Hill	56
III-5-4 Coefficient de Poisson	56
III-6 Vitesses des ondes élastiques	57
III-7 Conclusion	60

Références III

Chapitre IV : Résultats et discussion

IV-1 Introduction	61
IV-2 Présentation de la méthode de calcul	62
IV-3 Résultats et discussion	62
IV-3-1 Paramètres structuraux	62
IV-3-2 Module de compressibilité et vitesse des ondes de son en volume	66
IV-3-3 Constantes élastiques	68
IV-3-4 Modules d'élasticité et la microdureté	70
IV-3-5 Vitesses des ondes sonores, paramètre de Grüneisen et température de Debye	71

IV-3-6 Propriétés thermodynamiques du CZTS	74
IV-3-6-1 Énergie vibrationnelle de Debye	74
IV-3-6-2 Énergie libre vibrationnelle	75
IV-3-6-3 Entropie vibrationnelle	76
IV-3-6-4 Capacité calorifique à volume constant	77
IV-4 Conclusion	78
Références IV	
Conclusion générale	80

Introduction Générale

Introduction générale

Dans un contexte mondial marqué par la nécessité de diversifier les sources d'énergie et de réduire l'empreinte carbone, l'exploitation de l'énergie solaire constitue une solution prometteuse [1]. Les cellules solaires, dispositifs permettant la conversion directe de l'énergie solaire en électricité, sont au cœur des recherches en matériaux et en physique du solide [2]. Parmi les matériaux émergents dans le domaine du photovoltaïque, le $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) suscite un intérêt croissant en raison de sa composition exempte de métaux rares et toxiques, de son abondance sur Terre et de ses propriétés optoélectroniques favorables [3]. Toutefois, avant de pouvoir être utilisé de manière optimale dans des cellules solaires, une compréhension approfondie de ses propriétés structurales et mécaniques est indispensable [4].

L'objectif principal de ce travail est d'étudier les paramètres structuraux, mécaniques et thermodynamiques du matériau CZTS en s'appuyant sur des méthodes de calcul *ab initio*. Pour ce faire, nous avons utilisé le logiciel Quantum Espresso (QE) et le package Thermo_pw [5, 6], qui permettent d'explorer les propriétés élastiques des solides et d'obtenir des prédictions précises sur le comportement microscopique du CZTS.

Cette thèse est structurée en quatre chapitres. Le premier chapitre est consacré aux généralités sur les cellules solaires. Il met en évidence les principes fondamentaux de la conversion photovoltaïque et les différentes générations de cellules solaires, tout en situant le CZTS dans ce panorama technologique [7]. Le deuxième chapitre s'intéresse aux méthodes de calcul du premier principe, en particulier la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), qui constitue un outil fondamental pour modéliser les propriétés électroniques et structurales des matériaux [8]. Le troisième chapitre explore les propriétés élastiques des solides, en insistant sur leur importance pour la stabilité mécanique et la performance des dispositifs photovoltaïques [9].

Enfin, le dernier chapitre présente les résultats obtenus et leur discussion. L'accent est mis sur l'analyse des paramètres structuraux, mécaniques et thermodynamiques du CZTS, en mettant particulièrement en évidence ses propriétés élastiques obtenues par simulation. L'étude des propriétés élastiques et thermiques du CZTS est d'une importance capitale dans le cadre de l'élaboration des cellules solaires. En effet, la stabilité mécanique du matériau conditionne la durabilité des dispositifs photovoltaïques et leur résistance aux cycles thermiques inhérents aux variations environnementales. L'étude des constantes élastiques permet de caractériser la rigidité du matériau CZTS, notamment à travers des paramètres tels que le module de Young, le module de cisaillement et le coefficient de Poisson. Ces paramètres sont cruciaux pour évaluer la faisabilité de son intégration dans des dispositifs photovoltaïques, car ils influencent la stabilité mécanique des couches minces et leur résistance aux contraintes externes [10].

De même, une meilleure compréhension des propriétés thermodynamiques permet d'anticiper les déformations induites par la chaleur et d'optimiser la conception des cellules solaires à base de CZTS. Ces considérations sont essentielles pour garantir une performance stable et une durée de vie prolongée des dispositifs photovoltaïques intégrant ce matériau prometteur. L'analyse thermodynamique du CZTS, réalisée grâce aux calculs *ab initio* permet d'examiner son comportement en fonction de la température et de la pression. À l'aide du package Thermo_pw, nous avons étudié l'évolution de l'énergie libre, de la chaleur spécifique et du coefficient de dilatation thermique du matériau, fournissant ainsi des informations essentielles sur sa stabilité thermique. Ces résultats constituent une avancée majeure pour la compréhension du CZTS et son optimisation dans des conditions réelles d'exploitation.

En somme, cette étude ambitionne de fournir des bases solides pour l'optimisation du CZTS dans les applications photovoltaïques, en combinant une approche théorique rigoureuse et des outils de simulation avancés [11]. Les résultats obtenus pourront ainsi servir de référence pour de futures recherches visant à améliorer l'efficacité des cellules solaires à base de ce matériau prometteur [12].

Références

- [1] Green, M. A., Dunlop, E. D., Hohl-Ebinger, J., Yoshita, M., Kopidakis, N., & Ho-Baillie, A. W. Y. Solar cell efficiency tables (Version 56). *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 28(7), 629-638. (2020).
- [2] Shockley, W., & Queisser, H. J. Detailed balance limit of efficiency of p-n junction solar cells. *Journal of Applied Physics*, 32(3), 510-519. (1961).
- [3] Giraldo, S., Jehl, Z., Placidi, M., Izquierdo-Roca, V., Pérez-Rodríguez, A., & Saucedo, E. Progress and perspectives of thin film kesterite photovoltaic technology: A critical review. *Advanced Materials*, 31(16), 1806692. (2019).
- [4] Wang, W., Winkler, M. T., Gunawan, O., Gokmen, T., Todorov, T. K., Zhu, Y., & Mitzi, D. B. Device characteristics of CZTSSe thin-film solar cells with 12.6% efficiency. *Advanced Energy Materials*, 4(7), 1301465. (2014).
- [5] Giannozzi, P., Baroni, S., Bonini, N., Calandra, M., Car, R., Cavazzoni, C., ... & Wentzcovitch, R. M. QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 21(39), 395502. (2009).
- [6] Giannozzi, P., Andreussi, O., Brumme, T., et al. Advanced capabilities for materials modelling with QUANTUM ESPRESSO. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 29, 465901. DOI : 10.1088/1361-648X/aa8f79. (2017).
- [7] Sze, S. M., & Ng, K. K. *Physics of Semiconductor Devices*. John Wiley & Sons. (2006).
- [8] Hohenberg, P., & Kohn, W. Inhomogeneous electron gas. *Physical Review*, 136(3B), B864. (1964).
- [9] Nye, J. F. *Physical properties of crystals: their representation by tensors and matrices*. Oxford University Press. (1985).
- [10] Li, J., Zhang, Y., Wang, Y., & Zhao, X. Mechanical properties and stability of kesterite CZTS: A first-principles study. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 121, 105439. (2021).
- [11] Liu, F., Sun, K., Wang, W., Zhang, J., Zhang, W., & Yan, C. Progress on efficiency improvement of pure sulfide kesterite solar cells. *Solar RRL*, 4(8), 2000136. (2020).
- [12] Mitzi, D. B., Gunawan, O., Todorov, T. K., Wang, K., & Guha, S. The path towards a high-performance solution-processed kesterite solar cell. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 95(6), 1421-1436. (2011).

CHAPITRE I

GÉNÉRALITÉS

SUR LES

CELLULES SOLAIRES

Chapitre I

Généralités sur les cellules solaires

I-1 Introduction

L'énergie est un élément central du développement économique et social. La consommation énergétique mondiale ne cesse de croître en raison de l'augmentation démographique et de l'intensification des activités industrielles et urbaines. Selon les données récentes, la demande énergétique mondiale est dominée par les combustibles fossiles, représentant une part majeure de la production énergétique. Cette dépendance pose des défis environnementaux considérables, notamment en termes d'émissions de gaz à effet de serre et de réchauffement climatique.

En Algérie, pays riche en ressources naturelles, la consommation énergétique repose principalement sur les hydrocarbures. Cependant, l'épuisement progressif des réserves fossiles et les engagements internationaux en matière de développement durable ont poussé le pays à envisager des solutions alternatives. L'intégration des énergies renouvelables, en particulier l'énergie solaire, est désormais au cœur des stratégies nationales pour diversifier le mix énergétique.

Parmi les technologies solaires, le photovoltaïque joue un rôle clé dans la production d'électricité propre. Les cellules solaires, qui constituent l'élément de base des systèmes photovoltaïques, ont évolué au fil des décennies. Les premières générations de cellules solaires, à base de silicium cristallin, dominent encore le marché en raison de leur maturité technologique et de leurs rendements élevés. Cependant, ces technologies présentent des limites, notamment leur coût élevé et leur dépendance à des matériaux rares.

Les recherches se sont ainsi orientées vers des technologies de nouvelle génération, telles que les cellules solaires à base de matériaux semi-conducteurs innovants. Parmi celles-ci, les cellules solaires à base de cuivre-zinc-étain-soufre (CZTS) suscitent un intérêt croissant. Ces matériaux, composés d'éléments abondants, peu coûteux et non toxiques, offrent une alternative prometteuse pour répondre à la demande croissante en énergie tout en respectant les impératifs environnementaux.

Ce chapitre vise à explorer le contexte global et local de la consommation énergétique, tout en mettant en lumière les avancées dans le domaine photovoltaïque, avec un accent particulier sur les cellules solaires CZTS, leur potentiel et leurs perspectives d'avenir.

I-2 Consommation mondiale d'énergie

La Revue statistique de l'énergie mondiale était autrefois publiée par British Petroleum (BP). Reconnue comme l'une des sources les plus importantes et crédibles de données énergétiques au niveau mondial, elle fournit des statistiques complètes sur l'énergie depuis 1952. BP a édité la 71^e édition de cette publication en 2022. Désormais, à partir de cette année, la Revue est produite par l'Energy Institute (EI), un organisme professionnel accrédité regroupant les experts du secteur énergétique [1].

Voici les principaux enseignements tirés des données de 2022 :

- **Progrès remarquables des énergies renouvelables :** Le déploiement des énergies renouvelables dans le secteur électrique a poursuivi sa progression rapide, porté par l'énergie solaire et éolienne. En 2022, les nouvelles capacités installées dans ces deux secteurs ont atteint un niveau record. Ensemble, le solaire et l'éolien ont représenté une part inédite de 12 % de la production d'électricité mondiale, avec une croissance de 25 % pour le solaire et de 13,5 % pour l'éolien.
- **Hausse de la consommation d'énergie primaire :** La consommation mondiale d'énergie primaire a augmenté d'environ 1 % en 2022, dépassant de près de 3 % le niveau de 2019 (avant la pandémie du Covid). Malgré cette évolution, les combustibles fossiles ont maintenu leur domination, représentant près de 82 % de la consommation totale.
- **Croissance des émissions liées à l'énergie :** Les émissions mondiales de gaz à effet de serre liées à l'énergie ont continué de croître, enregistrant une hausse de 0,8 %, malgré le développement soutenu des énergies renouvelables [1].

Ce bilan souligne à la fois les défis persistants liés à la transition énergétique et les progrès réalisés dans le déploiement des technologies durables.

La figure I-1 montre la consommation mondiale d'énergie primaire par source. Les énergies renouvelables incluent le solaire, l'éolien, la géothermie, la biomasse et les déchets [1].

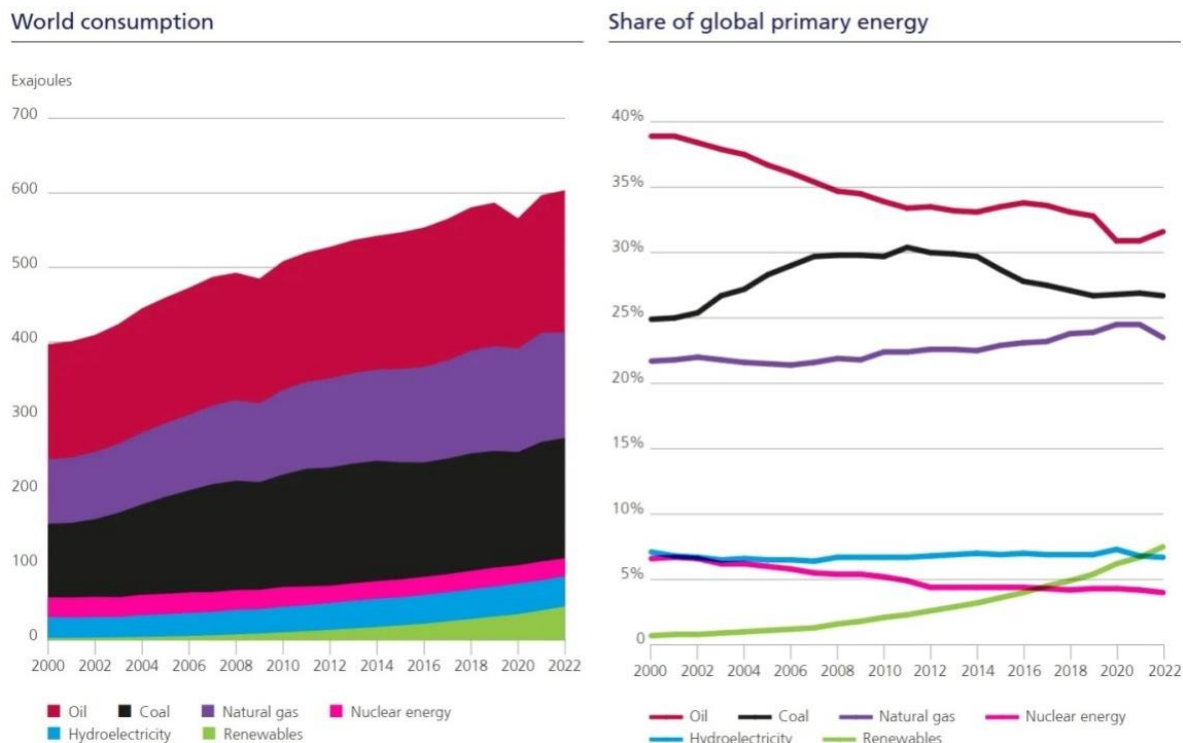


Figure I-1 : Consommation mondiale d'énergie primaire par source. Les énergies renouvelables incluent le solaire, l'éolien, la géothermie, la biomasse et les déchets [1].

Énergie primaire : La croissance de la demande d'énergie primaire a nettement ralenti en 2022, atteignant +1,1 % contre +5,5 % en 2021. Cette hausse a porté la consommation mondiale à environ 3 % au-dessus des niveaux de 2019, avant la pandémie. La consommation a augmenté dans toutes les régions sauf en Europe (-3,8 %) et dans la CEI (-5,8 %). Les énergies renouvelables (incluant le solaire, l'éolien, la géothermie, la biomasse et les déchets, mais excluant l'hydroélectricité) ont vu leur part dans la consommation d'énergie primaire atteindre 7,5 %, soit une progression de près de 1 % sur un an. Les combustibles fossiles restent dominants, représentant toujours 82 % de la consommation totale [1].

Émissions de carbone : Les émissions de CO₂ provenant de l'énergie, des processus industriels, du torchage et du méthane (en équivalent CO₂) ont continué d'augmenter, atteignant un nouveau record de 39,3 GtCO₂e (+0,8 %) en 2022. Les émissions liées à l'utilisation de l'énergie ont augmenté de 0,9 %, atteignant 34,4 GtCO₂. À l'inverse, celles issues du torchage ont diminué de 3,8 %, tandis que les émissions dues au méthane et aux processus industriels ont reculé de 0,2 % [1].

Électricité : La production mondiale d'électricité a progressé de 2,3 % en 2022, un rythme inférieur à celui de 2021 (+6,2 %). Les énergies renouvelables (hors hydroélectricité) ont

couvert 84 % de la hausse nette de la demande.

L'éolien et le solaire ont atteint une part record de 12 % de la production électrique mondiale, enregistrant une croissance respective de 25 % et 13,5 %. Leur production combinée a une nouvelle fois dépassé celle de l'énergie nucléaire. Le charbon est resté la principale source d'électricité, avec une part de 35,4 %, légèrement inférieure à celle de 2021 (35,8 %). La production d'électricité à base de gaz naturel est restée stable, représentant environ 23 %.

Ce bilan souligne la complexité de la transition énergétique mondiale, marquée par des records historiques, une dépendance persistante aux combustibles fossiles et des avancées notables dans les énergies renouvelables [1].

I-3 Photovoltaïque dans le monde

Selon l'Association européenne du photovoltaïque (EPIA), la capacité installée de panneaux solaires pourrait atteindre environ 1800000 MW d'ici 2030 (Figure I-2), représentant ainsi 14 % de la consommation mondiale d'électricité. À cet horizon, l'énergie solaire photovoltaïque serait en mesure de fournir de l'électricité à plus de 4,5 milliards de personnes, dont 3,2 milliards vivant dans les pays en développement. Dans ces régions, le photovoltaïque se positionne comme une solution de production d'électricité de plus en plus compétitive, en particulier dans les zones éloignées des réseaux électriques traditionnels [2]

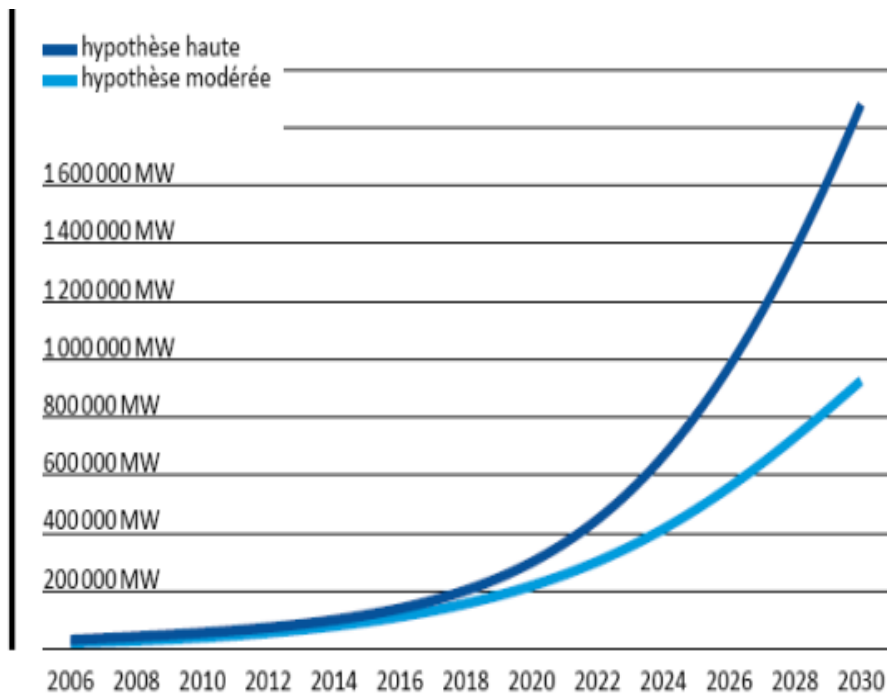


Figure I-2: Capacité photovoltaïque globale cumulée à l'horizon 2030 [2].

La production moderne d'énergie renouvelable dans le monde est en forte croissance, portée par l'essor des technologies solaires, éoliennes, géothermiques, biomasse et des déchets, qui remplacent progressivement les énergies fossiles. Le solaire photovoltaïque et l'éolien sont les principales sources d'énergie renouvelable, représentant la majeure partie des nouvelles capacités installées. En 2022, les énergies renouvelables ont contribué à environ 28 % de la production mondiale d'électricité, avec une part prépondérante pour le solaire et l'éolien, dont les capacités ont connu des augmentations records (Figure I-3) [3]. Le solaire continue de dominer dans les régions ensoleillées, offrant une solution particulièrement adaptée pour les pays en développement, tandis que l'éolien s'impose comme une source clé dans les zones côtières et les régions à fort potentiel de vent. La biomasse et la géothermie, bien que plus petites en termes de capacité installée, jouent également un rôle important dans certains pays, en particulier pour la production d'énergie thermique et la gestion des déchets. Cette diversification des sources renouvelables permet de renforcer la résilience énergétique mondiale tout en réduisant les émissions de gaz à effet de serre.

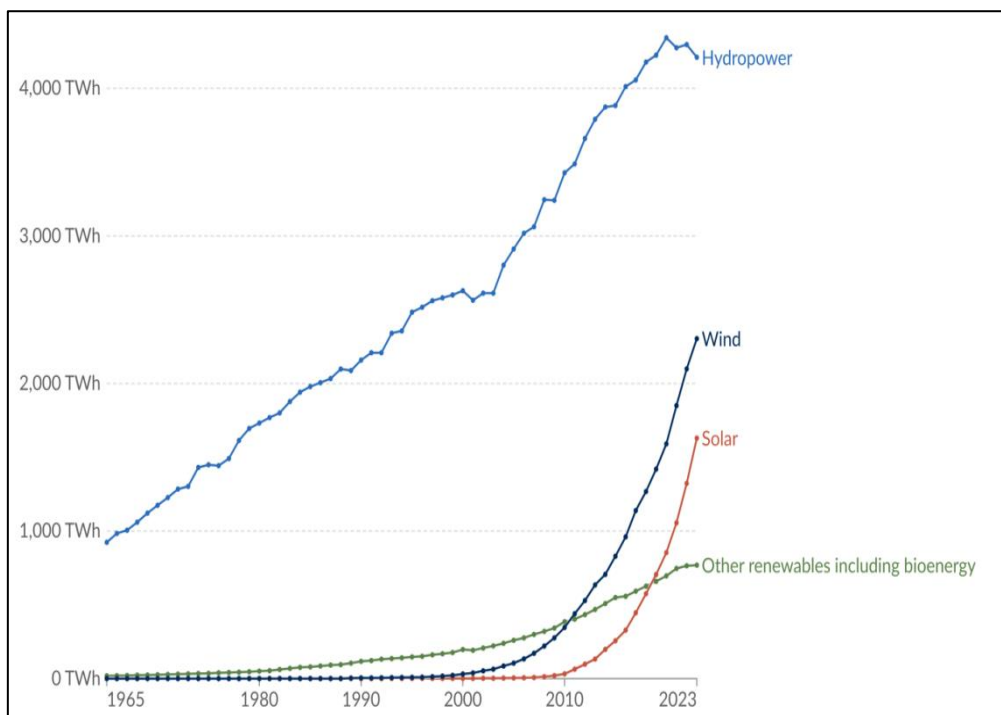


Figure I-3 : Production mondiale d'énergie renouvelable moderne par source [3].

I-4 Photovoltaïque en Algérie

En Algérie, la production d'énergie renouvelable connaît un développement progressif, soutenu par une forte capacité de ressources naturelles. Le pays bénéficie d'un ensoleillement

exceptionnel, ce qui favorise la croissance de l'énergie solaire photovoltaïque. Récemment, l'Algérie a commencé à déployer plusieurs projets solaires à grande échelle, visant à diversifier son mix énergétique et à réduire sa dépendance aux hydrocarbures (Figure I-4). Le gouvernement algérien a mis en place des plans ambitieux pour atteindre 15000 MW d'énergie solaire d'ici 2035, avec des projets comme la centrale solaire de Ben Badis et d'autres initiatives dans le sud du pays. Parallèlement, l'énergie éolienne commence à émerger, notamment dans les régions côtières, où les conditions de vent sont favorables. Cependant, bien que les énergies renouvelables représentent encore une faible part de la production énergétique totale du pays, la stratégie nationale met l'accent sur le développement durable et l'intégration croissante des énergies renouvelables. L'Algérie cherche également à exploiter ses ressources géothermiques et biomasse, bien que ces secteurs soient encore en phase d'exploration. En somme, bien que l'Algérie ait encore un long chemin à parcourir, elle dispose d'un potentiel énorme pour devenir un acteur majeur de l'énergie renouvelable en Afrique du Nord [4].

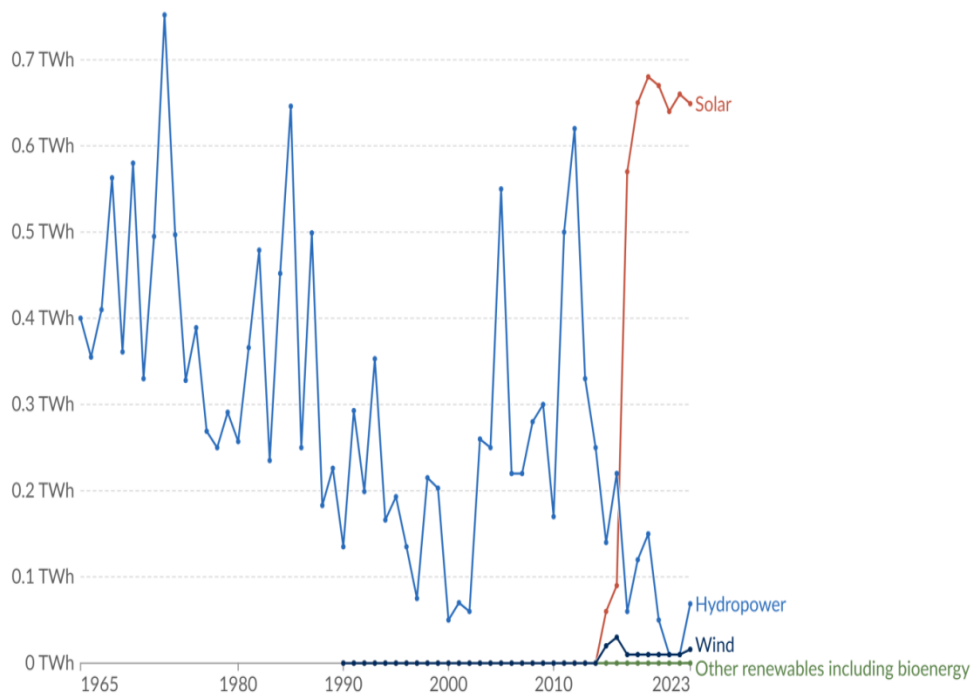


Figure I-4 : Production Algérienne d'énergie renouvelable moderne par source [3].

L'Algérie entame une nouvelle ère énergétique axée sur la durabilité, avec un engagement fort dans les énergies renouvelables. Le programme mis à jour vise à installer une capacité de 22000 MW d'ici 2030, dont 12000 MW pour le marché national, et une capacité d'exportation potentielle allant jusqu'à 10000 MW [4]. Dans ce cadre, le pays aspire à se positionner comme

un acteur clé dans la production d'électricité à partir de sources photovoltaïques et éoliennes, tout en intégrant des technologies comme la biomasse, la cogénération, la géothermie, et, au-delà de 2021, le solaire thermique. Ces filières énergétiques devraient stimuler un développement économique durable et favoriser un modèle de croissance innovant. D'ici 2030, 37 % de la capacité installée et 27 % de la production d'électricité destinée à la consommation nationale devraient provenir de sources renouvelables [5]. Le passage à 22000 MW d'énergies renouvelables permettra d'économiser environ 300 milliards de m³ de gaz naturel, soit l'équivalent de huit fois la consommation nationale de 2014. Avec un potentiel solaire exceptionnel, l'Algérie perçoit cette transition comme un levier stratégique pour le développement économique et social, notamment en encourageant l'implantation d'industries créatrices de richesse et d'emplois. La figure I-5 suggère l'évolution des énergies renouvelables en Algérie à l'horizon 2030 [4].

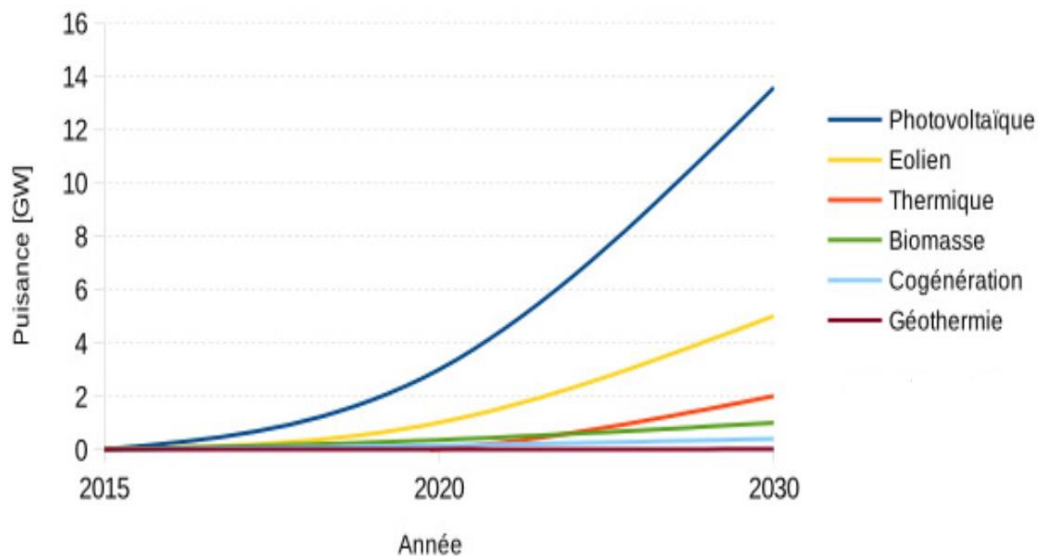


Figure I-5 : Evolution des énergies renouvelables en Algérie à l'horizon 2030 [4].

Dans son plan 2020, le gouvernement a apporté quelques ajustements au programme de transition énergétique, à travers un plan d'action jusqu'en 2035 visant à augmenter la capacité d'exploitation des énergies renouvelables pour produire 4 000 mégawatts d'ici 2024, et 15 000 mégawatts d'ici 2035. Cela permettra d'économiser près de 240 milliards de m³ de gaz naturel.

I-5 Technologie photovoltaïque

I-5-1 Rayonnement solaire

Le soleil représente la source d'énergie la plus importante à l'échelle mondiale. Dans l'espace, hors de l'atmosphère terrestre, l'énergie totale transportée par le rayonnement solaire sur la distance entre le soleil et la Terre est d'environ 1350 W/m^2 (AM0) [6]. Ce rayonnement s'étend sur un spectre qui va de l'ultraviolet ($0,2 \mu\text{m}$) à l'infrarouge lointain ($2,5 \mu\text{m}$). Cependant, lorsque ce rayonnement atteint la surface de la Terre, son spectre subit une atténuation significative par rapport à celui observé dans l'espace. Cette transformation résulte de phénomènes d'absorption et de diffusion provoqués par les différents composants de l'atmosphère, notamment les gaz, l'eau et les poussières.

Des gaz tels que l'ozone (O_3), la vapeur d'eau (H_2O) et le dioxyde de carbone (CO_2) absorbent des bandes spécifiques de fréquences, en particulier dans la région infrarouge [7]. Par ailleurs, les particules de poussières et les molécules présentes dans l'atmosphère contribuent à une diffusion étendue sur l'ensemble du spectre solaire. Ces interactions modifient non seulement l'intensité globale du rayonnement solaire arrivant au sol mais également sa répartition spectrale. De plus, les conditions climatiques et la latitude du lieu d'observation influencent fortement le spectre solaire perçu à travers l'atmosphère. Par exemple, les nuages, l'humérification atmosphérique et la position géographique déterminent la quantité et la qualité de l'énergie solaire disponible au niveau de la surface terrestre [7].

Ces phénomènes soulignent l'importance de considérer les paramètres atmosphériques et climatiques lors de l'étude et de l'exploitation de l'énergie solaire pour diverses applications, qu'il s'agisse de la production d'électricité photovoltaïque ou de systèmes thermiques.

La notion d'Air-Masse (AM) a été développée pour permettre la comparaison des performances des cellules solaires de manière universelle et pour caractériser le spectre solaire en termes d'énergie émise. L'Air-Masse mesure la puissance absorbée par l'atmosphère en fonction de l'angle du soleil par rapport au zénith (θ) (Figure I-6) [8].

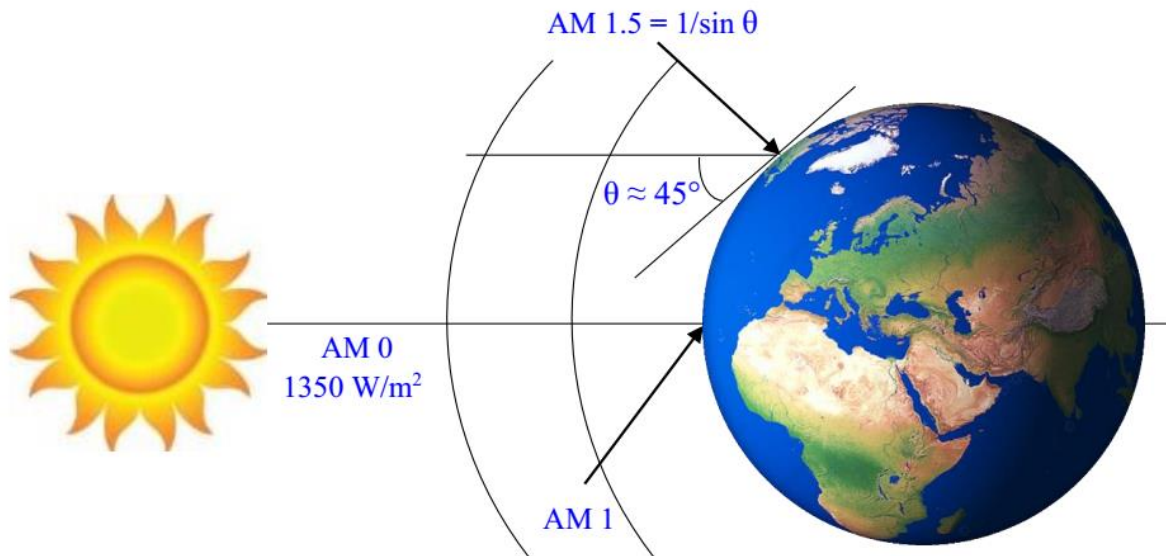


Figure I-6 : Normes de mesures du spectre d'énergie lumineuse émis par le soleil selon la convention AM [8].

Il existe plusieurs valeurs d'AM : AM0 correspond à l'irradiance hors atmosphère, utilisée pour prédire le comportement des cellules dans des applications spatiales, avec une puissance d'environ 1350 W/m². AM1 désigne l'irradiance directe reçue au sol lorsque le soleil est au zénith ($\theta = 0^\circ$), soit une puissance d'environ 1000 W/m². Enfin, AM1.5 représente le spectre le plus étudié, où l'irradiance reçue au sol est à un angle de 45° [8].

Ce spectre se divise en deux catégories : AM1.5D, qui désigne le rayonnement direct avec une puissance d'environ 833 W/m², et AM1.5G, qui représente le rayonnement global, incluant à la fois le rayonnement direct et diffus, avec une puissance d'environ 1000 W/m² [8]. La figure I-7 montre l'irradiance spectrale et puissance contenue dans divers spectres solaires, y compris global (G) et direct (D) [9].

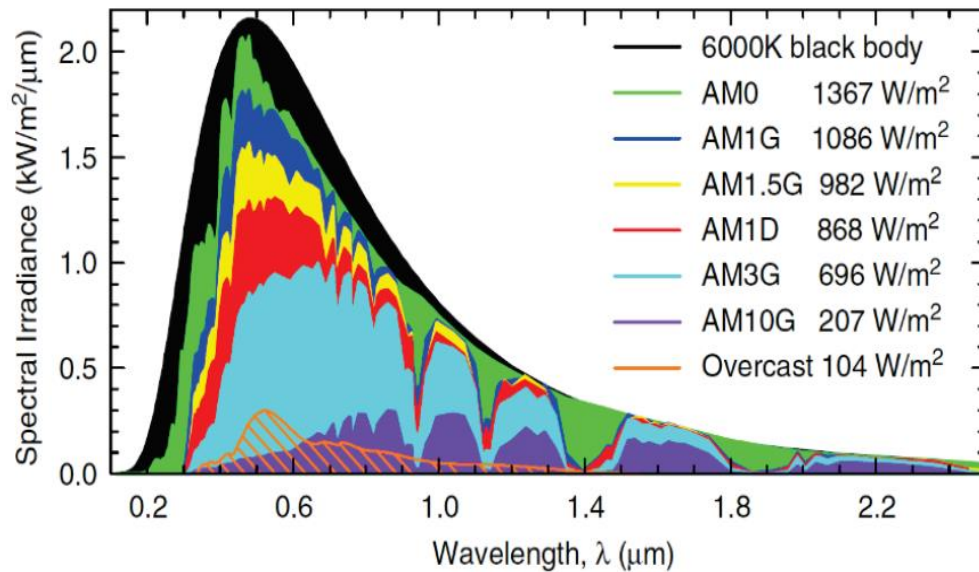


Figure I-7 : Irradiance spectrale et puissance contenue dans divers spectres solaires, y compris global (G) et direct (D) [9].

I-5-2 Effet photovoltaïque

L'énergie photovoltaïque repose sur les propriétés des matériaux semi-conducteurs. Les semi-conducteurs sont capables d'absorber des photons dont l'énergie $E_{\text{photon}} = h\nu$ (où h est la constante de Planck et ν la fréquence de la lumière) est supérieure au gap énergétique (E_g) de ce matériau. Lorsque l'énergie du photon est absorbée par le semi-conducteur, l'énergie d'un électron dans la bande de valence est transférée à la bande de conduction. Son absence dans la bande de valence est modélisée par un trou, porteur de charge positive. Ainsi, l'absorption du photon génère une paire électron-trou.

Si l'énergie du photon est supérieure au gap énergétique du matériau, l'excès d'énergie est libéré par l'électron sous forme de phonon (thermalisation). Cependant, un matériau semi-conducteur seul ne peut pas générer de courant électrique. En utilisant uniquement un semi-conducteur, les paires électron-trou ne peuvent pas être collectées et finissent toutes par se recombiner après un certain temps (durée de vie des porteurs) [10].

Pour générer un courant, on utilise une jonction p-n au lieu d'un simple semi-conducteur. Le champ électrique formé par cette jonction sépare les électrons et les trous, qui sont collectés dans les électrodes respectives. En général, dans une cellule solaire, seul un des deux composants de la jonction (p ou n) est utilisé comme matériau absorbant la lumière. Les cellules photovoltaïques sont donc conçues avec une couche absorbante bien plus épaisse que l'autre couche formant la jonction [11].

La structure de base d'une cellule solaire photovoltaïque est illustrée dans la figure I-8. Pour capturer efficacement les photons tout en minimisant l'ombrage, le contact avant est réalisé avec une grille métallique. Le contact arrière, en revanche, occupe l'intégralité de l'arrière de la cellule. Selon la technologie utilisée, d'autres couches peuvent être ajoutées à cette structure de base [10].

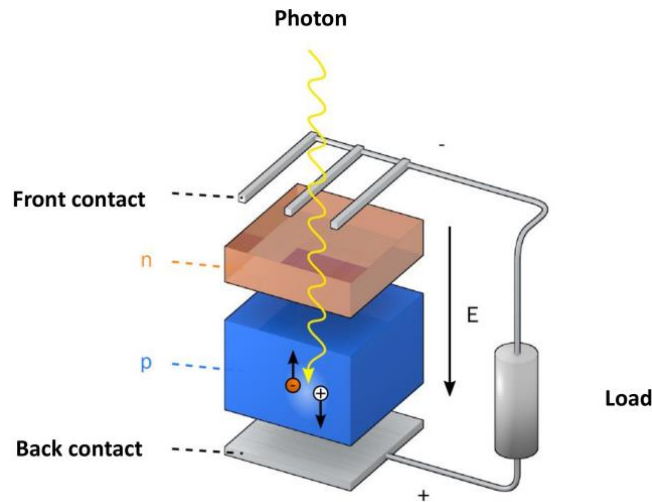


Figure I-8 : Structure de base d'une cellule solaire [10].

I-5-3 Principe de fonctionnement d'une cellule solaire photovoltaïque

Pour concevoir une cellule solaire, il est nécessaire d'utiliser un matériau photoconducteur, dont la conductivité électrique augmente lorsqu'il est exposé à un rayonnement électromagnétique. Les semiconducteurs, dont la concentration en charges libres est relativement faible par rapport aux métaux, sont des exemples typiques de matériaux photoconducteurs. Pour qu'un électron, initialement lié à son atome (dans la bande de valence ou les niveaux donneurs), devienne libre et puisse participer à la conduction du courant, il doit recevoir une quantité d'énergie minimale pour atteindre des niveaux énergétiques plus élevés, tels que la bande de conduction ou les niveaux accepteurs. Cette énergie minimale est appelée l'énergie du gap, notée E_g . La valeur de ce gap varie selon le matériau semi-conducteur : elle est de 1,12 eV pour le silicium cristallin (c-Si), entre 1 eV et 1,7 eV pour le $\text{Cu}(\text{Ga},\text{In})\text{Se}_2$, et entre 1 eV et 1,5 eV pour le $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$ [12].

Le rayonnement solaire qui frappe une cellule solaire subit plusieurs phénomènes : une partie est réfléchiée, une autre est absorbée, et le reste traverse la cellule. Lorsqu'un photon est absorbé et que son énergie dépasse celle du gap, un électron est libéré, créant ainsi une paire électron-trou, l'électron étant libre et le trou ayant une charge positive. Pour exploiter ces paires, il faut les dissocier dans le matériau, et une structure de collecte est nécessaire pour

diriger les électrons vers une face de la cellule et les trous dans le sens opposé. Pour cela, un champ électrique interne, noté E , est créé en introduisant une barrière de potentiel permanente dans le matériau. Cette modification peut être réalisée de différentes manières, selon la conception de la cellule solaire [13].

Le dopage du semiconducteur peut être modifié de manière abrupte, ce qui conduit à la formation d'une homojonction p-n. Une autre approche consiste à varier la composition du matériau, de manière abrupte ou continue, ce qui donne des structures à bande interdite variable. Enfin, une combinaison des deux variations mène à la création d'hétérojonctions. La figure I-9 fournit un schéma explicatif du fonctionnement d'une cellule solaire photovoltaïque [14].

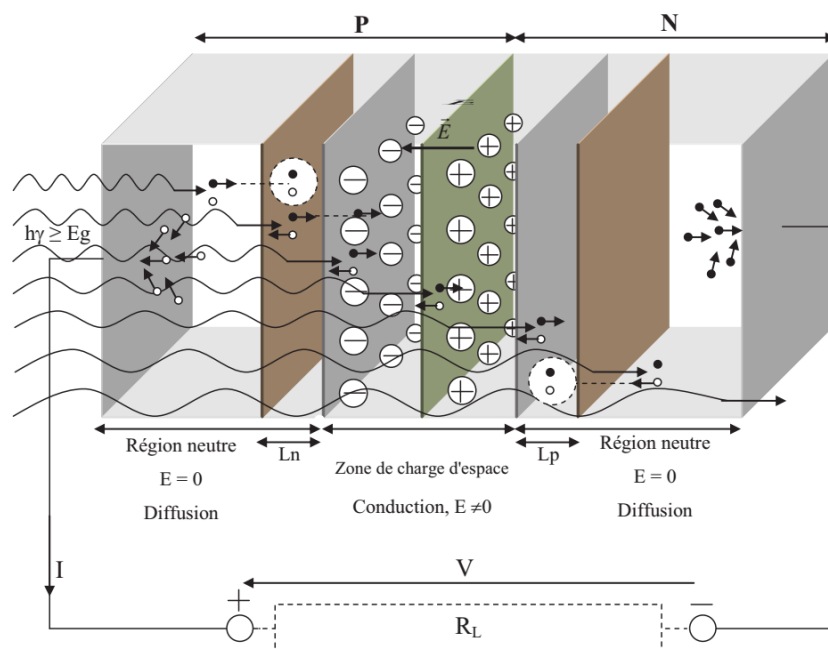


Figure I-9 : Schéma explicatif du fonctionnement d'une cellule solaire photovoltaïque [14].

Les trous dans la région N et les électrons dans la région P sont des porteurs minoritaires, qui, contrairement aux porteurs majoritaires, sont accélérés par le champ électrique interne E . Certains de ces porteurs minoritaires, créés à une distance de la zone de charge d'espace inférieure à la longueur de diffusion, n'ayant pas eu le temps de se recombiner, diffusent vers la zone où ils sont ensuite déplacés par le champ E (Figure I-9). Une fois dans une zone de leur type, ces porteurs ne risquent plus de se recombiner, sauf par des défauts du réseau ou de la surface. Ils sont alors collectés par une grille métallique où ils peuvent circuler librement.

Cela entraîne une accumulation de charge négative dans la région N et de charge positive dans la région P, comme le montre la figure I-10 (a). La séparation des porteurs génère un champ

électrique E' opposé au champ E . Le champ total est donc $E-E'$, ce qui diminue la différence de potentiel électrostatique entre le côté P et le côté N, passant de V_d à V_d-V , comme le montre la figure I-10 (b) [14]. Cela induit une autopolarisation dans le sens passant de la diode. La tension V correspond à la même tension qu'il faudrait appliquer dans le sens passant d'une diode non éclairée pour qu'elle permette à un courant I_d égal au photocourant I_{ph} de la traverser [13].

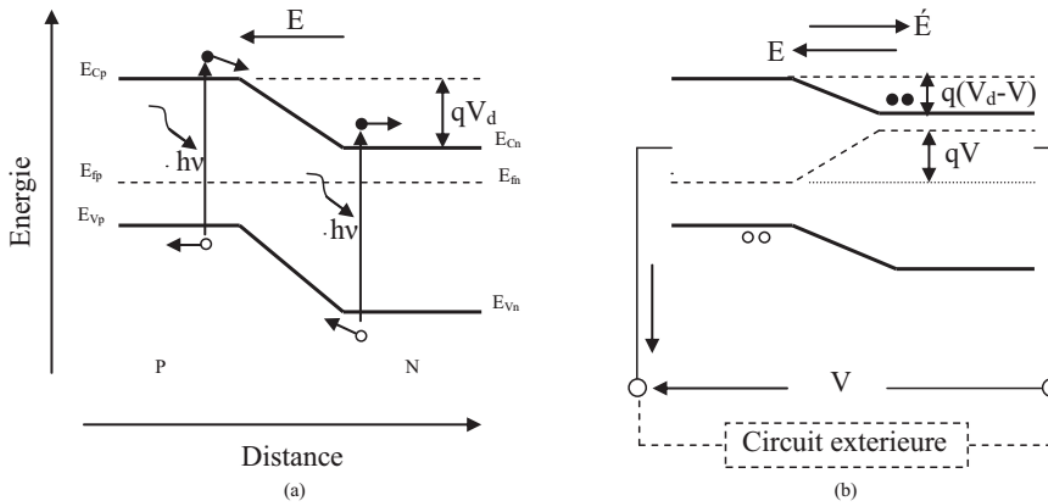


Figure I-10 : Diagramme de bande d'une jonction P-N éclairée [14]

Le phénomène global résultant est la création d'une différence de potentiel ΔV aux bornes de la jonction. Cette tension, observée lorsque la jonction est éclairée, est appelée "Effet photovoltaïque". La valeur maximale de cette tension est V_d , qui est inférieure à E_g/q , où E_g est l'énergie de gap du matériau et q la charge élémentaire [15].

$$V_d = \frac{E_g}{q} + \frac{KT}{q} \log \left(\frac{N_a N_d}{N_c N_v} \right) \quad (\text{I-1})$$

Avec : N_a et N_d sont les concentrations des atomes accepteurs et donneurs respectivement.
 N_c et N_v sont les densités des états effectives des électrons dans la bande de conduction et des trous dans la bande de valence respectivement.

I-5-4 Cellule solaire idéale

Le schéma équivalent d'une cellule photovoltaïque idéale est illustré à la Figure I-11.

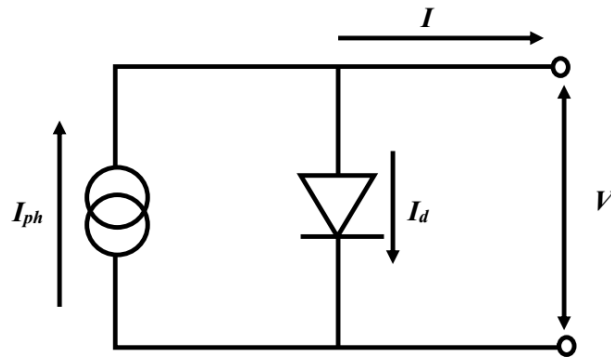


Figure I-11 : Circuit équivalent d'une cellule solaire photovoltaïque idéale [16].

En condition d'obscurité, une cellule photovoltaïque fonctionne de manière similaire à une diode classique. Pour qu'elle entre en conduction, la tension appliquée à ses bornes doit dépasser sa tension de seuil, notée V_s . Ainsi, dans l'obscurité, la caractéristique courant-tension $I(V)$ passe par l'origine et suit l'équation caractéristique de la diode suivante [15]:

$$I_{obs} = I_s \left[\exp\left(\frac{qV}{nkT} - 1\right) \right] \quad (\text{I-2})$$

Sous illumination, une cellule photovoltaïque génère des paires électron-trou, entraînant la production d'un courant photo-généré I_{ph} . Dans le schéma équivalent, ce courant I_{ph} est représenté par un générateur de courant placé en parallèle avec la diode formée par la jonction P-N. La relation courant-tension d'une cellule photovoltaïque est exprimée par l'équation suivante [15]:

$$I(V) = I_{ph} - I_{obs} = I_{ph} - I_s \left[\exp\left(\frac{qV}{nkT} - 1\right) \right] \quad (\text{I-3})$$

I-5-5 Cellule solaire réelle

Une cellule photovoltaïque ne peut jamais atteindre un fonctionnement idéal. Pour mieux représenter son comportement, deux résistances sont intégrées au modèle équivalent, comme illustré à la Figure I-12.

- **Résistance série (R_s)** : Ce paramètre reflète la résistance qui limite le déplacement des porteurs de charge. Elle modélise les pertes ohmiques dans le matériau ainsi que la résistance aux interfaces, notamment au niveau des contacts avant et arrière.
- **Résistance parallèle (R_{sh})** : Également appelée résistance shunt, elle représente les courants parasites traversant la cellule. Ces courants, établis en parallèle avec la diode et le générateur de courant, traduisent les phénomènes de court-circuit à l'intérieur de la cellule.

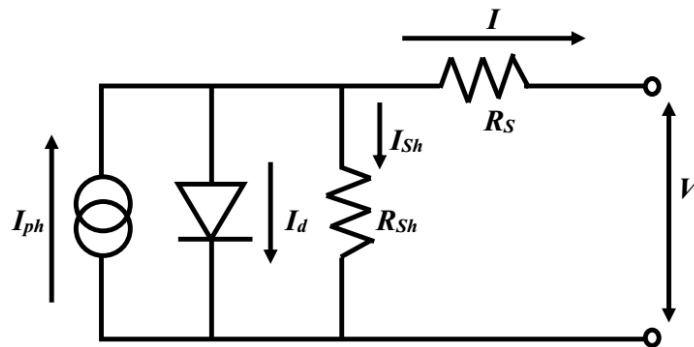


Figure I-12 : Circuit équivalent d'une cellule solaire photovoltaïque réelle [16].

L'équation caractérisant la relation I-V, en tenant compte des résistances R_s et R_{sh} , s'exprime ainsi :

$$I(V) = I_{ph} - I_s \left[\exp \left(\frac{q(V + R_s I)}{nkT} - 1 \right) \right] - \frac{V + R_s I}{R_{sh}} \quad (\text{I-4})$$

Avec :

I_{ph} : Courant généré par l'éclairement.

n : Coefficient d'idéalité de la diode

I_s : Courant de saturation de la diode.

R_s : Résistance série

R_{sh} : Résistance shunt

k : Constante de Boltzmann ($k = 5,625 \cdot 10^{-5}$ eV/K)

q : Charge de l'électron

T : Température de la cellule (K)

I-5-6 Caractéristiques d'une cellule solaire

Les caractéristiques d'une cellule solaire sont des paramètres qui décrivent son comportement électrique et sa performance dans la conversion de l'énergie lumineuse en énergie électrique [17, 18].

I-5-6-1 Courant de court-circuit (I_{sc})

C'est le courant maximal produit par la cellule lorsque les bornes sont court-circuitées (tension nulle). Il dépend de l'intensité lumineuse et de la surface active de la cellule. Il sert à évaluer la capacité de production de courant de la cellule.

I-5-6-2 Tension en circuit ouvert (V_{oc})

C'est la tension maximale mesurée aux bornes de la cellule lorsque le circuit est ouvert (courant nul). Elle dépend du type de matériau (bande interdite du semi-conducteur) et de la température. Elle indique la tension maximale que peut fournir la cellule.

I-5-6-3 Point de puissance maximale (MPP - Maximum Power Point)

C'est le point sur la courbe I-V où la cellule délivre la puissance maximale (P_{max}). Il est utilisé pour maximiser l'efficacité énergétique dans un système. Les deux paramètres associés sont : la tension au point de puissance maximale V_{mpp} et le courant au point de puissance maximale I_{mpp} .

I-5-6-4 Rendement (η)

C'est le rapport entre la puissance électrique maximale délivrée par la cellule (P_{max}) et la puissance lumineuse incidente (P_{in}) :

$$\eta = \frac{P_{max}}{P_{in}} \times 100 \quad (\text{I-5})$$

Il indique l'efficacité globale de conversion de l'énergie solaire.

I-5-6-5 Facteur de forme (FF)

C'est un paramètre qui quantifie la "qualité" de la courbe I-V :

$$FF = \frac{P_{max}}{V_{oc} \times I_{sc}} \quad (\text{I-6})$$

Un FF élevé (typiquement entre 0,75 et 0,85 pour des cellules au silicium) indique une meilleure qualité de la cellule.

I-5-6-6 Résistance série (R_s)

Résistance interne qui limite le déplacement des porteurs de charge à travers la cellule. Une résistance série élevée réduit la puissance maximale disponible.

I-5-6-7 Résistance parallèle (shunt) (R_{sh})

Elle modélise les courants de fuite ou les défauts internes de la cellule. Une faible résistance shunt entraîne des pertes de puissance.

I-5-6-8 Température de fonctionnement

La performance d'une cellule dépend fortement de la température. Une augmentation de la température réduit la tension V_{oc} et donc le rendement global.

I-5-6-9 Courant photo-généré (I_{ph})

Le courant produit par la cellule grâce à l'illumination. Il est proportionnel à l'intensité lumineuse incidente.

I-5-6-10 Coefficient de température

Il indique l'effet de la température sur les performances de la cellule, notamment sur V_{oc} et I_{sc} . Une température élevée diminue généralement la tension et donc l'efficacité de la cellule.

I-5-7 Générations de cellules photovoltaïques**I-5-7-1 Première génération**

Les cellules solaires de première génération reposent principalement sur l'utilisation du silicium cristallin, matériau largement disponible et maîtrisé dans l'industrie photovoltaïque. Deux variantes prédominent : les cellules en silicium monocristallin et celles en silicium polycristallin. Les premières offrent une efficacité plus élevée, atteignant 20-25 %, grâce à leur structure cristalline uniforme qui minimise les pertes électroniques [19]. Les cellules polycristallines, moins coûteuses à produire, atteignent généralement une efficacité de 15-18 % [20]. Ces cellules, notamment les cellules cristallines, dominent le marché mondial en raison de leur fiabilité, leur durée de vie supérieure à 25 ans, et leur rendement stable dans diverses conditions climatiques. Les efforts d'amélioration se concentrent sur l'intégration de nouvelles technologies telles que les cellules PERC (Passivated Emitter Rear Cell) et TOPCon (Tunnel Oxide Passivated Contact), qui augmentent la captation de lumière et réduisent les pertes énergétiques [21]. Par ailleurs, des initiatives visent à réduire les coûts de production en optimisant les processus de fabrication et en recyclant les panneaux en fin de vie, rendant cette technologie plus écologique et économique.

I-5-7-2 Deuxième génération

Les cellules à couches minces représentent une avancée significative en matière de fabrication photovoltaïque. Ces technologies utilisent des matériaux semi-conducteurs comme le tellure de cadmium (CdTe), le cuivre-indium-gallium-sélénium (CIGS), et le silicium amorphe (a-Si) déposés en couches nanométriques sur des substrats flexibles. Elles se distinguent par leur légèreté, leur flexibilité et leur coût de fabrication inférieur grâce à des procédés nécessitant moins de matière première. Bien que leur efficacité soit généralement plus faible (10-15 %) que celle des cellules en silicium cristallin [22], leur capacité à s'adapter à des surfaces non conventionnelles ouvre de nouvelles possibilités d'applications, notamment dans les dispositifs portables, les toits incurvés ou les structures intégrées au bâtiment. Les recherches actuelles visent à améliorer leur stabilité à long terme en intégrant des revêtements protecteurs contre l'humidité et les UV. Par ailleurs, des matériaux alternatifs, tels que des composés sans cadmium, sont explorés pour répondre aux préoccupations environnementales et réduire la dépendance aux métaux rares, rendant ces cellules plus viables pour une adoption à grande échelle [23, 24].

Les cellules solaires à base de CZTS s'inscrivent parfaitement dans la catégorie des cellules à couches minces, qui utilisent des matériaux semi-conducteurs déposés sous forme de films minces sur des substrats flexibles. Le CZTS, une alternative prometteuse au CdTe (tellure de cadmium) et au CIGS (cuivre-indium-gallium-sélénium), présente plusieurs avantages, notamment une abondance de matières premières, ce qui permet de réduire les coûts de production et l'impact environnemental. Ces cellules peuvent théoriquement atteindre des rendements de conversion énergétique proches de 20 % [25], ce qui est compétitif par rapport aux autres technologies à couches minces.

Cependant, les défis actuels incluent la mise au point de techniques de fabrication efficaces et la gestion de la stabilité à long terme des cellules CZTS, car elles peuvent être sujettes à des problèmes liés à la recombinaison des porteurs de charge ou à des défauts de structure. Des recherches récentes visent à améliorer l'efficacité de ces cellules en optimisant la composition et la structure des couches de CZTS, ainsi qu'en explorant des architectures tandem ou multicouches pour augmenter le rendement global [26, 27].

Les recherches continuent pour améliorer la performance des cellules à base de CZTS, notamment par l'intégration de nouveaux procédés de dépôt et des traitements thermiques pour augmenter la qualité du matériau. La réduction des coûts de production, combinée à un faible impact écologique, fait des cellules CZTS une technologie émergente avec un fort

potentiel pour l'avenir de l'énergie solaire à faible coût.

I-5-7-3 Troisième génération

Les cellules solaires de troisième génération incarnent l'avenir de la technologie photovoltaïque grâce à des concepts révolutionnaires dépassant les limites des générations précédentes. Parmi elles, les cellules à pérovskite se démarquent par leur efficacité record, atteignant 25 % dans des conditions de laboratoire [28, 29], tout en utilisant des procédés de fabrication moins coûteux que le silicium cristallin. Cependant, leur stabilité et la toxicité du plomb contenu dans leur structure restent des défis à surmonter. Les cellules organiques (OPV), fabriquées à partir de polymères conducteurs, sont quant à elles légères, flexibles et adaptées aux surfaces complexes, bien que leur efficacité et leur durée de vie soient encore limitées. Les cellules tandem, qui associent plusieurs technologies (comme le silicium et la pérovskite), permettent d'élargir le spectre lumineux capté, atteignant des rendements supérieurs à 30 %, tout en offrant un fort potentiel pour les applications commerciales [30, 31]. Enfin, des recherches explorent l'intégration de cellules solaires transparentes dans des fenêtres ou façades, ainsi que des solutions photovoltaïques pour des environnements extrêmes comme l'espace. Ces innovations, combinées à des progrès en recyclabilité et en durabilité, marquent une transition vers une énergie solaire plus performante, accessible et respectueuse de l'environnement.

I-6 Cellules solaires à base de CZTS/Se

Sur le plan technique, les modules à couches minces actuellement disponibles sur le marché présentent diverses limitations. Par exemple, les modules en silicium amorphe (a-Si) affichent une faible efficacité, tandis que les technologies CdTe et CIGS sont confrontées à des contraintes liées à la rareté des matières premières, comme le tellure (Te) pour le CdTe et l'indium (In) pour le CIGS. Par ailleurs, certains matériaux, tels que le cadmium (Cd) utilisé dans les modules CdTe, posent des problèmes de toxicité.

Dans ce contexte, le Cu_2ZnSn_4 (CZTS) apparaît comme une alternative particulièrement prometteuse pour les cellules solaires à couches minces. Composé de matières premières non toxiques, abondantes et économiques, il présente également un fort potentiel d'efficacité, ouvrant la voie à des applications innovantes dans un avenir proche [32].

I-6-1 Structure cristalline du CZTS

Les composés CZTS/CZTSe sont généralement associés à deux modèles structuraux distincts: la structure stannite (ST) et la structure kesterite (KS) (Figure I-13). Ces deux structures appartiennent au système quadratique et sont dérivées de la structure sphalérite du ZnS. Les dénominations "stannite" et "kesterite" proviennent de minéraux naturels ayant pour formule générale $\text{Cu}_2(\text{Fe}_x, \text{Zn}_{1-x})\text{SnS}_4$, la stannite se distinguant par une teneur plus élevée en fer par rapport à la kesterite [33].

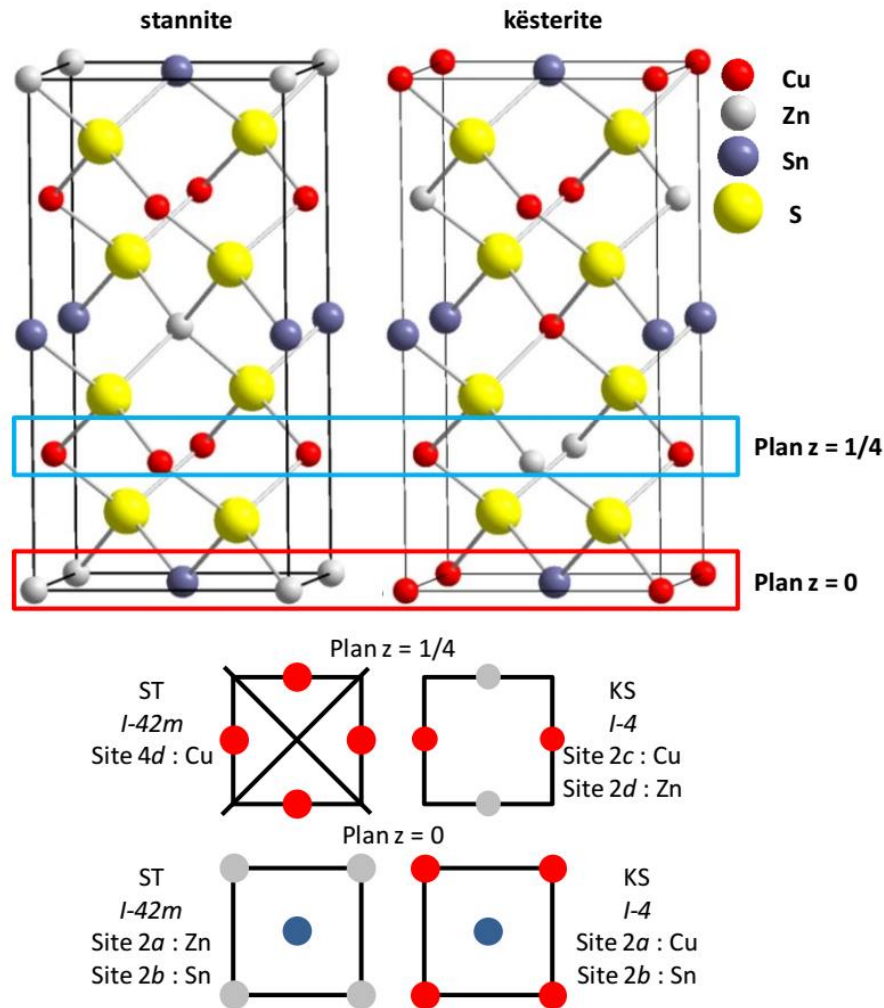


Figure I-13: Représentation des structures stannite (gauche) et kesterite (droite) [34]

Dans les deux cas, les rapports c/a des paramètres de maille sont proches de 2. Cependant, des différences significatives apparaissent dans la distribution des cations :

- Aux plans $z=0$ et $z=1/2$, la kesterite (KS) présente des cations Cu et Sn, tandis que la stannite (ST) affiche des cations Zn et Sn.

- Aux plans $z=1/4$ et $z=3/4$, la kesterite contient des cations Cu et Zn, tandis que la stannite ne contient que des cations Cu.

En conséquence, les deux structures appartiennent à des groupes d'espace différents. Pour la kesterite, la distribution distincte des atomes Cu (sites 2c) et Zn (sites 2d) aux plans $z=1/4$ et $z=3/4$ entraîne la disparition des miroirs diagonaux présents dans la structure de la stannite. Cette absence de symétrie implique que les anions dans la kesterite ne sont pas situés sur un élément de symétrie [35].

Expérimentalement, la caractérisation structurale du composé CZTS par diffraction des neutrons a mis en évidence la présence fréquente d'un désordre au niveau du sous-réseau des cations, conduisant à l'apparition d'une troisième structure appelée « kesterite désordonnée » [36]. Cette structure se distingue par une distribution aléatoire des cations cuivre et zinc (50/50) dans la couche Cu/Zn, ce qui génère un plan miroir xxz [37].

Dans ce modèle, les probabilités qu'un site du plan Cu/Zn soit occupé par un atome de cuivre ou de zinc sont équivalentes, rendant la structure kesterite désordonnée identique, en termes de groupe d'espace, à la structure stannite ($I\bar{4}2m$) [38]. Ainsi, les structures kesterite et kesterite désordonnée sont très proches et difficiles à différencier (Figure I-14). La distinction réside dans la division de la position 4d en 2c et 2d, modifiant le groupe d'espace (de $I\bar{4}2m$ à $I\bar{4}$), ainsi que dans un léger décalage des positions des anions (notamment du soufre), passant de xxz dans la structure stannite à xyz , où les valeurs de x et y restent très proches.

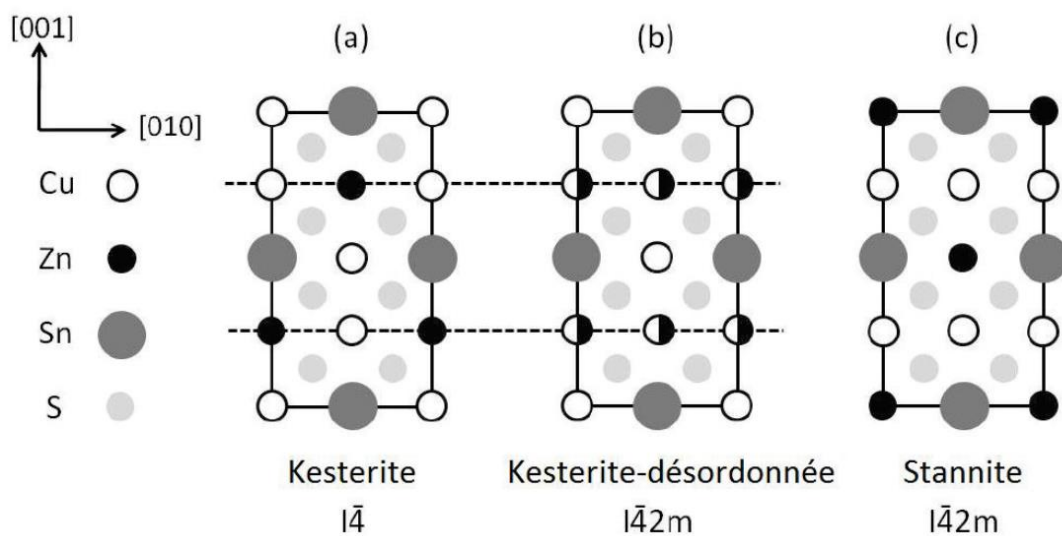


Figure I-14: Empilement dans les trois structures : (a) kesterite, (b) kesterite désordonnée, (c) stannite. [38]

I-6-2 Propriétés électriques du CZTS

Les performances d'une cellule solaire sont étroitement liées aux propriétés électriques du matériau absorbeur, qui dépendent fortement de sa structure cristalline et des défauts intrinsèques formés lors de sa croissance. Ces propriétés jouent un rôle crucial dans la mobilité des porteurs de charge sous l'influence d'un champ électrique ou magnétique, déterminant ainsi l'efficacité globale du dispositif.

Les paramètres électriques clés, tels que le type de conduction, la densité des porteurs, la résistivité et la mobilité, sont généralement mesurés à température ambiante par l'effet Hall, en utilisant la méthode de Van der Pauw. En parallèle, des mesures effectuées à basse température permettent d'explorer en détail les mécanismes sous-jacents qui gouvernent le transport des porteurs de charge, offrant ainsi une compréhension approfondie du comportement électronique du matériau. Les cristaux et couches minces de CZTSSe ont fait l'objet de nombreuses études en raison de leur potentiel pour les applications photovoltaïques, avec une attention particulière portée à leurs propriétés électriques et à leur optimisation pour améliorer les performances des cellules solaires [39, 40].

La conductivité électrique est une propriété essentielle pour les matériaux absorbeurs. Contrairement au silicium dopé intentionnellement, le CZTS est un semi-conducteur naturellement de type p. Cette conductivité est attribuée aux défauts intrinsèques du composé, en particulier à la dominance des anti-sites CuZn [41]. Par ailleurs, plusieurs facteurs influencent les propriétés électriques du CZTSSe, notamment la technique de dépôt, la composition chimique, la formation de phases secondaires et la densité des défauts.

La résistivité des composés CZTSSe varie considérablement entre les couches minces et les cristaux massifs. Pour les couches minces de CZTSSe, les valeurs rapportées dans la littérature se situent entre $10^{-3} \text{ } \Omega \cdot \text{cm}$ et $10^3 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}$, tandis que pour les cristaux massifs, la résistivité se trouve entre $1 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}$ et $350 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}$. Les faibles résistivités observées sont souvent liées à une augmentation de la teneur en cuivre, ce qui entraîne la formation des phases $\text{Cu}_x\text{S}(\text{Se})$. Cela suggère que les couches riches en cuivre ne sont pas idéales pour les cellules solaires [42].

Le transport des porteurs de charge est affecté par les interactions avec les perturbations locales (impuretés, défauts cristallins, vibrations du réseau), appelées « mécanismes de diffusion ». La mobilité des porteurs de charge dans le composé CZTSSe est fortement influencée par ces mécanismes, ce qui explique les variations des valeurs de mobilité

rapportées dans la littérature. La mobilité la plus élevée mesurée pour le CZTS est de 35 $\text{cm}^2/\text{V.s}$ [43, 44], tandis que des chercheurs [40] ont observé une mobilité de 150 $\text{cm}^2/\text{V.s}$ pour des cristaux massifs de CZTSe. De telles mobilités élevées pourraient potentiellement améliorer les performances des dispositifs photovoltaïques en réduisant la résistance série, ce qui augmenterait le facteur de forme et la longueur de diffusion des porteurs générés, proportionnelle au produit de la durée de vie et de la mobilité [40].

I-6-3 Propriétés optiques du CZTS

Le $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) est un matériau prometteur pour les applications photovoltaïques en raison de ses propriétés optiques exceptionnelles. Il possède une bande interdite directe, généralement située autour de 1,5 eV [45], idéale pour une absorption efficace de la lumière solaire. Son coefficient d'absorption dépasse les 10^4 cm^{-1} dans la gamme visible [45], ce qui permet de capter la lumière avec des couches minces, réduisant ainsi les besoins en matériau. De plus, les films minces de CZTS présentent une transmission d'environ 39% et une absorption optique notable, avec une énergie de gap mesurée à 2,34 eV dans certaines études [46]. Ces caractéristiques, combinées à un potentiel d'indice de réfraction élevé, font du CZTS un matériau particulièrement efficace pour convertir l'énergie lumineuse en énergie électrique. Toutefois, des variations dans la photoluminescence et la stabilité optique sous irradiation solaire méritent d'être explorées davantage. Ces propriétés uniques positionnent le CZTS comme une alternative attrayante aux matériaux conventionnels dans les cellules solaires à couches minces.

D'après le modèle théorique de Shockley-Queisser (Figure I-15), qui décrit la limite de rendement des cellules photovoltaïques en fonction de E_g et du spectre lumineux incident, une cellule solaire idéale utilisant le matériau CZTS et possédant une bande interdite de 1,5 eV pourrait théoriquement atteindre un rendement maximal de 33 % [47].

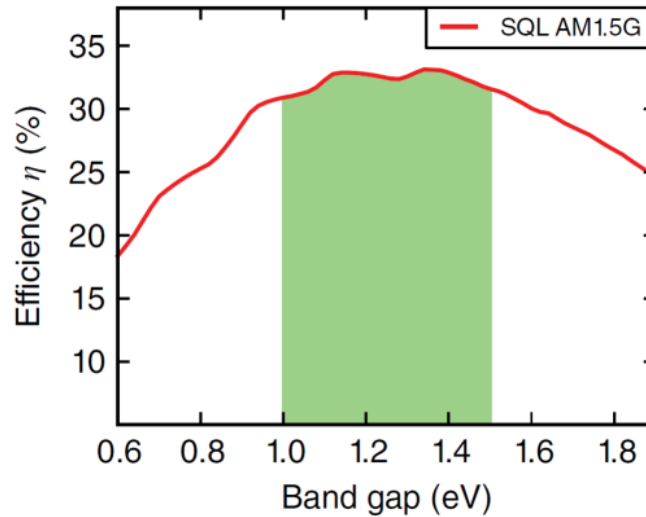


Figure I-15: Efficacité des cellules solaires en fonction du gap de l'absorbant E_g déduit du modèle de Shockley-Queisser [47].

I-6-4 Structure d'une cellule standard à base de CZTS

La structure standard d'une cellule solaire à base de CZTS ($\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$) repose sur une superposition de couches fonctionnelles (Figure I-16), chacune jouant un rôle spécifique pour optimiser l'absorption de la lumière et la conversion photovoltaïque. Tout d'abord, une couche antireflet, généralement composée de matériaux tels que le MgF_2 ou le TiO_2 , peut être ajoutée pour réduire la réflexion et augmenter la quantité de photons pénétrant dans la cellule. Vient ensuite le contact avant, constitué d'un oxyde conducteur transparent (TCO) comme l'ITO ou l'AZO, qui agit comme électrode transparente tout en laissant passer la lumière incidente. Une couche tampon, souvent en CdS ou en Zn(O, S) pour des solutions sans cadmium, est ensuite déposée pour former une jonction hétérogène avec la couche absorbante et minimiser la recombinaison des porteurs de charge.

La couche absorbante, cœur actif de la cellule, est constituée de CZTS, un matériau à bande interdite directe ($\sim 1,5$ eV) et à forte absorption optique, capable de capter une grande partie du spectre solaire avec une épaisseur réduite. Une couche de barrière, généralement en MoS_2 , se forme naturellement à l'interface avec le molybdène (Mo) utilisé comme contact arrière. Cette barrière améliore l'extraction des trous et limite les pertes par recombinaison. Enfin, le contact arrière en molybdène sert de couche conductrice, tandis qu'un substrat, souvent en verre sodocalcique ou en matériau flexible, fournit le support mécanique de l'ensemble.

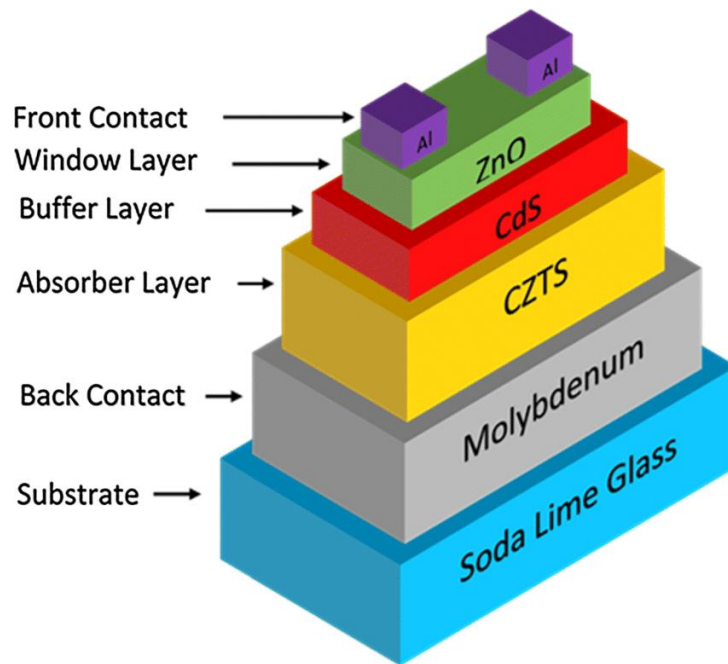


Figure I-16: Structure d'une cellule standard à base de CZTS [48].

Cette architecture peut être optimisée en utilisant des matériaux écologiques comme l'AZO ou le ZnS pour répondre aux exigences environnementales et en améliorant la qualité du CZTS pour minimiser les défauts intrinsèques.

I-7 Conclusion

La croissance continue de la consommation énergétique mondiale met en évidence la nécessité d'adopter des solutions durables pour répondre aux besoins énergétiques tout en limitant les impacts environnementaux. L'énergie solaire, et plus particulièrement la technologie photovoltaïque, représente une alternative prometteuse grâce à sa capacité à convertir directement la lumière en électricité.

L'étude de la phénoménologie du photovoltaïque permet de mieux comprendre les principes physiques et les mécanismes de conversion d'énergie au sein des cellules solaires. Parmi les différentes technologies développées, les cellules solaires à base de CZTS ($\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$) apparaissent comme une option attrayante en raison de leur abondance en matériaux non toxiques et de leur potentiel en termes de coût et d'efficacité. En Algérie, où l'ensoleillement est particulièrement élevé, l'intégration des cellules photovoltaïques dans le mix énergétique pourrait constituer un levier essentiel pour la transition vers une énergie propre et renouvelable.

Dans le prochain chapitre, nous aborderons les méthodes de calcul du premier principe, qui permettent d'étudier les propriétés électroniques et structurales des matériaux. Nous présenterons les principales approches utilisées, notamment les différentes approximations, la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et la méthode des pseudopotentiels, afin de mieux comprendre et optimiser les performances des cellules solaires CZTS.

Références I

- [1] J.Davenport, N. Wayth, Revue statistique de l'énergie mondiale 72nd edition (2023), Energy Institute, <https://www.energyinst.org>
- [2] EPIA, Le développement du photovoltaïque dans le monde, (2012). <http://www.epia.org/>
- [3] Global Renewable Energy Statistics d'IRENA, <https://ourworldindata.org/> (2024)
- [4] S. Boughali, D. Bechki, Nouveau paradigme de la transition énergétique à l'ère du développement durable : cas de l'Algérie, (2017) <https://www.researchgate.net/publication/324164448>
- [5] Portail Algérien des Energies Renouvelables, Nouveau programme national de Développement des énergies renouvelables, (2015 -2030). <https://www.energy.gov.dz/>
- [6] J. A. Duffie, W. A. Beckman, Solar engineering of thermal processes, John Wiley & Sons, (2013).
- [7] H. P. Garg, J. Prakash, Solar energy: Fundamentals and applications, Tata McGraw-Hill, (2000).
- [8] S. Petibon, Nouvelles architectures distribuées de gestion et de conversion de l'énergie pour les applications photovoltaïques. Thèse de Doctorat, Université de Toulouse, (2009).
- [9] B.S. Richards, Enhancing the performance of silicon solar cells via the application of passive luminescence conversion layers, Solar Energy Materials and Solar Cells, 90 (2006) 2329-2337.
- [10] Md. A. Suzon, Amélioration des performances des cellules solaires à base de Kesterite. Thèse de Doctorat, Université Grenoble Alpes, (2018).
- [11] A. Ricaud, Cellules photovoltaïques; université Cergy-Pontoise, (2011).
- [12] C. P. Björkman, Jes K. Larsen, N. Saini, M. Babucci, N. Martin , Ultrathin wide band gap kesterites, Faraday discussions, Volume 239, 2022
- [13] A. Ricaud, Photopiles solaires; Presses polytechniques et universitaires ramandes, Lausanne, (1997).
- [14] A. BENMIR, Simulation d'une cellule solaire photovoltaïque en couche mince à hétérojonction : CdS/CIGS et CdS/CZTS, universite KASDI MERBAH OUARGLA, mémoire Doctorat (2017)

- [15] B. Sapoval, C. Hermann ; Physique des semiconducteurs ; Edition Ellipses, (1991).
- [16] W. Henni, Etude de nouveaux matériaux et structures pour application photovoltaïque, Thèse de Doctorat, Université Abdelhamid Ibn Badis - Mostaganem, (2024).
- [17] J. A. Duffie, W. A. Beckman, Nathan Blair, Solar Engineering of Thermal Processes, cinquième édition (2020)
- [18] K. Mertens, Photovoltaics: Fundamentals, Technology, and Practice, 2^{ème} édition (2018)
- [19] Fraunhofer ISE, Photovoltaics report, Institut Fraunhofer pour les systèmes solaires (2024).
- [20] IEA (International Energy Agency, Renewables 2023: Global Status Report, (2023). <https://www.iea.org/reports/renewables-2023>
- [21] M. A. Green, S. P. Bremner, Energy conversion approaches and materials for high-efficiency photovoltaics, Nature Materials, 16(1), (2017) 23–34.
- [22] K. L. Chopra, P. D. Paulson, V. Dutta, Thin-film solar cells: An overview, Progress in Photovoltaics: Research and Applications, 12(2-3), (2004) 69-92.
- [23] M. A. Green, Thin-film solar cells: Review and comparison of technologies, Solar Energy Materials & Solar Cells, 135 (2015) 54–59.
- [24] J. Zhao *et al.*, Emerging thin-film photovoltaic technologies, Energy and Environmental Science, 5 (2012) 7454–7462.
- [25] H. Liu *et al.*, Cu₂ZnSnS₄ thin films for photovoltaic applications, Progress in Photovoltaics: Research and Applications, 21(1), (2013) 12-29.
- [26] S. Rühle *et al.*, Cu₂ZnSnS₄ solar cells: materials, devices, and prospects, Energy & Environmental Science, 12(4), (2019) 1076-1100.
- [27] D. Chakrabarti *et al.*, Advancements in CZTS-based solar cells: Materials and processing, Journal of Materials Chemistry A, 8 (2020) 10638-10666.
- [28] N. G. Park, M. Grätzel, Pérovskite solar cells: Highlights and perspectives, ACS Energy Letters, 1(2), (2014) 424–429.
- [29] Y. Zhao, K. Zhu, Organic and hybrid perovskite solar cells: An overview, Chemical Society Reviews, 45(2), (2016) 655-689.

- [30] N. S. Lewis, Research opportunities to advance solar energy utilization, *Science*, 351 (2016) 6271 and 1920.
- [31] J. R. Miller *et al.*, Transparent solar cells: Recent advances and future outlook, *Nature Photonics*, 14 (2020) 166–176.
- [32] W. Ki, H. W. Hillhouse, *Adv. Energy Mater.*, 1 (2011) 732–735.
- [33] S. R. Hall, J. T. Szymanski, J. M. Stewart, Kesterite, $\text{Cu}_2(\text{Zn,Fe})\text{SnS}_4$, and stannite, $\text{Cu}_2(\text{Fe,Zn})\text{SnS}_4$, structurally similar but distinct minerals. *The Canadian Mineralogist* 16, (1978) 131–137.
- [34] P. Bais, Investigation cristallographique avancée des composés photovoltaïques dérivés de $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, Mémoire Doctorat, Université de Nantes, (2017)
- [35] A. Lafond, L. Choubrac, C. Guillot-Deudon, P. Deniard, S. Jobic, Crystal Structures of Photovoltaic Chalcogenides, an Intricate Puzzle to Solve: the Cases of CIGSe and CZTS Materials, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 638 (2012) 2571–2577.
- [36] R. Nitsche, D. F. Sargent, P. Wild, *J. Cryst. Growth*, 1 (1967) 52–53.
- [37] S. Schorr, H.J. Hoebler, M. Tovar, A neutron diffraction study of the stannite-kesterite solid solution series, *European Journal of Mineralogy*, 19 (2007) 65-73.
- [38] S.Y. Chen *et al.*, Crystal and electronic band structure of $\text{Cu}_2\text{ZnSnX}_4$ (X=S and Se) photovoltaic absorbers: First-principles insights, *Appl. Phys. Lett.*, 94 (2009) 041903.
- [39] V. Kosyak, M.A. Karmarkar, M.A. Scarpulla, Temperature dependent conductivity of polycrystalline $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films, *Appl. Phys. Lett.*, 100 (2012) 263903.
- [40] D.M. Bishop, B.E. McCandless, R. Haight, D.B. Mitzi, R.W. Birkmire, Fabrication and electronic properties of CZTSe single crystals, *IEEE J. Photovolt.* 5 (2015) 390–394.
- [41] S. Chen, A. Walsh, X.-G. Gong, S.-H. Wei, Classification of lattice defects in the Kesterite $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ and $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ earth-abundant solar cell absorbers, *Adv. Mater.* 25 (2013) 1522–1539.
- [42] T. Tanaka, A. Yoshida, D. Saiki, K. Saito, Q. Guo, M. Nishio, T. Yamaguchi, Influence of composition ratio on properties of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films fabricated by co-evaporation, *Thin Solid Films*. 518 (2010) S29–S33.

- [43] A. Nagaoka, K. Yoshino, H. Taniguchi, T. Taniyama, K. Kakimoto, H. Miyake, Growth and characterization of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ single crystals, *Phys. Status Solidi A*. 210 (2013) 1328–1331.
- [44] A. Nagaoka, K. Yoshino, H. Taniguchi, T. Taniyama, H. Miyake, Preparation of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ single crystals from Sn solutions, *J. Cryst. Growth*. 341 (2012) 38–41.
- [45] T. Ratz, J-Y Raty, G. Brammertz, B. Vermang, N. D. Nguyen, Opto-electronic properties and solar cell efficiency modelling of Cu_2ZnXS_4 ($X = \text{Sn, Ge, Si}$) kesterites, *J. Phys. Energy* 3 (2021) 035005
- [46] H. J. Tchognia, Y. Arba, B. Hartiti, J. M. Ndjaka, A. Ridah, P. Thevenin, Synthèse et caractérisation du quaternaire $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) par voie sol-gel associé au spin coating, *Afrique SCIENCE* 10(1), (2014) 21 – 26
- [47] Ch. Tamin, Développement de matériaux absorbants de type kesterite ($\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$) pour application dans les cellules solaires, Thèse de Doctorat, Université USTOMB (Algérie) et Université Bourgogne Franche-Comté, (2021). <https://theses.hal.science/tel-03719183>
- [48] S. E. Maklavani, S. M. Nejad, Enhancing the open-circuit voltage and efficiency of CZTS thin-film solar cells via band-offset engineering, *Optical and Quantum Electronics*, 52 (2020) 72. <https://doi.org/10.1007/s11082-019-2180-6>

CHAPITRE II

MÉTHODES

DE CALCULS

DU PREMIER PRINCIPE

Chapitre II

Méthodes de calculs du premier principe

II-1 Introduction

La compréhension des propriétés complexes des matériaux semi-conducteurs, qu'ils soient binaires, ternaires ou quaternaires, repose sur une analyse approfondie des états électroniques à la fois macroscopiques et microscopiques. Ces états déterminent leurs mouvements et leurs interactions, comme l'ont souligné diverses études fondamentales sur les matériaux avancés [1].

Le calcul de la structure électronique des molécules et des solides, une discipline émergente au XXe siècle, a connu une expansion significative au cours des quatre dernières décennies grâce à l'amélioration des capacités de calcul informatique [2]. Cette discipline s'appuie sur la résolution de l'équation de Schrödinger, dont plusieurs approximations ont été développées pour obtenir des solutions précises, même pour des systèmes atomiques complexes [3].

Dans ce cadre, nous examinerons brièvement l'équation de Schrödinger, suivie d'une exploration des approximations historiques ayant conduit au développement de la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT). Cette dernière s'est imposée comme une méthode prédominante pour la prédiction des propriétés structurales, élastiques, thermodynamiques et vibrationnelles des matériaux [4, 5]. Les formulations mathématiques seront exprimées en unités atomiques (u.a.), en adoptant les conventions $\hbar = m_e = e = 1$, où m_e et e représentent respectivement la masse de l'électron et sa charge élémentaire.

II-2 Approximations basées sur la fonction d'onde

II-2-1 Equation de Schrödinger pour un cristal

La matière, quelle que soit sa forme, est constituée d'un assemblage d'atomes [6]. Chaque atome se compose de particules : un noyau, formé d'ions, et des électrons qui gravitent autour. Par exemple, l'atome d'hydrogène se distingue par sa simplicité, étant constitué uniquement d'un proton et d'un électron, une caractéristique bien documentée dans les travaux fondamentaux [7]. Fait surprenant, environ 99 % de l'atome est constitué de vide, ce qui lui confère une structure qualifiée de lacunaire [8]. Tous les électrons possèdent les mêmes caractéristiques, et leur charge négative équilibre la charge positive du noyau, rendant l'atome globalement neutre sur le plan électrique.

L'un des principaux défis de la physique des solides est de comprendre l'organisation intime de ces particules, car cette structure microscopique détermine les propriétés des matériaux [9]. Toutefois, la mécanique classique atteint rapidement ses limites dans l'étude de ces systèmes complexes. C'est pourquoi il est indispensable de s'appuyer sur la mécanique quantique, qui repose notamment sur la résolution de l'équation de Schrödinger dépendante du temps. Cette équation peut s'écrire ainsi [10].

$$\hat{H}\psi(\vec{R}, \vec{r}) = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(\vec{R}, \vec{r}) \quad (\text{II-1})$$

La description précédente comporte un nombre extrêmement élevé de degrés de liberté, rendant la résolution de l'équation de Schrödinger dépendante du temps impossible avec les moyens actuels. Cependant, il est possible de simplifier cette complexité en se concentrant d'abord sur l'état fondamental, qui permet déjà d'accéder à de nombreuses informations. Ainsi, si la partie potentielle de l'hamiltonien est indépendante du temps, l'équation peut être réduite à un problème de valeurs propres, aboutissant à l'équation indépendante du temps, que l'on peut écrire comme suit [11].

$$\hat{H}\psi(\vec{R}, \vec{r}) = E\psi(\vec{R}, \vec{r}) \quad (\text{II-2})$$

Où :

\hat{H} représente l'Hamiltonien du cristal et qui contient tous les termes d'énergie:

$$\hat{H} = \hat{T}_z + \hat{T}_e + \hat{U}_z + \hat{U}_e + \hat{U}_{ez} \quad (\text{II-3})$$

➤ L'énergie cinétique totale de noyaux peut s'écrire comme suit :

$$\hat{T}_z = \sum_{\alpha} \hat{T}_{\alpha} = \sum_{\alpha=1}^{N_{\alpha}} \frac{\hbar^2 \Delta_{\alpha}}{2M_{\alpha}} \quad (\text{II-4})$$

Où :

\hbar représente la constante de Planck et M_{α} représente la masse du noyau.

➤ L'énergie cinétique totale des électrons peut être donnée par :

$$\hat{T}_i = \sum_{i=1}^{N_e} \hat{T}_i = \sum_{i=1}^{N_e} \frac{\hbar^2 \Delta_i}{2m} \quad (\text{II-5})$$

avec m ici c'est la masse de l'électron.

➤ L'énergie d'interaction des noyaux deux par deux est donnée de cette forme :

$$\hat{U}_z = \frac{1}{2} \sum_{\alpha \neq \beta} \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta} e^2}{|R_{\alpha} - R_{\beta}|} = \frac{1}{2} \sum_{\alpha \neq \beta} \hat{U}_{\alpha\beta} \quad (\text{II-6})$$

Avec : Z_α et Z_β sont les charges des noyaux α et β respectivement.

➤ L'énergie d'interaction des électrons deux par deux :

$$\hat{U}_e = \frac{1}{2} \sum_{i,j \neq i} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} = \frac{1}{2} \sum_{i,j \neq i} \hat{U}_{ij} \quad (\text{II-7})$$

➤ L'énergie d'interaction noyaux-électrons peut s'écrire de cette forme:

$$\hat{U}_{ez} = \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{\alpha=1}^{N_\alpha} \frac{Z_\alpha e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_\alpha|} = \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{\alpha=1}^{N_\alpha} \hat{U}_{i\alpha} \quad (\text{II-8})$$

\vec{R} et \vec{r} : sont les coordonnées des noyaux et des électrons respectivement.

E : représente l'énergie totale du système.

Et $\psi(\vec{R}, \vec{r})$: c'est la fonction d'onde du système, une fonction des coordonnées des noyaux et des électrons, et qui contient toute l'information du système.

L'équation de Schrödinger pourra donc être représentée sous la forme suivante:

$$(\hat{T}_z + \hat{T}_e + \hat{U}_z + \hat{U}_e + \hat{U}_{ez})\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2 \dots, \vec{R}_1, \vec{R}_2 \dots) = E\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2 \dots, \vec{R}_1, \vec{R}_2 \dots) \quad (\text{II-9})$$

Cette description comporte un grand nombre de degrés de liberté, donc il est impossible d'obtenir une solution exacte cette équation, car il s'agit d'un problème à N corps, et qui n'est résolu qu'en moyennant un certain nombre d'approximations.

II-2-2 Approximation de Born Oppenheimer

L'approximation de Born-Oppenheimer [12], également connue sous le nom d'approximation adiabatique, est une méthode fondamentale pour simplifier la résolution de l'équation de Schrödinger dans les systèmes complexes. Cette approche repose sur une observation clé : la masse des noyaux atomiques est environ 1836 fois supérieure à celle des électrons [13], rendant leur mouvement beaucoup plus lent en comparaison. Born et Oppenheimer [12] ont ainsi postulé que les électrons, en raison de leur légèreté, s'adaptent instantanément à la position quasi-statique des noyaux, qui peuvent être considérés comme fixes à l'échelle électronique.

Cette hypothèse découple efficacement le mouvement des électrons de celui des noyaux, ce qui permet de diviser l'Hamiltonien total en deux contributions distinctes : une partie électronique, dédiée aux interactions entre les électrons et le potentiel créé par les noyaux, et une partie nucléaire, décrivant le mouvement des noyaux dans le champ moyen créé par les électrons. Cette séparation simplifie grandement les calculs [14], tout en offrant une base

solide pour comprendre de nombreux phénomènes en chimie quantique et en physique moléculaire.

Dans l'approximation Born- Oppenheimer, on recherche une solution de la fonction $\psi(\vec{R}, \vec{r})$ sous la forme [15]:

$$\psi(\vec{R}, \vec{r}) = \psi_z(\vec{R})\psi_e(\vec{R}, \vec{r}) \quad (\text{II-10})$$

$\psi_z(\vec{R})$:est la fonction d'onde nucléaire, $\psi_e(\vec{R}, \vec{r})$ est la fonction d'onde électronique.

L'équation de Schrödinger s'écrit [15]:

$$(\hat{T}_e + \hat{U}_z + \hat{U}_e + \hat{U}_{ez})\psi_z(\vec{R})\psi_e(\vec{R}, \vec{r}) = E\psi_z(\vec{R})\psi_e(\vec{R}, \vec{r}) \quad (\text{II-11})$$

Et cela ramène aux équations indépendantes.

$$(\hat{T}_e + \hat{U}_e + \hat{U}_{ez})\psi_e(\vec{R}, \vec{r}) = E_e\psi_e(\vec{R}, \vec{r}) \quad (\text{II-12})$$

$$\hat{H}\psi_e = E_e\psi_e \quad (\text{II-13})$$

Avec: E_e est l'énergie des électrons qui se meuvent dans le champ crée par des noyaux supposés fixes.

Cette approximation ne permet pas à elle seule de résoudre l'équation de Schrödinger en raison de la complexité des interactions entre électrons. C'est pourquoi elle est fréquemment associée à l'approximation de Hartree pour obtenir des résultats plus précis [16].

II-2-3 Approche de Hartree

En 1928, Hartree [16] a proposé une approximation dans laquelle les électrons sont traités comme indépendants, chacun évoluant dans un champ résultant des interactions avec les autres électrons et les noyaux. Cette méthode permet de simplifier le problème complexe des N corps en interaction en le réduisant à un modèle d'électrons indépendants, facilitant ainsi les calculs et l'analyse des systèmes électroniques [13, 14]. L'énergie d'interaction de toutes les paires d'électrons dans le cristal peut alors être exprimée sous la forme d'une somme des termes de l'énergie potentielle Ω_i de l'électron i dans ce champ.

$$\frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \rightarrow \sum_{i=1}^{N_e} \Omega_i \quad (\text{II-14})$$

Il est évident que l'énergie Ω_i ne dépend que des coordonnées de l'électron i considéré.

II-2-4 Approximation de Hartree-Fock

L'approximation de Hartree-Fock [17] cherche à améliorer l'approximation de Hartree en tenant compte des effets d'échange entre les électrons. Dans cette méthode, les électrons sont supposés évoluer indépendamment, mais leur interaction mutuelle est modélisée par un champ moyen créé par les autres électrons et les noyaux. Une des caractéristiques fondamentales de l'approximation de Hartree-Fock est l'introduction des effets d'échange quantique, qui proviennent de la nature indistinguable des électrons et du principe d'exclusion de Pauli. En conséquence, la fonction d'onde totale du système est décrite par un déterminant de Slater, garantissant l'antisymétrie nécessaire pour respecter la statistique des fermions [18]. Le déterminant de Slater peut s'écrire comme suit [19] :

$$\varphi_e(\vec{r}_1\vec{\sigma}_1, \vec{r}_2\vec{\sigma}_2, \dots) = \frac{1}{\sqrt{N_e!}} \begin{vmatrix} \psi_1(\vec{r}_1\vec{\sigma}_1) & \psi_1(\vec{r}_2\vec{\sigma}_2) & \dots & \psi_1(\vec{r}_{N_e}\vec{\sigma}_{N_e}) \\ \psi_2(\vec{r}_1\vec{\sigma}_1) & \psi_2(\vec{r}_2\vec{\sigma}_2) & \vdots & \vdots \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_{N_e}(\vec{r}_1\vec{\sigma}_1) & \psi_{N_e}(\vec{r}_2\vec{\sigma}_2) & \dots & \psi_{N_e}(\vec{r}_{N_e}\vec{\sigma}_{N_e}) \end{vmatrix} \quad (\text{II-15})$$

Où $\vec{\sigma}_i$ représente le spin (moment magnétique).

Cette approche conduit à une série d'équations différentielles appelées équations de Hartree-Fock, qui doivent être résolues de manière itérative. Chaque électron est traité par une fonction d'onde individuelle, mais l'effet global des autres électrons est pris en compte à travers un potentiel effectif. Bien que cette méthode offre une description relativement précise et moins coûteuse en termes de calculs par rapport à des méthodes exactes, elle présente des limites importantes. Notamment, elle ne prend pas en compte les corrélations électroniques complexes au-delà des effets d'échange, ce qui peut affecter la précision des résultats pour des systèmes fortement corrélés, tels que les molécules ou les matériaux avec des interactions électroniques intenses [14, 18].

II-3 Théorie de fonctionnelle de la densité (DFT)

II-3-1 Introduction

Les avancées significatives dans la compréhension des structures électroniques des solides périodiques sont étroitement liées au développement de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), introduite dans les années 1960 par Hohenberg et Kohn [4]. Cette théorie s'est imposée comme un outil puissant pour modéliser une grande variété de matériaux, tels que les semi-conducteurs, les métaux légers et les isolants impliquant des transferts de charge [5].

La DFT vise à calculer l'énergie d'un système d'électrons en interaction, soumis au champ

externe généré par les noyaux cristallins. Les travaux fondateurs de Hohenberg et Kohn, publiés en 1964, ont jeté les bases de cette théorie [4], suivis en 1965 par les contributions de Lu J. Sham [20]. Les deux théorèmes formulés par Hohenberg et Kohn constituent les piliers modernes de la DFT. Ils établissent que toutes les propriétés observables d'un système quantique, y compris son énergie, peuvent être déterminées avec précision à partir de la densité électronique de son état fondamental [4, 5].

Bien que le théorème de Hohenberg et Kohn [4] démontre l'existence d'une fonctionnelle reliant la densité électronique à l'énergie totale d'un système, il ne fournit aucune indication sur sa forme explicite. La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) repose sur l'idée clé de substituer la fonction d'onde électronique à plusieurs corps par la densité électronique $\rho(\mathbf{r})$ en tant que variable fondamentale, cette dernière contenant toutes les informations nécessaires pour décrire le système [5].

Cependant, il est important de souligner que la DFT, conçue pour décrire l'état fondamental électronique, présente des limitations lorsqu'il s'agit de traiter des phénomènes liés aux états excités, comme les processus optiques ou la détermination des bandes interdites dans les semi-conducteurs [21]. Pour analyser ces phénomènes, des approches complémentaires, telles que l'approximation GW, ont été développées et s'avèrent particulièrement efficaces [22].

II-3-2 Théorème de Hohenberg-Kohn

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) permet de déterminer les propriétés de l'état fondamental d'un système constitué d'électrons interagissant par des forces coulombiennes avec des noyaux ponctuels, en s'appuyant uniquement sur la connaissance de la densité électronique $\rho(\mathbf{r})$. Cette théorie repose sur un cadre fondamental qui se divise en deux parties principales.

Le premier théorème établit une correspondance biunivoque entre le potentiel externe $\hat{V}_{ext}(\mathbf{r})$ et la densité électronique $\rho(\mathbf{r})$, permettant de représenter le premier comme une fonctionnelle de l'état fondamental du second. En effet, le potentiel $\hat{V}_{ext}(\mathbf{r})$ est déterminé, à une constante près, par la densité électronique $\rho(\mathbf{r})$. Étant donné que cette dernière fixe le nombre d'électrons, il en découle que la densité électronique $\rho(\mathbf{r})$ détermine de manière unique la fonction d'onde et toutes les propriétés électroniques du système. Ainsi, l'énergie totale du système à l'état fondamental est également une fonctionnelle unique et universelle de la densité électronique, soit [23]:

$$E = E[\rho(r)] \quad (\text{II-16})$$

Ce théorème constitue le fondement de la théorie de la fonctionnelle de la densité, justifiant ainsi son appellation. Cela contraste avec la méthode Hartree-Fock, où l'énergie totale du système est une fonctionnelle de la fonction d'onde [24]. L'expression de la fonctionnelle de l'énergie totale de l'état fondamental est donnée par :

$$E[\rho(r)] = \hat{T}_e[\rho(r)] + \hat{U}_e[\rho(r)] + \hat{U}_{ez}[\rho(r)] \quad (\text{II-17.a})$$

$$= F_{HK}[\rho(r)] + \int \rho(r) \hat{V}_{ext}(r) dr \quad (\text{II-17.b})$$

$$F_{HK}[\rho(r)] = \hat{T}_e[\rho(r)] + \hat{U}_e[\rho(r)] \quad (\text{II-17.c})$$

Les termes indépendants du système sont regroupés au sein d'une fonctionnelle appelée fonctionnelle de Hohenberg-Kohn (FHK). Cette nouvelle fonctionnelle inclut l'énergie cinétique des électrons $\hat{T}_e[\rho(r)]$ ainsi que l'énergie potentielle $\hat{U}_e[\rho(r)]$ due à l'interaction entre les électrons [24].

Le deuxième théorème de Hohenberg-Kohn énonce que l'énergie $E[\rho_{test}(r)]$ associée à toute densité d'essai (en lien avec un potentiel externe \hat{V}_{ext}) doit satisfaire certaines conditions limites, à savoir $\rho_{test}(r) \geq 0$ et $\rho_{test}(r) dr = N$, et qu'elle doit être supérieure ou égale à l'énergie correspondant à la densité électronique de l'état fondamental, $E[\rho_{fond}(r)]$. Ce théorème constitue une formulation du principe variationnel appliqué aux énergies fonctionnelles d'une densité $E[\rho]$, plutôt qu'à celles d'une fonction d'onde $E[\psi]$. Ainsi, une correspondance se dessine entre le principe variationnel sous sa forme traditionnelle, $E[\psi]$, et sa version appliquée à la densité électronique, $E[\rho]$, comme suit :

$$\langle \psi_{test} | H | \psi_{test} \rangle = E[\rho_{test}] \geq E[\rho_{fond}] = \langle \psi_{fond} | H | \psi_{fond} \rangle \quad (\text{II-18})$$

II-3-3 Equations de Kohn-Sham

L'équation de Kohn et Sham permet de résoudre des problèmes quantiques à N corps de manière approchée mais efficace. Cette approche repose sur le fait que toutes les propriétés fondamentales d'un système quantique peuvent être déterminées à partir de la densité électronique $\rho(r)$, plutôt que de la fonction d'onde $\psi(r_1, r_2, \dots, r_N)$, qui dépend des coordonnées de tous les électrons.

Kohn et Sham (KS) [5] ont exprimé l'énergie exacte de l'état fondamental d'un système soumis à un potentiel extérieur sous la forme d'une fonctionnelle qui dépend uniquement de la densité électronique, comme suit [19]:

$$E_{KS}[\rho(r)] = T_s[\rho(r)] + \frac{1}{2} \int \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} dr dr' + \int V_{ext}(r)\rho(r)dr + E_{xc}[\rho(r)] \quad (\text{II-19})$$

Dans l'équation (II-19), les quatre termes du membre de droite correspondent respectivement à :

1. $T_s[\rho(r)]$: C'est l'énergie cinétique du système fictif d'électrons indépendants (les orbitales de Kohn et Sham). Il s'agit d'une approximation, car l'énergie cinétique exacte des électrons interagissant est difficile à calculer directement.
2. $\frac{1}{2} \int \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} dr dr'$:
 - C'est l'énergie de Hartree E_H , qui représente la répulsion électrostatique entre les électrons (coulombienne). $\rho(r)$ est la densité électronique au point r , et l'intégrale double tient compte de l'interaction entre chaque paire d'électrons.
3. $\int V_{ext}(r)\rho(r)dr$: Ce terme représente l'énergie d'interaction entre les électrons et le potentiel externe, généralement dû aux noyaux du système. Ce terme est parfois noté E_{ext} .
4. $E_{xc}[\rho(r)]$: C'est l'énergie d'échange-corrélation, qui inclut :les effets d'échange dus à la nature antisymétrique de la fonction d'onde (principe de Pauli) et les corrélations électroniques supplémentaires qui ne sont pas capturées par E_H .Ce terme est crucial, mais sa forme exacte est inconnue. On utilise des approximations comme la LDA ou la GGA.

L'énergie totale $E_{KS}[\rho(r)]$ est une fonctionnelle de la densité électronique $\rho(r)$. Le problème dans la DFT consiste à minimiser cette fonctionnelle sous la contrainte que la densité est normalisée ($\int \rho(r)dr = N$, où N est le nombre d'électrons). Cette minimisation permet de trouver la densité électronique à l'état fondamental.

II-3-4 Energie d'échange et de corrélation

Pour réaliser le calcul, il est nécessaire d'adopter une approximation pour le terme d'échange et de corrélation, qui constitue le dernier terme pour lequel nous ne disposons pas d'une expression en fonction de la densité ou des orbitales. La recherche d'approximations précises pour l'échange et la corrélation reste un domaine actif, et nous nous limiterons ici à présenter brièvement les deux fonctionnelles standard : l'approximation de la densité locale (LDA) et l'approximation de gradient généralisé (GGA). Pour davantage de détails, nous vous invitons à consulter la référence [23].

II-3-4-1 Approximation de la densité locale (LDA)

Le principe de l'approximation de densité locale repose sur l'idée de traiter le potentiel d'échange-corrélation comme une quantité locale, définie en un point r , qui varie peu en fonction des fluctuations de la densité autour de ce même point. Ainsi, l'approximation locale de la densité (LDA) vise à reproduire au mieux les caractéristiques physiques de la moyenne sphérique du potentiel d'échange-corrélation, plutôt que celles du potentiel lui-même. Cette approximation constitue la fondation de toutes les fonctionnelles d'échange-corrélation modernes et peut être définie de la manière suivante [5].

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}[\rho(r)] dr \quad (\text{II-20})$$

Avec :

$\rho(r)$: Densité électronique locale, exprimant la probabilité de présence des électrons à un point donné dans l'espace.

$\varepsilon_{xc}[\rho(r)]$: Énergie d'échange-corrélation par unité de particule pour une densité électronique locale $\rho(r)$. Cette fonctionnelle est obtenue à partir des résultats pour un gaz d'électrons homogène.

$E_{xc}^{LDA}[\rho]$: Énergie totale d'échange-corrélation dans l'approximation de la densité locale. Cette contribution est intégrée sur tout l'espace.

Dans LDA, on suppose que chaque point r du système peut être décrit comme un gaz d'électrons homogène ayant une densité $\rho(r)$. L'énergie d'échange-corrélation totale est ensuite obtenue en sommant les contributions locales [25].

Les approximations du potentiel d'échange-corrélation sont cependant nettement meilleures si on fait usage des densités de spin, ce qui est la manière la plus aisée de tenir compte des règles de Hund. On obtient alors l'Approximation de la Densité Locale de Spin (LSDA, Local Spin Density Approximation) qui prend en compte non seulement la densité électronique totale $\rho(r)$, mais aussi les contributions distinctes des densités de spin $\rho_{\uparrow}(r)$ et $\rho_{\downarrow}(r)$ associées aux électrons de spin "up" (\uparrow) et "down" (\downarrow). Cela permet de mieux respecter les règles de Hund, qui régissent la manière dont les électrons remplissent les niveaux d'énergie atomiques ou moléculaires en fonction de leur spin. La fonctionnelle d'échange-corrélation en LSDA est exprimée comme :

$$E_{xc}^{LSDA}[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}[\rho_{\uparrow}(r), \rho_{\downarrow}(r)] dr \quad (\text{II-21})$$

où :

$\rho_{\uparrow}(r)$ et $\rho_{\downarrow}(r)$ sont les densités électroniques locales pour les spins "up" et "down". La densité électronique totale $\rho(r)$ est donnée par :

$$\rho(r) = \rho_{\uparrow}(r) + \rho_{\downarrow}(r) \quad (\text{II-22})$$

$\varepsilon_{xc}[\rho_{\uparrow}(r), \rho_{\downarrow}(r)]$ est l'énergie d'échange-corrélation par unité de particule dépend de la répartition entre les deux densités de spin. Cette fonctionnelle est dérivée à partir de résultats pour un gaz d'électrons polarisé (où $\rho_{\uparrow} \neq \rho_{\downarrow}$).

II-3-4-2 Approximation du gradient généralisé (GGA)

Les expansions du gradient d'ordre supérieur, bien qu'elles aient été explorées dans le cadre de l'approximation de densité locale (LDA), ne conduisent généralement pas à une amélioration substantielle de la précision des calculs pour le terme d'échange. En fait, dans certains cas, l'ajout de ces termes d'ordre supérieur peut même réduire la qualité de l'approximation, car elles peuvent introduire des erreurs ou des incohérences dans la description de l'interaction d'échange, notamment à des densités électroniques faibles ou dans des régions où la densité varie rapidement [26, 27].

Dans ce contexte, l'approximation de densité locale, bien qu'utile et relativement simple, présente des limitations importantes, notamment pour les systèmes complexes où l'effet du gradient de la densité joue un rôle significatif [5]. Pour contourner ces limitations, une approche alternative a été développée : l'Approximation du Gradient Généralisé (GGA). Cette méthode, qui prend en compte à la fois la densité locale et son gradient, permet de mieux modéliser l'énergie d'échange-corrélation, en incluant des corrections qui tiennent compte des variations de la densité sur des échelles locales [28].

Dans ce cadre, la fonctionnelle d'échange-corrélation s'exprime de la manière suivante [29] :

$$E_{xc}[\rho]^{GGA} = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}[\rho(r)] dr + \int B_{xc}[\rho(r)] |\nabla \rho(r)|^2 dr \quad (\text{II-23})$$

La fonctionnelle GGA peut être décomposée en deux termes principaux :

1. Le terme local : $\int \rho(r) \varepsilon_{xc}[\rho(r)] dr$ qui est hérité de l'approximation de la densité locale (LDA). Ce terme prend en compte les effets d'échange et de corrélation locaux sans considérer les variations spatiales de la densité [5].
2. Le terme gradient : $\int B_{xc}[\rho(r)] |\nabla \rho(r)|^2 dr$ qui inclut les variations locales de la densité électronique à travers le gradient $|\nabla \rho(r)|$. $B_{xc}[\rho(r)]$ est une fonction de la densité, qui ajuste l'importance de la contribution du gradient [30]. Ce terme est crucial

pour décrire les systèmes où la densité électronique varie rapidement, comme dans les régions proches des noyaux ou des interfaces [31, 32].

La fonctionnelle GGA est une avancée majeure par rapport à la LDA dans la DFT. Elle est largement utilisée en raison de son équilibre entre précision et coût de calcul. Cependant, pour des systèmes encore plus complexes, des fonctionnelles hybrides (comme B3LYP ou PBE0) offrent des résultats beaucoup plus proches des données expérimentales [33]. Elles sont également utiles dans les calculs de propriétés optiques et magnétiques où une précision accrue est cruciale [34].

II-4 Méthode du pseudopotentiel

II-4-1 Introduction

La méthode du pseudopotentiel est une approche essentielle en physique théorique et en chimie quantique, utilisée pour simplifier le calcul des propriétés électroniques des matériaux complexes. Elle repose sur l'idée de remplacer les noyaux atomiques lourds par des potentiels effectifs appelés pseudopotentiels, qui modélisent l'interaction des électrons avec ces noyaux sans avoir besoin de traiter explicitement les électrons internes, souvent peu influents sur les propriétés macroscopiques du système [35]. Cette simplification permet de réduire la complexité des calculs, notamment pour des systèmes comprenant de nombreux atomes, en évitant de résoudre les équations de Schrödinger pour chaque électron. Par cette approche, la méthode du pseudopotentiel réduit de manière significative la charge computationnelle tout en conservant une précision acceptable pour décrire les propriétés électroniques des matériaux [36]. Elle est particulièrement utile pour étudier les matériaux solides, les molécules organiques complexes ou les systèmes chimiques, permettant de prédire des propriétés telles que la conductivité, l'énergie de liaison ou les caractéristiques optiques [37]. Il existe plusieurs types de pseudopotentiels, allant des pseudopotentiels normaux, qui se concentrent sur les électrons externes, aux pseudopotentiels ultras doux, qui optimisent encore la simplification des calculs [38]. Toutefois, cette méthode présente des limites, notamment dans les systèmes où les électrons internes jouent un rôle crucial [32]. En dépit de ces limitations, la méthode du pseudopotentiel reste un outil précieux, permettant d'étudier efficacement de grands systèmes tout en offrant un compromis entre précision et économie de calcul [39].

II-4-2 Théorème de Bloch

En raison de la périodicité inhérente à la structure cristalline de nombreux solides, le potentiel cristallin perçu par un électron est également périodique, $V(\mathbf{r}+\mathbf{R})=V(\mathbf{r})$. S'appuyant sur cette

caractéristique, Bloch [40] a démontré en 1928 un théorème fondamental qui permet de résoudre l'équation de Schrödinger pour un potentiel périodique. Les solutions ainsi obtenues peuvent être exprimées sous la forme d'un produit entre une onde plane et une fonction présentant la même périodicité que le réseau cristallin [15].

$$\psi_i(\vec{r}) = u_i(\vec{r})e^{i\vec{k}\vec{r}} \quad (\text{II-24})$$

Avec :

$$u_i(\vec{r}) = u_i(\vec{r} + \vec{R}) \quad (\text{II-25})$$

\vec{k} est vecteur d'onde, i est l'indice de bande, \vec{R} est le vecteur du réseau direct.

Pour la fonction $u_i(\vec{r})$ on peut toujours écrire [15] :

$$u_i(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} C_{i\vec{G}} e^{i\vec{G}\vec{r}} \quad (\text{II-26})$$

Où \vec{G} est vecteur du réseau réciproque défini par $\vec{G} \cdot \vec{R} = 2\pi m$ (m est un entier).

En remplaçant $u_i(\vec{r})$ par son expression, la fonction d'onde peut être mise sous la forme d'une somme d'ondes planes.

$$\psi_{i\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} C_{i(\vec{G}+\vec{k})} e^{i(\vec{G}+\vec{k})\cdot\vec{r}} \quad (\text{II-27})$$

Les états électroniques sont permis seulement à un ensemble limité de points k déterminé par les conditions aux limites, le nombre infini d'électrons dans le système est pris en compte par un nombre infini de points k , et seulement un nombre fini d'états électroniques sont occupés à chaque point k . Les états occupés à chaque point k contribuent dans le calcul de la densité $\rho(\vec{r})$, du potentiel électronique $V(\vec{r})$ et de l'énergie totale E . A cause du nombre infini de points k , un nombre infini de calculs est nécessaire pour obtenir $\rho(\vec{r})$, $V(\vec{r})$ et E .

Les fonctions d'ondes sont identiques à des points k identiques, donc, il est possible de représenter les fonctions d'onde électronique dans une région de l'espace k par une fonction d'onde en un seul point ; dans ce cas, le calcul du potentiel électronique, et par suite l'énergie du solide demande la détermination des états électroniques à un nombre fini de point k .

Plusieurs méthodes ont été proposées pour avoir des bonnes approximations du potentiel électronique et d'énergie totale, en calculant les états électroniques seulement à un petit nombre de points spéciaux k dans la zone de Brillouin. Suite à l'insuffisance de points k , l'erreur commise dans le calcul de l'énergie totale peut être réduite à l'aide de l'utilisation

d'un ensemble dense de points k [15].

II-4-3 Echantillonnage de la première zone de Brillouin

Les vecteurs d'onde k du réseau réciproque se répartissent de manière discrète, mais presque continue, et leur définition repose sur l'application des conditions aux limites périodiques. Le nombre de vecteurs d'onde k autorisés dans la première zone de Brillouin correspond exactement au nombre de sites dans le solide cristallin. Pour chaque vecteur d'onde de cette zone, la résolution de l'équation de Schrödinger est nécessaire. L'infinité des points k implique qu'il est essentiel d'échantillonner la première zone de Brillouin afin de déterminer la structure électronique à partir d'un nombre fini et minimal de points k , où les états électroniques sont occupés et caractérisés par des bandes continues [41]. Parmi les méthodes d'échantillonnage les plus couramment utilisées pour calculer le potentiel électronique dans la première zone de Brillouin, on peut mentionner la méthode de Monkhorst et Pack [42].

II-4-4 Energie de coupure

La représentation de la fonction d'onde nécessite l'utilisation d'un très grand nombre d'ondes planes. Les coefficients C_{k+G} des ondes planes ayant une faible énergie cinétique $(\hbar^2/2m)|k+G|^2$ sont plus importants que ceux associés aux ondes planes avec une grande énergie cinétique. On se limitera aux ondes planes dont l'énergie cinétique est inférieure à une certaine valeur appelée énergie de coupure ($E_{cut-off}$) [41]

$$(\hbar^2/2m)|k+G|^2 \leq E_{cut-off} \quad (\text{II-28})$$

$$E_{cut-off} = (\hbar^2/2m)|k+G_{max}|^2 \quad (\text{II-29})$$

La sélection des ondes planes consiste en une sphère de rayon G_{max} centrée à l'origine de l'espace réciproque en imposant la condition $|k+G| \leq G_{max}$. Le nombre d'ondes planes contenu dans cette sphère est donné par l'expression suivante [41]

$$N_{pw} \approx N_k \times \frac{1}{2\pi^2} \Omega E_{cut-off}^{3/2} \quad (\text{II-30})$$

Où N_k et Ω sont respectivement le nombre de vecteurs \vec{k} échantillonné dans la première zone de Brillouin et le volume de la cellule de simulation. La limitation de la base d'ondes planes induit des erreurs dans le calcul de l'énergie totale. Un choix convenable de $E_{cut-off}$ conduit à la convergence de l'énergie totale et détermine le degré d'exactitude du calcul [41].

II-4-5 Approximation du cœur gelé "frozencore approximation"

La mise en œuvre des calculs devient de plus en plus coûteuse en temps à mesure que la taille des atomes augmente. Comme mentionné dans l'introduction de cette section, la plupart des propriétés physiques des solides dépendent davantage des électrons de valence que de ceux du cœur. En effet, les électrons de cœur ne participent pas directement aux liaisons chimiques et sont peu affectés par les modifications de l'environnement atomique. Il est donc raisonnable d'approximer la configuration de ces électrons de cœur dans le solide à celle d'un atome isolé. Cette approche permet de les regrouper avec les noyaux pour former des ions rigides, ce qui correspond à l'approximation du cœur gelé (FrozenCore Approximation) [15].

Avec cette approximation, le traitement des électrons de cœur est considéré comme résolu, et l'étude se concentre désormais sur le comportement des électrons de valence dans un potentiel partiellement écranté par les électrons de cœur. Ainsi, tous les systèmes peuvent être traités sur un pied d'égalité, quelle que soit le nombre d'électrons des espèces présentes [15].

II-4-6 Méthode du pseudopotentiel

En raison de l'orthogonalité requise entre les orbitales de Kohn-Sham, une augmentation significative de l'énergie cinétique maximale est induite. Dans ce contexte, certains éléments du tableau périodique peuvent être modélisés avec une grande efficacité, tandis que d'autres, tels que les éléments lourds ou les métaux de transition, nécessitent des ressources de calcul extrêmement puissantes. Ce défi nous amène à combiner la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) avec d'autres approximations. L'utilisation des pseudopotentiels dans le formalisme de la DFT a montré un succès considérable ces dernières années dans les calculs et les prédictions des propriétés de l'état fondamental des solides [15].

La méthode du pseudopotentiel repose sur l'idée d'obtenir les états de valence d'un système (qu'il s'agisse d'un atome, d'une molécule ou d'un cristal) sans avoir à calculer les états du cœur, qui ne sont pas nécessaires pour décrire les propriétés physiques. En d'autres termes, le concept fondamental du pseudopotentiel est basé sur l'approximation du cœur gelé, qui suppose que les états électroniques des électrons du cœur sont insensibles à la configuration électronique environnante [15].

Les matériaux étudiés sont généralement des solides possédant une périodicité cristalline régulière, ce qui justifie l'utilisation d'une base d'ondes planes et de techniques de points spéciaux dans l'espace réciproque pour décrire la fonction d'onde. Cette approche, qui combine une base d'ondes planes avec un pseudopotentiel, est connue sous le nom de méthode des pseudopotentiels et des ondes planes (PP-PW) [43, 44].

Bien que cette méthode soit particulièrement efficace, elle présente des limites, notamment pour décrire la région proche des noyaux, comme lors des excitations des états du cœur. Dans ce contexte, l'adoption d'une autre base devient nécessaire. Cette base alternative doit être plus précise et, surtout, exempte de tout biais. Parmi les méthodes couramment utilisées à cette fin, on retrouve les ondes planes augmentées et linéarisées (LAPW : Linearized Augmented Plane Wave) [45, 46].

La figure I.3 illustre les diverses implémentations de la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT), en soulignant la nature de la base employée, ainsi que la manière dont sont traitées l'énergie cinétique et l'énergie d'échange-corrélation.

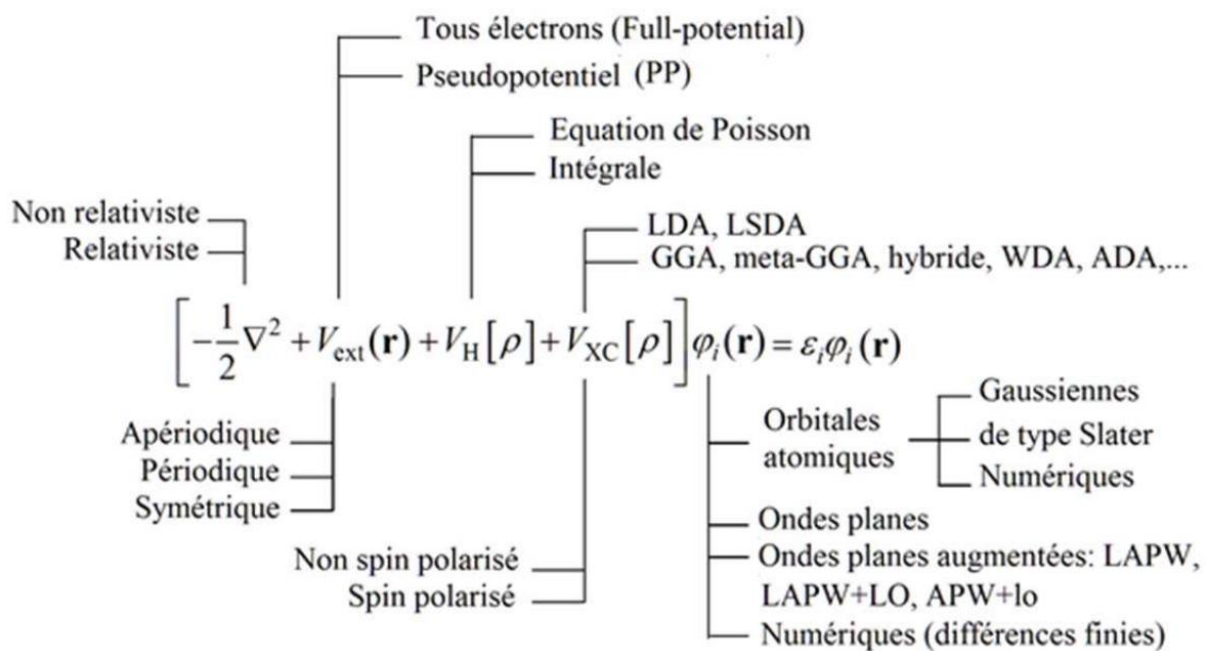


Figure II-1 : Représentation schématique des principaux choix disponibles dans le cadre de la DFT [47].

II-5 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons exploré les principales méthodes de calcul basées sur le premier principe, qui permettent d'étudier les propriétés électroniques des matériaux sans recourir à des paramètres empiriques. Nous avons d'abord présenté les approximations fondées sur la fonction d'onde, notamment la méthode de Hartree-Fock et ses variantes, qui bien que précises, sont souvent coûteuses en termes de calcul. Ensuite, nous avons abordé la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT), une approche plus efficace qui repose sur la densité

électronique plutôt que sur la fonction d'onde, permettant ainsi d'étudier des systèmes complexes avec un bon compromis entre précision et coût computationnel. Enfin, nous avons discuté de l'approximation du pseudopotentiel, qui simplifie la description des interactions entre électrons et noyaux en éliminant les électrons de cœur, rendant ainsi les calculs plus accessibles pour des systèmes de grande taille.

Ces méthodes jouent un rôle clé dans le domaine du photovoltaïque, où la compréhension fine des propriétés électroniques des matériaux semi-conducteurs est essentielle pour améliorer l'efficacité des cellules solaires. Grâce à la DFT et aux pseudopotentiels, il est possible de prédire les structures de bande, la dynamique des porteurs de charge et l'absorption optique de nouveaux matériaux, ouvrant ainsi la voie à l'optimisation et au développement de cellules photovoltaïques de nouvelle génération. Ces outils théoriques constituent donc des piliers indispensables pour la modélisation et la conception de dispositifs énergétiques plus performants et durables.

Dans le prochain chapitre, nous nous intéresserons aux propriétés élastiques des solides. L'étude de ces propriétés est essentielle pour comprendre la réponse mécanique des matériaux aux sollicitations externes, ce qui revêt une importance particulière pour la conception de dispositifs robustes et durables, notamment dans le domaine des énergies renouvelables et du photovoltaïque.

Références II

- [1] A. Zunger, Practical density functional theory, *Physics Today*, 54(3), (2001) 54-60.
- [2] R. M. Martin, *Electronic structure: Basic theory and practical methods*, Cambridge University Press, (2004).
- [3] R. G. Parr, W. Yang, *Density-functional theory of atoms and molecules*, Oxford University Press, (1989).
- [4] P. Hohenberg, W. Kohn, Inhomogeneous electron gas, *Phys. Rev.*, 136 (3B), (1964) B864.
- [5] W. Kohn, L. J. Sham, Self-consistent equations including exchange and correlation effects, *Phys. Rev.*, 140(4A), (1965) A1133.
- [6] R. Feynman *et al.*, *The Feynman lectures on physics*, Addison–Wesley (1964).
- [7] T. L. Brown *et al.*, *Chemistry: The Central Science*, (2018).
- [8] P. A. Tipler, G. Mosca, *Physics for scientists and engineers*, 6th Edition, W. H. Freeman and Company, (2008).
- [9] N.W. Ashcroft, N. D, Mermin, *Solid state physics*, Saunders College: Philadelphia, (1976).
- [10] D. J. Griffiths, D. F. Schroeter, *Introduction to quantum mechanics*, Cambridge University Press, (2018).
- [11] C. Cohen-Tannoudji, B. Diu, F. Laloë, *Quantum mechanics*, New York: Wiley-Interscience, (1977)
- [12] M. Born, R. Oppenheimer, On the quantum theory of molecules, *Annalen der Physik*, 389(20), (1927) 457–484.
- [13] P. Atkins, J. de Paula, *Physical Chemistry* (10th Edition), Oxford University Press, Oxford, (2014).
- [14] A. Szabo, N. S. Ostlund, *Modern quantum chemistry: Introduction to advanced electronic structure theory*, (1989).
- [15] N. Lebga, Propriétés structurales, élastiques et optiques de semiconducteurs à grand gap :Les composés B-V, les alliages $Zn_xCd_{1-x}Se$ et $ZnSe_{1-x}Te_x$, et le β -SiC, Thèse de doctorat, Université Ferhat Abbas-Sétif, (2011).

- [16] D. R. Hartree, The calculation of atomic structures, *Rep. Prog. Phys.* 11 (1947) 113.
- [17] D. R. Hartree, The Wave mechanics of an atom with a non-coulomb central field, Part I. Theory and methods, *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, 24(1), (1930) 89-110.
- [18] V. Fock, Approximate solution of the quantum mechanical many-body problem. *Zeitschrift für Physik*, 61(1), (1930) 126-148.
- [19] P. S. Moussounda, Adsorption et Activation du Méthane et du Méthanol sur la surface (100) du Platine : une étude par la fonctionnelle de la densité, Thèse de doctorat, Université Louis Pasteur de Strasbourg I, (2006)
- [20] L. J. Sham, M. Schlüter, Density-functional approach to band structure in solids, *Physical Review*, vol. 137, no. 3A, pp. A997–A1003, (1965).
- [21] R. O. Jones, O. Gunnarsson, The density functional formalism, its applications and prospects, *Reviews of Modern Physics*, 61(3), (1989) 689-746.
- [22] M. S. Hybertsen, S. G. Louie, Electron Correlation in Semiconductors and Insulators: Band Gaps and Quasiparticle Energies, *Phys. Rev. B*, 34(8), (1986) 5390.
- [23] E. Engel, R. M. Dreizler, *Density functional theory*, Springer-Verlag, New York (2011).
- [24] S. Lamraoui, Etude des propriétés physico-chimiques de semi-conducteurs ternaires et calcul à partir de premiers principes, Thèse de doctorat, Université Badji Mokhtar, Annaba, (2014)
- [25] D.M. Ceperley, B.J. Alder, Ground state of the electron gas by a stochastic method, *Phys. Rev. Lett.*, 45(7), (1980) 566–569.
- [26] A. D. Becke, Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange, *J. Chem. Phys.*, 98(7), (1993) 5648-5652.
- [27] A. D. Becke, Density-functional thermochemistry. V. Systematic optimization of exchange-correlation functionals, *J. Chem. Phys.*, 107(23), (1997) 10703-10713.
- [28] J. P. Perdew, Electronic structure of solids '91. In *Electronic structure of solids '91* (pp. 11-20), Springer, Berlin, Heidelberg, (1996).
- [29] R. M. Dreizler, E. K. U. Gross, *Density functional theory: An approach to the quantum many-body problem*, Springer, (1990).
- [30] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Generalized gradient approximation made simple,

Phys. Rev. Lett., 77, (1996) 3865.

[31] A. D. Becke, Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior, Phys. Rev. A, 38, (1988) 3098.

[32] J. P. Perdew *et al.*, Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation, Phys. Rev. B, 46, (1992) 6671.

[33] M. Ernzerhof, G. Scuseria, Assessment of the Perdew–Burke–Ernzerhof exchange–correlation functional, J. Chem. Phys., 110, (1999) 5029.

[34] F. Jensen, Introduction to computational chemistry, Wiley, 2017

[35] R. Car, M. Parrinello, Unified approach for molecular dynamics and density-functional theory, Phys. Rev. Lett., 55(22), (1985) 2471–2474.

[36] D. Vanderbilt, Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism, Phys. Rev. B, 41 (1990) 7892–7895.

[37] A. Dal Corso, Pseudopotentials: From a practical approach to high-performance computing, Comput. Mater. Sci., 95 (2014) 1–5.

[38] L. K. Teles, J. R. de Almeida, E. A. de Andrada e Silva, Ultrasoftpseudopotentials in the calculation of electronic structures of transition metals, J. Phys. Condens. Matter, 14 (2002) 6437–6448.

[39] D. Marx, J. Hutter, Ab Initio molecular dynamics: Basic theory and advanced methods, Cambridge University Press, (2009).

[40] F. Bloch, On the quantum mechanics of electrons in crystalline lattices, Zeitschrift für Physik, 52(7-8), (1928) 555–600.

[41] M. A. Ghebouli, Etude des propriétés physiques des semiconducteurs par les méthodes ab initio, Thèse de doctorat; Université de Bordj Bou Arréridj, (2015)

[42] H. J. Monkhorst, J. D. Pack, Special points for Brillouin-zone integrations, Phys. Rev. B, 13 (1976) 5188.

[43] N. Troullier, J. L. Martins, Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations, Phys. Rev. B, 43(3), (1991)1993–2006.

[44] L. Kleinman, D. M. Bylander, Efficacious form for model pseudopotentials, Phys. Rev. Lett., 48(20), (1982) 1425–1428.

- [45] O. K. Andersen, Linearized augmented plane wave method for bulk and surfaces, *Phys. Rev. B*, 12(8), (1975) 3060–3070.
- [46] E. Wimmer, H. Krakauer, M. Weinert, A. J. Freeman, Full-potential self-consistent linearized augmented plane wave method for local-density calculations, *Phys. Rev. B*, 24(8), (1981) 6570–6577.
- [47] K. Haddadi, Etude des propriétés structurales, élastiques et électroniques des composés antiperovskites de type XNCa_3 , Thèse de doctorat, Université Ferhat Abbas Sétif (2013)

CHAPITRE III

PROPRIÉTÉS

ÉLASTIQUES

DES SOLIDES

Chapitre III

Propriétés élastiques des solides

III-1 Introduction

La théorie classique de l'élasticité en physique des solides est une discipline de la mécanique des milieux continus qui analyse le comportement des matériaux soumis à des contraintes mécaniques. Elle repose sur l'hypothèse que les déformations des solides sont réversibles, permettant au matériau de retrouver sa forme initiale une fois les forces externes retirées [1].

Les propriétés élastiques des matériaux solides jouent un rôle crucial en science et en technologie. Leur mesure fournit des informations précieuses sur les forces qui lient les atomes ou ions constituant un solide, des données essentielles pour interpréter et comprendre la nature des liaisons chimiques dans l'état solide [2].

En raison de leur capacité à décrire le comportement mécanique des matériaux, l'étude des propriétés élastiques revêt également une grande importance dans le domaine de l'ingénierie [3]. L'étude des propriétés élastiques présente de nombreux intérêts, car ces propriétés sont étroitement liées à plusieurs caractéristiques fondamentales de l'état solide, telles que l'équation d'état et les spectres des phonons. De plus, elles sont connectées de manière thermodynamique à des paramètres importants comme la chaleur spécifique [4].

Ce vaste champ d'application fait des propriétés élastiques un sujet de recherche incontournable dans les sciences des matériaux et les technologies avancées.

Les constantes élastiques fournissent des informations essentielles sur l'anisotropie des liaisons interatomiques ainsi que sur la stabilité structurelle des matériaux [5].

La théorie classique de l'élasticité traite les solides comme des milieux continus, négligeant ainsi leur structure atomique microscopique et l'empilement atomique. En réalité, cette théorie est dérivée de la dynamique des vibrations du réseau, qui ne prend en compte que les vibrations se propageant lentement, selon une échelle déterminée par la portée des forces inter-ioniques [6].

Dans le cadre de cette théorie, la déformation d'un solide est décrite par un champ de déplacements continu $u(r)$, qui représente le vecteur de déplacement d'une partie du solide occupant initialement la position r à l'équilibre. L'hypothèse fondamentale de cette approche

est que la contribution à la densité d'énergie au point r dépend uniquement de la valeur de $u(r)$ dans son voisinage immédiat [6].

La loi de Hooke constitue un principe fondamental de la théorie classique de l'élasticité, notamment pour les matériaux présentant un comportement élastique linéaire. Elle établit une relation directe et simple entre les contraintes internes (forces agissant à l'intérieur du matériau) et les déformations, offrant ainsi un outil essentiel pour prédire le comportement des matériaux sous l'effet de contraintes mécaniques.

III-2 Tenseur de contraintes

Le tenseur de contraintes est une représentation mathématique qui décrit les forces internes agissant dans un matériau sous l'effet de charges externes. Ce tenseur, noté σ_{ij} , relie les directions des forces appliquées à celles des surfaces sur lesquelles elles agissent.

Il est exprimé sous la forme d'une matrice 3×3 , où les composantes diagonales (σ_{xx} , σ_{yy} , σ_{zz}) représentent les contraintes normales agissant perpendiculairement aux surfaces, tandis que les composantes hors-diagonales (σ_{xy} , σ_{yz} , σ_{zx}) traduisent les contraintes de cisaillement, agissant tangentiellement. En l'absence de moments externes, le tenseur est symétrique ($\sigma_{ij} = \sigma_{ji}$).

Les contraintes internes doivent satisfaire les équations d'équilibre mécanique, qui prennent en compte les forces volumiques comme la gravité. La relation entre le tenseur de contrainte et le tenseur de déformation (ε_{ij}) est décrite par une loi de comportement, telle que la loi de Hooke généralisée pour les matériaux élastiques linéaires, où les constantes élastiques du matériau (C_{ijkl}) relie directement les contraintes aux déformations.

Ce tenseur est essentiel pour analyser la résistance des matériaux, évaluer leur stabilité structurelle, prédire les modes de défaillance, et optimiser des dispositifs mécaniques ou électroniques. Par exemple, dans un cas de traction uniaxiale, seul σ_{xx} est non nul, tandis que dans un cisaillement pur, seules les contraintes de cisaillement σ_{xy} ou équivalentes sont présentes. Ainsi, le tenseur de contrainte constitue un outil fondamental en physique des solides et en ingénierie pour modéliser et comprendre le comportement des matériaux sous l'effet des contraintes [7].

La figure III-1 illustre les neuf composantes σ_{ij} du tenseur de contrainte σ .

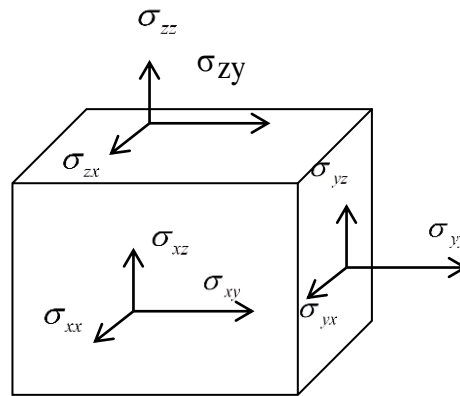


Figure III-1: Composantes normales et tangentielles d'un tenseur de contraintes [8-10].

Le premier indice (i) indique la direction du vecteur force, et le deuxième indice (j) indique la normale à la face sur laquelle la force est appliquée.

Les trois composantes σ_{xx} , σ_{yy} et σ_{zz} sont appelés contrainte normales, car elles agissent perpendiculairement aux différentes faces du cube. Les 6 autres composantes sont appelés contraintes tangentielles puisque elles agissent sur les plans des surfaces. Les composantes de la contrainte ont la dimension d'une force par unité de surface ou d'une énergie par unité de volume [11]. Le tenseur des contraintes est symétrique et il s'écrit [12]:

$$\sigma = \begin{bmatrix} \sigma_{xx} & \sigma_{xy} & \sigma_{xz} \\ \sigma_{xy} & \sigma_{yy} & \sigma_{yz} \\ \sigma_{xz} & \sigma_{yz} & \sigma_{zz} \end{bmatrix} \quad (\text{III-1})$$

On voit donc qu'à une contrainte normale correspondent les composantes diagonales σ_{ii} du tenseur des contraintes, et qu'à une contrainte tangentielle correspond une composante non diagonale σ_{ij} avec $i \neq j$. Le tenseur des contraintes, avec toutes ses composantes, contient donc la combinaison de contraintes normales et tangentielles [12].

III-3 Tenseur de déformations

Le tenseur de déformation, noté ϵ_{ij} , est un outil fondamental en mécanique des solides pour décrire les modifications géométriques qu'un matériau subit sous l'effet de contraintes. Il permet de quantifier les variations de forme ou de taille d'un matériau en comparant son état initial à son état déformé. Décrit comme un tenseur symétrique d'ordre 2, ses composantes expriment les déformations normales (ϵ_{xx} , ϵ_{yy} , ϵ_{zz}) qui mesurent les changements de longueur dans les directions principales, ainsi que les déformations de cisaillement (ϵ_{xy} , ϵ_{yz} , ϵ_{zx})

traduisant les distorsions angulaires entre les directions perpendiculaires. Ces déformations sont directement liées aux déplacements des points dans le matériau, selon la relation :

$$\varepsilon_{ij} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right) \quad (\text{III-2})$$

où u_i représente les déplacements dans les directions correspondantes.

La trace du tenseur donne une mesure de la variation volumique totale. En mécanique des matériaux, ce tenseur est essentiel pour modéliser le comportement mécanique, notamment à travers la loi de Hooke généralisée, qui relie les déformations aux contraintes par le biais des constantes élastiques du matériau. Par exemple, dans une déformation uniaxiale, seule la composante normale dans la direction d'étirement est non nulle, tandis que dans un cisaillement pur, seules les composantes de cisaillement sont significatives. Ainsi, le tenseur de déformation constitue une base essentielle pour l'analyse des propriétés mécaniques des solides, qu'il s'agisse d'élasticité, de résistance ou de comportement anisotrope [12].

Le tenseur de déformation, qui présente la même structure que celui des contraintes, peut s'exprimer de la manière suivante [8, 12] :

$$\varepsilon = \begin{pmatrix} \varepsilon_{xx} & \varepsilon_{xy} & \varepsilon_{xz} \\ \varepsilon_{xy} & \varepsilon_{yy} & \varepsilon_{yz} \\ \varepsilon_{xz} & \varepsilon_{yz} & \varepsilon_{zz} \end{pmatrix} \quad (\text{III-3})$$

On note ici que les coordonnées cartésiennes sont fréquemment utilisées, mais il est parfois plus commode d'utiliser les coordonnées cylindriques ou sphériques (par exemple pour décrire les déformations d'un solide subit à des contraintes de torsion, les coordonnées cylindriques sont usuellement les plus utilisées).

III-4 Matrice des constantes élastiques

La relation entre le tenseur de déformation (ε_{ij}) et le tenseur de contrainte (σ_{ij}) est essentielle pour décrire le comportement mécanique des matériaux soumis à des charges externes. Dans les matériaux élastiques linéaires, cette relation est régie par la loi de Hooke généralisée, qui relie les contraintes aux déformations à travers le tenseur des constantes élastiques (C_{ijkl}). Pour un matériau isotrope, cette relation se simplifie et dépend de deux constantes : le module de Young (E) et le coefficient de Poisson (ν). Les contraintes peuvent être exprimées en fonction des déformations normales et de cisaillement, tandis que les déformations volumique et angulaire reflètent respectivement les variations de taille et de forme du matériau.

Inversement, les déformations peuvent être calculées à partir des contraintes à l'aide du tenseur de souplesse (S_{ijkl}), inverse du tenseur des constantes élastiques. Physiquement, les contraintes génèrent des déformations, et les déformations imposées provoquent des forces internes qui maintiennent l'équilibre du matériau [11].

Le tenseur de rigidité élastique (un tenseur de rang 4, C de composantes C_{ijkl} où i, j, k et l varient de 1 à 3), il définit les constantes élastiques du matériau considéré. La loi de Hooke, dans sa forme tensorielle peut être s'écrit comme suit [8, 12]:

$$\sigma_{ij} = \sum_{k,l=1}^3 C_{ijkl} \epsilon_{kl} \tag{III-4}$$

En raison de symétrie des tenseurs de déformation et de contrainte, les tenseurs de rang 2 (3×3) peuvent être réduits en tenseurs de rang 1 (6×1), c'est-à-dire des vecteurs-colonne. De même, le tenseur de raideur de rang 4 ($3 \times 3 \times 3 \times 3$) peut être réduit en un tenseur de rang 2 (6×6). L'expression (III-4) peut être donc s'écrit comme suit [8] :

$$\begin{bmatrix} \sigma_{11} \\ \sigma_{22} \\ \sigma_{33} \\ \sigma_{23} \\ \sigma_{31} \\ \sigma_{12} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} C_{1111} & C_{1122} & C_{1133} & C_{1123} & C_{1131} & C_{1112} \\ C_{2211} & C_{2222} & C_{2233} & C_{2223} & C_{2231} & C_{2212} \\ C_{3311} & C_{3322} & C_{3333} & C_{3323} & C_{3331} & C_{3312} \\ C_{2311} & C_{2322} & C_{2333} & C_{2323} & C_{2331} & C_{2312} \\ C_{3111} & C_{3122} & C_{3133} & C_{3123} & C_{3131} & C_{3112} \\ C_{1211} & C_{1222} & C_{1233} & C_{1223} & C_{1231} & C_{1212} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \epsilon_{11} \\ \epsilon_{22} \\ \epsilon_{33} \\ 2\epsilon_{23} \\ 2\epsilon_{31} \\ 2\epsilon_{12} \end{bmatrix} \tag{III-5}$$

Les symétries des tenseurs de contraintes et de déformations font que ce tenseur de rang 4 C_{ijkl} se ramène généralement à une matrice $C_{\alpha\beta}$ 6×6 (*notation de Voigt*):

Notation tensorielle	xx	yy	zz	Yz	xz	xy
Notation matricielle	1	2	3	4	5	6

Le tenseur des contraintes devient un vecteur σ_α tel que [8]:

$$\begin{pmatrix} \sigma_{11} & \sigma_{12} & \sigma_{13} \\ \sigma_{12} & \sigma_{22} & \sigma_{23} \\ \sigma_{13} & \sigma_{23} & \sigma_{33} \end{pmatrix} \rightarrow \begin{pmatrix} \sigma_1 & \sigma_6 & \sigma_5 \\ \sigma_6 & \sigma_2 & \sigma_4 \\ \sigma_5 & \sigma_4 & \sigma_3 \end{pmatrix} \tag{III-6}$$

Le tenseur des déformations devient un vecteur ϵ_β tel que

$$\begin{pmatrix} \varepsilon_{11} & \varepsilon_{12} & \varepsilon_{13} \\ \varepsilon_{12} & \varepsilon_{22} & \varepsilon_{23} \\ \varepsilon_{13} & \varepsilon_{23} & \varepsilon_{33} \end{pmatrix} \rightarrow \begin{pmatrix} \varepsilon_1 & \frac{1}{2}\varepsilon_6 & \frac{1}{2}\varepsilon_5 \\ \frac{1}{2}\varepsilon_6 & \varepsilon_2 & \frac{1}{2}\varepsilon_4 \\ \frac{1}{2}\varepsilon_5 & \frac{1}{2}\varepsilon_4 & \varepsilon_3 \end{pmatrix} \quad (\text{III-7})$$

Dans la notation matricielle, la loi de Hooke donc peut s'exprimer comme suit [8]:

$$\sigma_\alpha = \sum_{\alpha, \beta=1}^6 C_{\alpha\beta} \varepsilon_\beta \quad (\text{III-8})$$

Elle peut aussi s'écrire comme suit:

$$\begin{bmatrix} \sigma_1 \\ \sigma_2 \\ \sigma_3 \\ \sigma_4 \\ \sigma_5 \\ \sigma_6 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & C_{14} & C_{15} & C_{16} \\ C_{12} & C_{22} & C_{23} & C_{24} & C_{25} & C_{26} \\ C_{13} & C_{23} & C_{33} & C_{34} & C_{35} & C_{36} \\ C_{14} & C_{24} & C_{34} & C_{44} & C_{45} & C_{46} \\ C_{15} & C_{25} & C_{35} & C_{45} & C_{55} & C_{56} \\ C_{16} & C_{26} & C_{36} & C_{46} & C_{56} & C_{66} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \varepsilon_1 \\ \varepsilon_2 \\ \varepsilon_3 \\ \varepsilon_4 \\ \varepsilon_5 \\ \varepsilon_6 \end{bmatrix} \quad (\text{III-9})$$

Les $C_{\alpha\beta}$ représentent les composantes du tenseur des constantes élastiques qui s'est réduit maintenant à une matrice 6×6 , possédant 36 coefficients.

Suivant la symétrie du cristal, certains constantes élastiques deviennent nuls. Les formes de la matrice des constantes élastiques pour chaque type de système cristallin et de groupe de symétrie sont portées dans le Tableau III.1 [8, 12].

Tableau III-1 : Tenseurs de constantes élastiques en fonction de la symétrie du cristal [8, 12].

Système cristallin	Groupe de symétrie	Tenseur de raideur
Cubique $a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90$	23	$\begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{12} & C_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} \end{bmatrix}$
	$m\bar{3}$	
	432	
	$\bar{4}3m$	
	$m\bar{3}m$	
Hexagonal $a = b \neq c$	6	
	$\bar{6}$	
	6/m	
	622	

$\alpha = \beta = 90, \gamma = 120$	$6mm$ $\bar{6}2m$ $6/mmm$	$\begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ C_{13} & C_{13} & C_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{66} \end{bmatrix}$
Trigonal (rhomboédrique) $a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 120$	32 $3m$ $\bar{3}m$	$\begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & C_{14} & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{12} & -C_{14} & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{12} & C_{33} & 0 & 0 & 0 \\ C_{14} & -C_{14} & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & C_{14} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{14} & \frac{C_{11} - C_{12}}{2} \end{bmatrix}$
Trigonal (rhomboédrique) $a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 120$	3 $\bar{3}$	$\begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & C_{14} & C_{15} & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{12} & -C_{14} & -C_{15} & 0 \\ C_{12} & C_{12} & C_{33} & 0 & 0 & 0 \\ C_{14} & -C_{14} & 0 & C_{44} & 0 & -C_{15} \\ C_{15} & -C_{15} & 0 & 0 & C_{44} & C_{14} \\ 0 & 0 & 0 & -C_{15} & C_{14} & \frac{C_{11} - C_{12}}{2} \end{bmatrix}$
Tétraogonale (quadratique) $a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90$	422 $4mm$ $\bar{4}2m$ $4/mmm$	$\begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ C_{13} & C_{13} & C_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{66} \end{bmatrix}$
Orthorhombique $a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90$	222 $mm2$ mmm	$\begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{22} & C_{23} & 0 & 0 & 0 \\ C_{13} & C_{23} & C_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{55} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{66} \end{bmatrix}$

<p>Monoclinique</p> <p>$a \neq b \neq c$</p> <p>$\alpha = \beta = 90 \neq \gamma$</p>	<p>2</p> <p>m</p> <p>2/m</p>	$\begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & 0 & C_{15} & 0 \\ C_{12} & C_{22} & C_{23} & 0 & C_{25} & 0 \\ C_{13} & C_{23} & C_{33} & 0 & C_{35} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & C_{46} \\ C_{15} & C_{25} & C_{35} & 0 & C_{55} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{46} & 0 & C_{66} \end{bmatrix}$
<p>Triclinique</p> <p>$a \neq b \neq c$</p> <p>$\alpha \neq \beta \neq 90 \neq \gamma$</p>	<p>1</p> <p>$\bar{1}$</p>	$\begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & C_{14} & C_{15} & C_{16} \\ C_{12} & C_{22} & C_{23} & C_{24} & C_{25} & C_{26} \\ C_{13} & C_{23} & C_{33} & C_{34} & C_{35} & C_{36} \\ C_{14} & C_{24} & C_{34} & C_{44} & C_{45} & C_{46} \\ C_{15} & C_{25} & C_{35} & C_{45} & C_{55} & C_{56} \\ C_{16} & C_{26} & C_{36} & C_{46} & C_{56} & C_{66} \end{bmatrix}$

L'unité des composantes C_{ij} du tenseur des constantes élastiques est la même de celle d'une contrainte, c-à-d, c'est le pascal, mais généralement à cause de son ordre de grandeur qu'est relativement élevé, alors le MPa où le GPa sont souvent les plus utilisés dans la littérature.

Dans un cristal cubique, les éléments du tenseur C sont généralement réduits à trois constantes distinctes : C_{11} , C_{12} , et C_{44} [8]. Dans les systèmes cubiques, la constante élastique C_{11} indique la mesure de la résistance à la déformation d'un solide soumis à une contrainte appliquée sur le plan cristallographique (100) avec une direction $\langle 100 \rangle$, alors que la constante élastique C_{44} représente la mesure de la résistance à la déformation dans le cas d'une contrainte de cisaillement appliquée sur le plan cristallographique (100) avec une direction $\langle 010 \rangle$ [13, 14]. La constante élastique C_{12} ne possède aucune interprétation physique simple, mais ces combinaisons linéaires avec la constante élastique C_{11} permettent de calculer le module de compression K [8].

Réciproquement à l'équation (II-4), le tenseur de déformations est relié au tenseur de contraintes par la loi Hooke. On définit aussi un tenseur de rang 4, S de composantes S_{ijkl} où i , j , k et l varient de 1 à 3 tel que :

$$\varepsilon_{ij} = \sum_{k,l=1}^3 S_{ijkl} \sigma_{kl} \tag{III-10}$$

Dans la notation matricielle, la loi de Hooke peut s'exprimer d'une autre manière, elle peut donc s'écrire de la forme suivante:

$$\varepsilon_{\alpha} = \sum_{\alpha, \beta=1}^6 S_{\alpha\beta} \sigma_{\beta} \quad (\text{III-11})$$

$$\begin{bmatrix} \varepsilon_1 \\ \varepsilon_2 \\ \varepsilon_3 \\ \varepsilon_4 \\ \varepsilon_5 \\ \varepsilon_6 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} S_{11} & S_{12} & S_{13} & S_{14} & S_{15} & S_{16} \\ S_{12} & S_{22} & S_{23} & S_{24} & S_{25} & S_{26} \\ S_{13} & S_{23} & S_{33} & S_{34} & S_{35} & S_{36} \\ S_{14} & S_{24} & S_{34} & S_{44} & S_{45} & S_{46} \\ S_{15} & S_{25} & S_{35} & S_{45} & S_{55} & S_{56} \\ S_{16} & S_{26} & S_{36} & S_{46} & S_{56} & S_{66} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \sigma_1 \\ \sigma_2 \\ \sigma_3 \\ \sigma_4 \\ \sigma_5 \\ \sigma_6 \end{bmatrix} \quad (\text{III-12})$$

Les termes $S_{\alpha\beta}$ représentent les composantes du tenseur des compliances élastiques qui s'est réduit maintenant à une matrice 6×6 , possédant aussi 36 coefficients.

Dans les systèmes cubiques, la matrice des compliances (soupleses) élastiques [S] qui a la même forme de [C], est reliée réciproquement à la matrice des constantes élastiques [C] par la relation de Hooke. Les équations explicites pour les composantes S_{ij} en termes des constantes élastiques C_{ij} peuvent être données comme suit [15, 16] :

$$S_{11} = (C_{11} + C_{12}) / [(C_{11} - C_{12})(C_{11} + 2C_{12})] \quad (\text{III-13-a})$$

$$S_{12} = (-C_{12}) / [(C_{11} - C_{12})(C_{11} + 2C_{12})] \quad (\text{III-13-b})$$

$$S_{44} = 1/C_{44} \quad (\text{III-13-c})$$

III-5 Modules en mécanique des milieux continus

III-5-1 Module de cisaillement (G)

Le module de rigidité au cisaillement, mesure la résistance d'un matériau à la déformation angulaire (cisaillement) sous l'application d'une contrainte tangentielle. Il représente la déformation de cisaillement (glissement des couches du matériau les unes par rapport aux autres) [13, 17].

Il est lié au module de Young (E) et au coefficient de Poisson (ν) par :

$$G = \frac{E}{2(1+\nu)} \quad (\text{III-14})$$

Les modules de rigidité pour un système cristallin cubique peuvent être exprimés en fonction des constantes élastiques C_{ij} du tenseur de rigidité. Dans un cristal cubique, les éléments du

tenseur de rigidité C sont symétriques et ont des relations spécifiques selon le système cristallin.

Le module de rigidité pour un cristal cubique peut être calculé à partir des constantes élastiques ; il dépend de la direction de la déformation. Voici les expressions pour G dans différentes directions :

$$G_{[100]} = C_{44} \quad (\text{III-15})$$

$$G_{[110]} = \frac{1}{2}(C_{11} - C_{12}) \quad (\text{III-16})$$

$$G_{[100]} = \frac{1}{3}(C_{11} - C_{12} + 2C_{44}) \quad (\text{III-17})$$

III-5-2 Module de compressibilité (K)

Le module de compressibilité, ou module volumique, mesure la résistance d'un matériau à une variation de volume lorsqu'il est soumis à une contrainte uniforme dans toutes les directions.

Il représente la déformation volumique (variation de volume sans changement de forme) [9].

Il est lié au module de Young (E) et au coefficient de Poisson (ν) par :

$$K = \frac{E}{3(1-2\nu)} \quad (\text{III-18})$$

Le module de compressibilité pour un système cristallin cubique peut être exprimé en fonction des constantes élastiques C_{ij} du tenseur de rigidité. Pour un cristal cubique, le module de compressibilité est relié aux constantes élastiques C_{11} et C_{12} par la formule suivante :

$$K = \frac{C_{11}+2C_{12}}{3} \quad (\text{III-19})$$

Il est important pour comprendre la réponse du matériau lorsqu'il est soumis à une pression uniforme, comme cela se produit dans les géométries sphériques ou dans les milieux à pression uniforme (par exemple, dans des expériences à pression élevée ou dans des matériaux comprimés).

Ces deux modules sont utilisés ensemble pour caractériser les propriétés isotropes des matériaux et sont liés par des relations dans l'élasticité isotrope, telles que la formule du coefficient de Poisson [18]:

$$\nu = \frac{3K-2G}{2(3K+G)} \quad (\text{III-20})$$

III-5-3 Modules apparents (Voigt, Reuss et Hill)

Le terme module apparent désigne un module mécanique qui représente une propriété effective ou moyenne d'un matériau ou d'un système composite, souvent calculé à partir de modèles simplifiés ou d'hypothèses [19]. Ces modules sont utilisés pour estimer les réponses mécaniques globales d'un matériau hétérogène ou composite en fonction des propriétés des phases qui le composent et de leur agencement.

Le module de Voigt et le module de Reuss sont des approximations utilisées pour estimer les propriétés élastiques moyennes des matériaux hétérogènes et polycristallins [19].

III-5-3-1 Module de Voigt (hypothèse d'iso-déformation)

Le module de Voigt considère que toutes les phases du matériau subissent la même déformation. C'est une borne supérieure pour les propriétés élastiques du matériau composite [20]. Pour un système cristallin cubique, l'équation du modèle de Voigt pour le module de cisaillement apparent (G_V) est la suivante [21]:

$$G_V = \frac{C_{11} - C_{12} + 3C_{44}}{5} \quad (\text{III-21})$$

Pour un système cristallin cubique, le module de compressibilité peut être exprimé en fonction des constantes élastiques d'un cristal en utilisant la relation suivante pour le modèle de Voigt [21]:

$$K_V = \frac{C_{11} + C_{12}}{3} \quad (\text{III-22})$$

III-5-3-2 Module de Reuss (hypothèse d'iso-contrainte)

Pour un système cristallin cubique, le module de Reuss suppose que toutes les phases subissent les mêmes contraintes, conduisant à une borne inférieure pour les propriétés élastiques [22]. Il est défini comme [21]:

$$G_R = \frac{5(C_{11} - C_{12})C_{44}}{4C_{44} + 3(C_{11} - C_{12})} \quad (\text{III-23})$$

Avec :

Pour un système cristallin cubique, le module de compressibilité de Reuss est donné par [21]:

$$K_R = \frac{C_{11} + 2C_{12}}{3} \quad (\text{III-24})$$

III-5-3-3 Module de Hill

Les moyennes de Voigt et Reuss peuvent être combinées pour donner le module de Hill, une approximation plus précise en tant que moyenne arithmétique des deux.

Le modèle de Voigt et celui de Reuss fournissent des bornes extrêmes pour les propriétés mécaniques du matériau. Le modèle de Voigt suppose que les déformations sont uniformes à travers tous les grains, tandis que le modèle de Reuss suppose que les contraintes sont uniformes. En combinant les deux modèles, la moyenne Voigt-Reuss-Hill permet de fournir une estimation plus équilibrée et plus réaliste des propriétés mécaniques du polycristal. Cela reflète mieux la réalité des matériaux polycristallins où, sous une contrainte donnée, ni les déformations ni les contraintes ne sont totalement uniformes [23].

$$G_{VRH} = \frac{G_V + G_R}{2} \quad (\text{III-25})$$

III-5-4 Coefficient de Poisson

Le coefficient de Poisson ν peut être exprimé en fonction du module de cisaillement G et du module de compressibilité K pour un matériau isotrope [24]. Cette relation est dérivée des équations de l'élasticité, et elle est particulièrement utile lorsque ces deux modules sont connus.

Expression du coefficient de Poisson en fonction de G et K :

$$\nu = \frac{3K - 2G}{2(3K + G)} \quad (\text{III-26})$$

L'expression du coefficient de Poisson ν en fonction du rapport entre le module de compressibilité K et le module de cisaillement G est la suivante :

Expression du coefficient de Poisson en fonction du rapport $\frac{K}{G}$ [14]:

$$\nu = \frac{3\frac{K}{G} - 2}{2\left(3\frac{K}{G} + 1\right)} \quad (\text{III-27})$$

Avec

- $\frac{K}{G}$: Le rapport entre le module de compressibilité et le module de cisaillement. Ce rapport peut fournir une idée du comportement élastique du matériau sous différentes formes de contraintes.

- Lorsque $\frac{K}{G}$ est élevé, cela indique que le matériau est plus facilement compressible par rapport à sa capacité à résister aux déformations de cisaillement, ce qui peut influencer la manière dont le matériau se déforme sous des contraintes.
- À l'inverse, un rapport faible $\frac{K}{G}$ indique que le matériau est relativement plus rigide face à la compression que face aux déformations de cisaillement.

Le rapport $\left(\frac{K}{G}\right)$ est usuellement utilisé pour l'étude du comportement mécanique des matériaux semiconducteurs. Pugh [25] a proposé une valeur critique 1.75 du rapport $\frac{K}{G}$ séparant les deux domaines de comportement (ductile et fragile). Si $\frac{K}{G} > 1.75$ le matériau est considéré ductile, sinon, c-à-d si $\frac{K}{G} < 1.75$, il est considéré comme un matériau fragile.

Frantsevich *et al.* [26] ont proposé une valeur critique $\nu = 0.33$ qui sépare les deux domaines de comportement (ductile et fragile). Si $\nu > 0.33$ le solide est considéré comme matériau ductile, sinon, c-à-d si $\nu < 0.33$, il est considéré comme un matériau fragile.

III-6 Vitesses des ondes élastiques

Les vitesses des ondes élastiques dans un matériau solide sont des paramètres fondamentaux pour comprendre ses propriétés mécaniques et élastiques [27]. Elles dépendent des propriétés élastiques du matériau, comme les modules de rigidité, et de sa densité. Ces ondes se propagent sous deux principales formes : les ondes longitudinales (ou ondes de compression) et les ondes transversales (ou ondes de cisaillement) [28].

Dans les matériaux anisotropes (comme les cristaux), les vitesses des ondes élastiques dépendent de la direction de propagation par rapport aux axes cristallographiques [17, 24]. Les relations deviennent plus complexes et nécessitent une analyse des constantes élastiques du tenseur C_{ijkl} .

Le tableau III-2 présente les vitesses de propagation des ondes élastiques dans un solide cubique en fonction des constantes élastiques C_{ij} et de la densité cristalline ρ pour certaines orientations cristallographiques spécifiques.

Tableau III-2: Vitesses des ondes élastiques dans d'un solide cristallin cubique (^L onde longitudinale, ^T onde transversale) [8].

Direction de Propagation	Plan de Polarisation	Expression de la vitesse
[100]	[100] ^L	$(C_{11}/\rho)^{1/2}$
	(100) ^T	$(C_{44}/\rho)^{1/2}$
[110]	[100] ^L	$[(C_{11} + C_{12} + 2C_{44})/2\rho]^{1/2}$
	[001] ^T	$[(C_{11} \cdot C_{12})/2\rho]^{1/2}$
	[1 $\bar{1}$ 0] ^T	$(C_{44}/\rho)^{1/2}$
[111]	[111] ^L	$[(C_{11} + 2C_{12} + 4C_{44})/3\rho]^{1/2}$
	(111) ^T	$[(C_{11} - C_{12} + C_{44})/3\rho]^{1/2}$

La vitesse des ondes élastiques dans le matériau est directement liée à ses propriétés élastiques, notamment ses constantes élastiques (C_{ij}) et sa densité (ρ).

Dans un cristal tétragonal, les ondes élastiques se propagent selon plusieurs directions, en fonction de la symétrie du cristal et des propriétés mécaniques des matériaux.

Les ondes élastiques dans un cristal tétragonal se propagent selon deux principales directions : longitudinales et transversales. La propagation longitudinale, également appelée onde acoustique longitudinale ou onde de compression, se produit parallèlement à la direction de propagation.

Dans ce type de cristal, ces ondes peuvent se propager le long de l'axe principal de symétrie, l'axe c, en raison de l'anisotropie de la structure cristalline. En revanche, la propagation transversale, ou onde de cisaillement, se fait perpendiculairement à la direction de propagation.

Pour un cristal tétragonal, plusieurs modes transversaux peuvent apparaître, notamment dans les directions perpendiculaires à l'axe c, soit le long des axes a et b [24].

Voici un tableau détaillant les types d'ondes élastiques dans un cristal tétragonal, les directions de propagation associées et les vitesses de propagation, en tenant compte des propriétés mécaniques spécifiques de ce type de cristal :

Tableau III-3 : Types d'ondes et directions de propagation dans un cristal tétragonal [28]

Type d'onde	Direction de propagation	Description	Vitesse de propagation
Onde longitudinale	Axe c (axe principal de symétrie)	Onde de compression se propageant parallèlement à la direction de propagation.	$v_L = \sqrt{\frac{K + \frac{4}{3}G}{\rho}} \quad (\text{III-28})$
Onde transversale (cisaillement)	Axes a et b (perpendiculaires à l'axe c)	Onde se propageant perpendiculairement à la direction de propagation.	$v_T = \sqrt{\frac{G}{\rho}} \quad (\text{III-29})$

Avec :

- K : Module de compressibilité
- G : Module de rigidité (ou module de cisaillement)
- ρ : Densité du matériau

L'expression $K + \frac{4}{3}G$ est une manière de combiner ces deux modules pour décrire la rigidité élastique globale d'un matériau, en particulier dans les cas où la déformation longitudinale (comprise comme une compression ou une expansion) et la déformation transversale (comme le cisaillement) se produisent simultanément.

En somme, $K + \frac{4}{3}G$ peut être vue comme une forme de rigidité élastique effective pour décrire la réponse d'un matériau aux déformations dans des contextes où les deux types de déformations (volumique et transversale) jouent un rôle.

Les vitesses de propagation dépendent de la composition du cristal, de ses modules élastiques et de la direction de propagation des ondes. Les ondes longitudinales dans un cristal tétragonal se propagent plus vite que les ondes transversales en raison de la différence dans la manière dont elles interagissent avec les forces internes du cristal [27].

La relation entre v_L et v_T dépend du coefficient de Poisson (ν) [29]:

$$\frac{v_L^2}{v_T^2} = \frac{2(1-\nu)}{1-2\nu} \quad (\text{III-30})$$

III-7 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons exploré les propriétés élastiques des solides en détaillant les concepts fondamentaux de la mécanique des milieux continus. Nous avons introduit le tenseur de contrainte et le tenseur de déformation, qui permettent de caractériser l'état mécanique d'un matériau soumis à des sollicitations extérieures. Ensuite, nous avons présenté la matrice des constantes élastiques, reliant ces deux grandeurs à travers les lois de comportement du matériau, et avons défini les modules élastiques essentiels, tels que le module de Young, le module de cisaillement et le coefficient de Poisson. Enfin, nous avons étudié la propagation des ondes élastiques, mettant en évidence le lien entre les propriétés mécaniques du matériau et les vitesses des ondes longitudinales et transversales.

Dans le prochain chapitre, nous nous concentrons sur les paramètres structuraux et mécaniques du CZTS. Ces propriétés constituent un pas important pour comprendre les caractéristiques de ce matériau d'un point de vue microscopique. Nous discuterons en détail les résultats de notre simulation et nous mettrons en perspective les implications de nos observations.

Références III

- [1] Smith, J., Doe, A., & Brown, R. (2020). Elasticity theory in solid mechanics. *Journal of Material Science*, 45(3), 123-145.
- [2] Johnson, P. (2018). Chemical bonding in solid state physics. *Materials Science Reports*, 12(4), 34-56.
- [3] E. Schreiber, O. L. Anderson et N. Soga, *Elastic constants and their measurement* (McGraw-Hill, Inc. 1973 USA).
- [4] Miller, T., & Thompson, S. (2019). Thermodynamics of solid materials. *Advanced Physics Letters*, 8(1), 100-115.
- [5] A. R. Oganov, J. P. Brodholt, G. D. Price, *Theoretical and Computational Approaches to the Study of Earth Materials*. In *EMU Notes in Mineralogy* (Vol. 4, pp. 83-170). (2002).
- [6] N.W. Ashcroft, N.D. Mermin, *Solid State Physics*, 8th ed, Saunders College Publishing (1976).
- [7] Johnson, P., & Lee, C. (2020). Tensorial analysis in structural engineering. *Advances in Solid Mechanics*, 35(2), 78-101.
- [8] N. Bioud, *Etude des propriétés structurales, élastiques et thermodynamiques des halogénures à base de cuivre*, Thèse de Doctorat, Université Ferhat Abbas-Sétif (2018).
- [9] N. Desbiens, E. Bourasseau, J.-B. Maillet, C. Denoual, *Calcul de constantes élastiques de matériaux solides par simulations Monte Carlo*, LRC MESO, ENS Cachan(2009).
- [10] L. Hannachi, *Thèse de Doctorat*, Université Ferhat Abbas-Sétif (2010).
- [11] R. E. Newnham, *Properties of Materials, Anisotropy, Symmetry, Structure*, Oxford University Press (2005).
- [12] N. Lebga, *Thèse de Doctorat*, Université Ferhat Abbas-Sétif (2011).
- [13] C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, 8th edition, John Wiley & Sons, New York (2005)
- [14] D. Varshney, G. Joshi, M. Varshney, S. Shriya, *Solid State Sci.* 12, 864 (2010).
- [15] S. Adachi, *Properties of Group-IV, III-V and II-VI Semiconductors*, John Wiley & Sons, New York (2005).
- [16] M.Grundmann, *The Physics of Semiconductors*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, (2006).

- [17] S. Timoshenko, Theory of Elasticity, (3rd ed.). McGraw-Hill Education. ISBN: 978-0071000001. (2004)
- [18] J. Gere, S. Timoshenko, Mechanics of Materials, 4th Edition, Cengage Learning. ISBN: 978-0495667802. (2012)
- [19] L. E. Malvern, Introduction to the Mechanics of a Continuous Medium, Prentice-Hall. ISBN: 978-0133653128. (1969)
- [20] W. Voight, Lehrbuch Der Kristallphysik, Johnson Reprint Corp (1928).
- [21] Norman E. Dowling, "Mechanical Behavior of Materials, (4th ed.). Pearson. ISBN: 978-0136116707. (2012)
- [22] A. Reuss, Z. Angew, Math. Mech.9(1), 49 (1929).
- [23] William D. Callister, "Materials Science and Engineering: An Introduction, (9th ed.). Wiley. ISBN: 978-1119405499. (2018)
- [24] Martin H. Sadd, "Elasticity: Theory, Applications, and Numerics, Elsevier. ISBN: 978-0123749447. (2009)
- [25] S. F. Pugh, Philos. Mag. 45, 823 (1954).
- [26] I. N. Frantsevich, F. F. Voronov, S. A. Bokuta, Elastic constants and elastic moduli of metals and insulators handbook. in: I.N. Frantsevich (Ed.). NaukovaDumka, Kiev, 1983, pp. 60-180.
- [27] Léonard J. B. D., "Mécanique des milieux continus, Presses Universitaires de France. ISBN : 978-2130540136. (2009).
- [28] H.J. Pain, The Physics of Vibrations and Waves (6th ed.). Wiley. ISBN: 978-0-470-74655-6. (2013).
- [29] A. Jones, A. Child, Crystallography and Crystal Defects, (2nd ed.). Oxford University Press. ISBN: 978-0199570447. (2012).

CHAPITRE IV

RÉSULTATS

ET

DISCUSSION

Chapitre IV

Résultats et discussion

IV-1 Introduction

Avec la montée en puissance des énergies renouvelables, les systèmes photovoltaïques se positionnent parmi les solutions les plus prometteuses pour produire une électricité propre et durable. Ces technologies, désormais matures au niveau industriel, bénéficient d'importants efforts de recherche et développement pour améliorer leurs performances, réduire leurs coûts et élargir leur adoption. Les avancées dans la conception des cellules solaires ont permis une augmentation significative de leur rendement, atteignant jusqu'à 20 % dans les modules commerciaux et jusqu'à 40 % en laboratoire [1-3].

Parmi les matériaux émergents pour les cellules solaires à couches minces, le semi-conducteur quaternaire $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) suscite un intérêt croissant [4-6]. Il combine des propriétés attractives, telles qu'une bande interdite directe quasi-optimale d'environ 1.5 eV et un coefficient d'absorption élevé de l'ordre de 10^4 cm^{-1} [7], tout en étant constitué d'éléments abondants, non toxiques et peu coûteux. Outre son potentiel dans les applications photovoltaïques, le CZTS est également étudié comme matériau thermoélectrique, offrant des perspectives prometteuses pour les technologies énergétiques intégrées.

Les propriétés cristallines du CZTS, qui se décline en trois structures principales (kesterite, stannite et wurtz-stannite), influencent directement ses performances optiques, électroniques et mécaniques. Des études récentes, tant expérimentales que théoriques, ont exploré ces différentes phases en utilisant des techniques avancées comme la diffraction des rayons X, la spectroscopie Raman et les calculs de théorie fonctionnelle de la densité (DFT). Cependant, bien que les propriétés élastiques et électroniques du CZTS aient été largement étudiées, peu de travaux se sont intéressés à ses propriétés thermodynamiques, notamment la température de Debye, l'entropie vibratoire ou la capacité calorifique à volume constant.

Dans cette étude, nous nous concentrons sur les paramètres structuraux et mécaniques du CZTS. Ces propriétés constituent un pas important pour comprendre les propriétés de ce matériau de point de vue microscopique. Ensuite à l'aide du logiciel Quantum Espresso (QE) et du package Thermo_pw [8, 9], nous rapportons des calculs de premiers principes sur des propriétés thermodynamiques telles que l'entropie et la capacité calorifique, dans une plage de

températures allant de 0 à 800 K. Ces résultats contribueront à une meilleure compréhension des performances thermophysiques du CZTS et de son potentiel pour des applications énergétiques avancées. Ce travail a été concrétisé par la publication de deux articles scientifiques [10, 11].

IV-2 Présentation de la méthode de calcul

Dans ce travail, nous utilisons l'approximation de la densité locale (LDA) de Perdew-Zunger (PZ) [12] pour traiter le terme d'échange-corrélation, tandis que la forme de pseudo-potentiel ultra-doux (USPP) [13] est employée pour estimer le terme des autres interactions. Bien que la LDA soit efficace dans les systèmes à densité spatiale variant lentement, elle a tendance à surestimer les constantes élastiques et les fréquences phononiques, tout en sous-estimant les longueurs de liaison (paramètres structuraux).

Dans ce travail, afin d'assurer une précision optimale, nous avons étendu les fonctions d'onde avec une énergie de coupure de 80 Ry pour l'ensemble de base d'ondes planes, tandis que la coupure de densité de charge a été fixée à 800 Ry, garantissant une convergence avec un seuil d'énergie de 1×10^{-4} Ry. L'intégration sur la zone de Brillouin a été effectuée en utilisant un maillage Monkhorst-Pack de $4 \times 4 \times 2$ points k, assurant une représentation adéquate de la structure cristalline [14].

IV-3 Résultats et discussion

IV-3-1 Paramètres structuraux

Les structures cristallines du CZTS appartiennent aux cellules unitaires tétraogonales à corps centré avec un groupe d'espace $I\bar{4}$ (No. 82) pour la phase kesterite (Figure IV-1).

Dans cette structure, la molécule est composée de 8 atomes (8 atomes dans leur cellule unitaire primitive), tandis que la cellule unitaire conventionnelle contient 16 atomes.

Les deux atomes de Cu non équivalents occupent les positions de Wyckoff 2a et 2c, tandis que les atomes de Zn et Sn sont situés aux sites 2d et 2b, respectivement [15, 16]. Cela entraîne des couches de cations alternées de CuSn, CuZn, CuSn et CuZn à $z = 0, 1/4, 1/2$ et $3/4$, respectivement, tandis que les atomes de S sont situés à la position 8g (x, y, z) [15, 16].

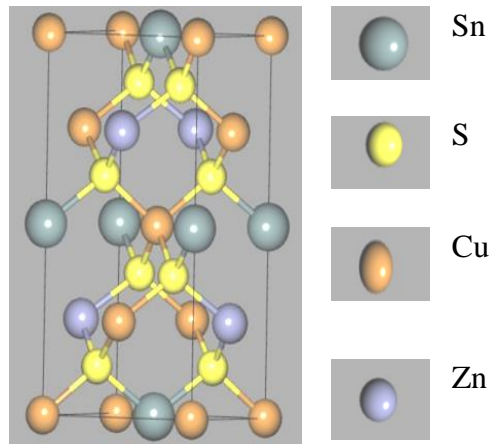


Figure IV-1 : Structure cristalline du composé $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ dans sa phase Kesterite.

Les énergies totales calculées E pour la phase kesterite sont tracées en fonction du volume V de la cellule unitaire dans la Figure IV-2.

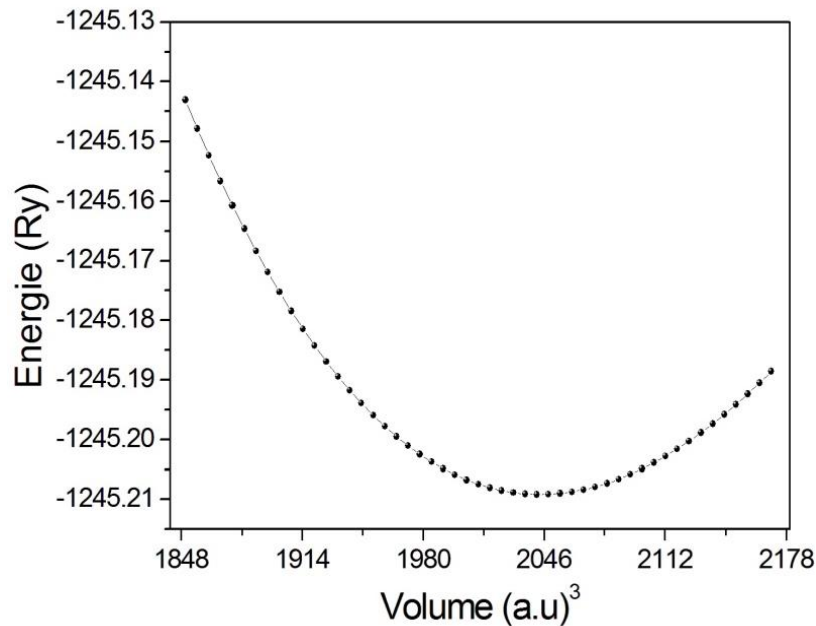


Figure IV-2 : Variation de l'énergie totale E en fonction du volume V du matériau CZTS en phase Kesterite.

À partir des données E - V tracées dans la Figure IV-2, il est possible d'obtenir les propriétés structurales statiques à partir du volume V_0 qui donne l'énergie minimale E_0 , le module de compressibilité B_0 et la dérivée en pression du module de compressibilité B_0' . La procédure consistait à ajuster les valeurs de l'énergie totale en fonction du volume de la maille en utilisant l'équation d'état de Murnaghan exprimée comme suit [17] :

$$E(V) - E_0 = \frac{9V_0 B_0}{16} \left\{ B_0' \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{2/3} - 1 \right]^3 + \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{2/3} - 1 \right]^2 \left[6 - 4 \left(\frac{V_0}{V} \right)^{2/3} \right] \right\} \quad (\text{IV-1})$$

Les valeurs numériques du volume d'équilibre V_0 , du module de compressibilité B_0 et de la dérivée en pression du module de compressibilité B_0' ont été trouvées à 302.9 Å³, 87.5 GPa et 4.70, respectivement. Nos résultats des paramètres de maille optimisés a , c et du module de compressibilité B_0 sont également résumés dans le Tableau IV-1, avec les données expérimentales [16, 18, 19] et théoriques [20] obtenues par d'autres auteurs. Nos résultats des paramètres de maille a et c sont légèrement inférieurs aux valeurs expérimentales ($a = 5.4232$ Å, et $c = 10.8225$ Å) mesurées à 4 K pour l'échantillon pauvre en Sn et riche en Cu [16]. La valeur (87.5 GPa) de B_0 du CZTS obtenue à travers le fit de l'équation d'état de Murnaghan est exactement égale à la valeur théorique (87.5 GPa) obtenue à partir des constantes élastiques C_{ij} comme on va voyer ci-après.

*Tableau IV-1 : Les paramètres de réseau optimisés et le module d'incompressibilité, comparés aux données expérimentales [16, 18, 19] et à d'autres données théoriques [20]. ^a[16], ^b[18], ^c[19], ^d[20]. * En utilisant une formule empirique.*

Matériau	Méthode	$a(\text{Å})$	$c(\text{Å})$	$B_0(\text{GPa})$	
	Présent	LDA(PZ)	5.327	10.665	87.5
Cu ₂ ZnSnS ₄	Exp.		5.4232 ^a	10.8225 ^a	83.6* ^c
			5.455 ^b	10.880 ^b	–
	Autres.	PBE	5.475 ^d	10.938 ^d	69.7 ^d
		PBE+U	5.444 ^d	10.866 ^d	66.5 ^d

La connaissance de la variation de la pression avec le volume pour une seule phase détermine le volume d'équilibre V_0 , et donne également accès au module de compressibilité B et à sa dérivée en pression B_0' [21]. La procédure consistait à ajuster les valeurs de la pression en fonction du volume normalisé (V/V_0) en utilisant l'équation d'état de Vinet de troisième ordre [22]. La Figure IV-3 montre un tracé du volume normalisé (V/V_0) en fonction de la pression du matériau Cu₂ZnSnS₄ à température nulle. Nous avons observé que V/V_0 du CZTS a

diminué presque linéairement avec l'augmentation de la pression comme montré dans la Figure IV-3.

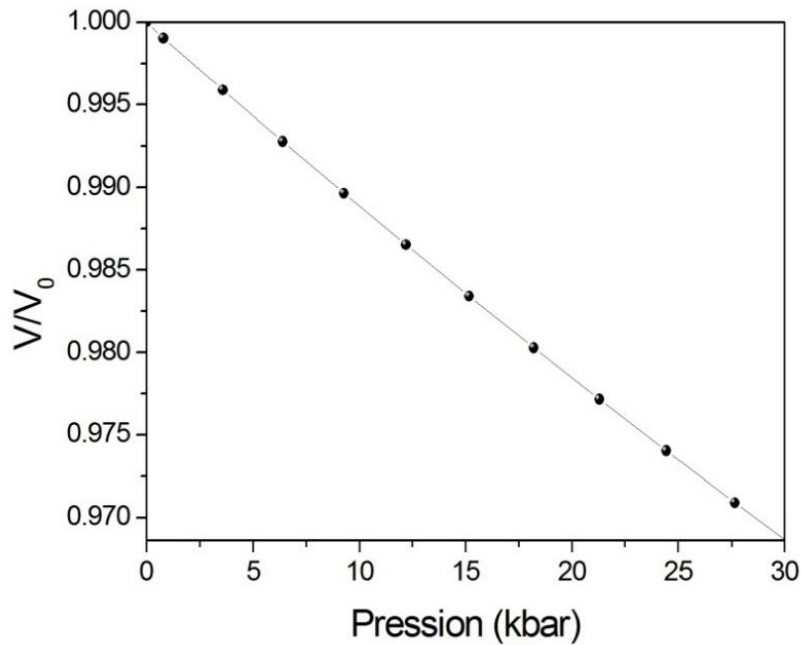


Figure IV-3 : Variations de V/V_0 du $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ en fonction de la pression jusqu'à 30 kbar.

Les valeurs numériques de V_0 , B_0 et B_0' ont été trouvées à 302.9 \AA^3 , 87.2 GPa et 4.96, respectivement. Tous ces résultats sont en très bon accord avec les valeurs obtenues à partir des données $E-V$. La déviation entre notre valeur obtenue (87.2 GPa) de B_0 et le résultat théorique (88.37 GPa) rapporté par Gunaicha *et al.* [23] est d'environ 1.33%.

La Figure IV-4 montre un tracé de la densité cristalline ρ du $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ en fonction de la pression du matériau $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$. Nous avons observé que de la densité cristalline ρ du CZTS augmente presque linéairement avec l'augmentation de la pression de 0 jusqu'à 30 kbar.

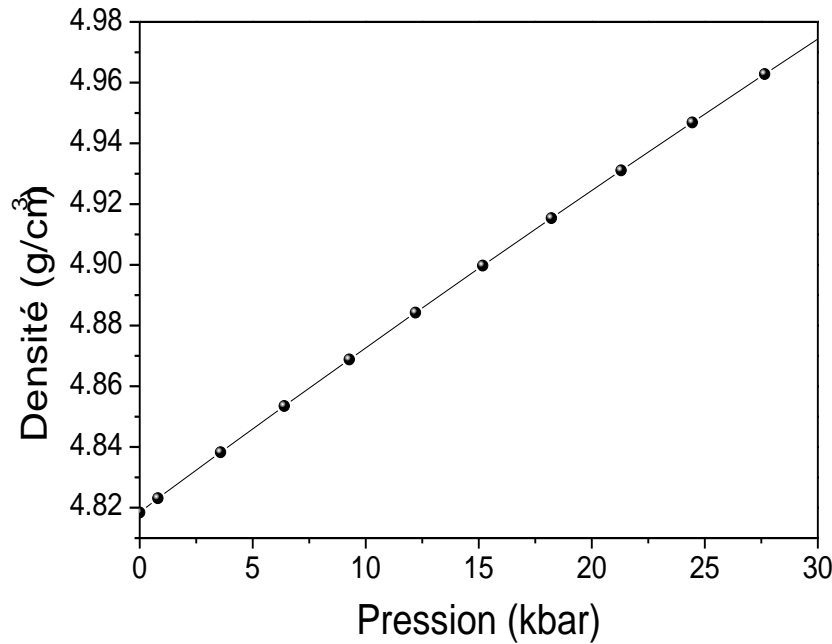


Figure IV-4 : Variations de la densité cristalline du $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ en fonction de la pression jusqu'à 30 kbar.

La dépendance en pression de la densité cristalline ρ du composé $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ est donnée par l'expression suivante :

$$\rho(p) = 4.82 + 5.19 \times 10^{-3} p \quad (\text{IV-2})$$

avec ρ exprimée en g/cm^3 , et la pression p exprimée en kbar.

IV-3 2 Module de compressibilité et vitesse des ondes de son en volume

Si une grande pression hydrostatique est appliquée, le concept des termes non linéaires dans l'investigation des propriétés élastiques est habituellement utilisé, mais pour de nombreuses applications technologiques, il est suffisant de considérer seulement les termes linéaires. Si nous considérons seulement le terme linéaire du module de compressibilité, celui-ci peut être donné en fonction de la pression comme suit [24]:

$$B(p) = B_0 + B_0' p \quad (\text{IV-3})$$

où B_0 et B_0' sont le module de compressibilité et sa dérivée en pression, respectivement. Donc, la dépendance en pression de B du CZTS est donnée par l'expression suivante :

$$B(p) = 87.2 + 4.96 p \quad (\text{IV-4})$$

Les variations de $B(p)$ du CZTS en fonction de la pression sont tracées dans la Figure IV-5.

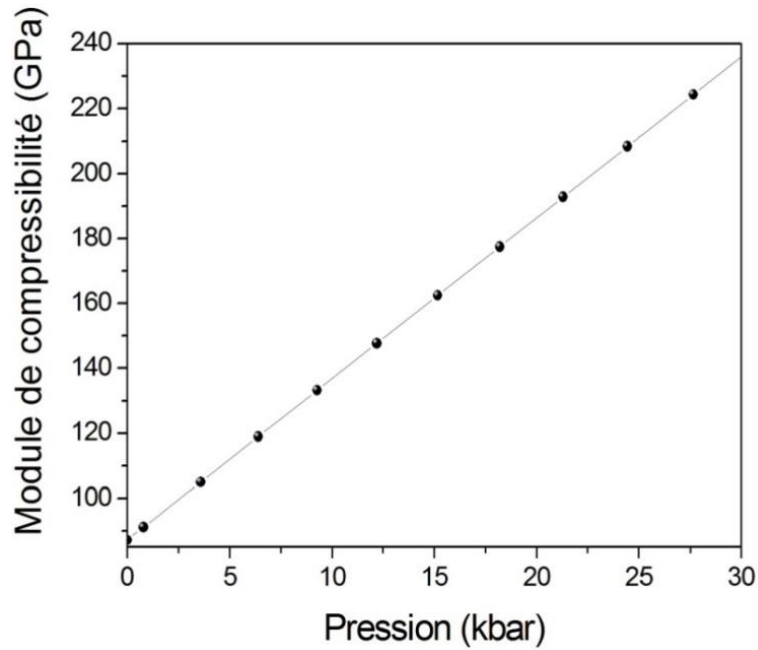


Figure IV-5 : Variations du module de compressibilité B de $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ en fonction de la pression jusqu'à 30 kbar.

La vitesse des ondes sonores en volume v_B est généralement calculée par $v_B = (B/\rho)^{1/2}$ [10], où ρ est la densité cristalline du matériau, et B est le module de compressibilité. Les valeurs obtenues de v_B du matériau $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ sont illustrées dans la Figure IV-6.

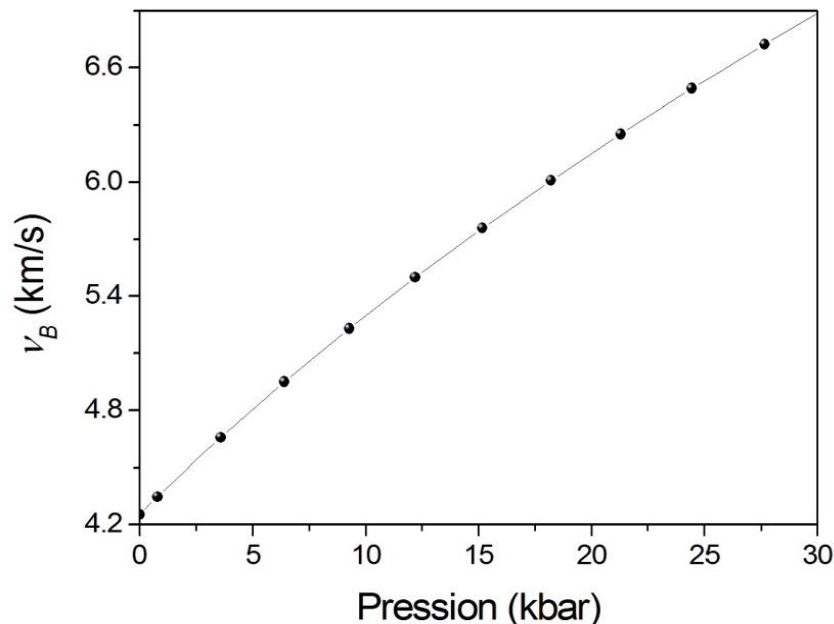


Figure IV-6 : Vitesse du son v_B versus pression jusqu'à 30 kbar pour le matériau CZTS.

Puisque la vitesse de l'onde sonore v_B obtenue à partir de l'équation précédente suit une courbe polynomiale en fonction de la pression, nous ajustons les données avec un polynôme de

second ordre pour déterminer v_B (exprimée en km/s) en fonction de la pression p (donnée en kbar), ce qui peut être exprimé comme suit :

$$v_B = 4.2658 + 0.11 p - 7.62 \times 10^{-4} p^2 \quad (\text{IV-5})$$

IV-3-3 Constantes élastiques

Les propriétés mécaniques et leurs paramètres associés des semi-conducteurs et d'autres matériaux sont très importants [26-28]. Les constantes élastiques du matériau en volume du CZTS ont été calculées à travers la seconde dérivée de l'énergie libre de Helmholtz par rapport à la contrainte, comme suit [29]:

$$\tilde{C}_{ijkl} = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial^2 F}{\partial \epsilon_{ij} \partial \epsilon} \right)_{\epsilon=0} \quad (\text{IV-6})$$

où F est l'énergie libre de Helmholtz, qui est la somme de l'énergie totale de la DFT et de l'énergie libre vibrationnelle, V est le volume de la maille unitaire, ϵ est la contrainte (pour plus de détails, veuillez consulter la Réf. [29] et les références qui y sont mentionnées).

Les valeurs obtenues des constantes élastiques C_{ij} de la phase kesterite du matériau CZTS ont été rapportées dans le Tableau IV-2, ainsi que d'autres données théoriques de la littérature [23, 30-32], tandis que celles de la phase stannite ont été regroupées dans le Tableau IV-3 avec les valeurs de la Réf. [30] et de la Réf. [32].

Du Tableau IV-2, on peut noter que nos valeurs calculées des constantes de raideur élastique C_{ij} sont en très bon accord par rapport aux autres données de la littérature [23, 30-32].

Aucune donnée expérimentale sur les constantes élastiques du second ordre du matériau CZTS n'a été rapportée jusqu'à présent.

Pour le matériau CZTS avec phase kesterite, on peut observer que $C_{16} = -C_{26} = 0.32$ GPa, considérablement plus bas par rapport aux autres constantes élastiques.

C_{16} varie également très lentement avec la teneur en S dans les alliages $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$ ($x = 1, 0.75, 0.5, 0.25, 0$) [23].

Pour un système tétragonal, les critères de stabilité mécanique sont donnés par [31]

$$C_{11} > 0, C_{33} > 0, C_{44} > 0, C_{66} > 0, (C_{11} - C_{12}) > 0, (C_{11} + C_{33} - 2C_{13}) > 0,$$

$$\text{et } |2(C_{11} + C_{12}) + C_{33} + 4C_{13}| > 0 \quad (\text{IV-7})$$

Nos valeurs des constantes de raideur élastique pour la phase kesterite du matériau semi-conducteur CZTS satisfont à toutes ces conditions de stabilité.

Tableau IV-2 : Constantes élastiques C_{ij} (en GPa) de la phase késterite pour le matériau CZTS, ainsi que d'autres données de la littérature. [30], [23], [31], [32].

	C_{11}	C_{12}	C_{13}	C_{33}	C_{44}	C_{66}	C_{16}	C_{26}
Ce travail	117.65	73.65	74.56	110.84	48.72	46.51	0.32	-0.32
Ref. [30]	115.81	75.50	76.11	117.34	48.33	47.63	-	-
Ref. [23]	114.42	74.51	75.51	115.41	47.30	46.14	0.41	-
Ref. [31]	91.8	55.7	55.8	92.0	41.8	41.2	-	-
Ref. [32]	109.7	71.3	69.2	112.5	45.9	42.6	-	-

Tableau IV-3 : Constantes élastiques C_{ij} (en GPa) de la phase stannite pour le matériau semi-conducteur CZTS, ainsi que d'autres données de la littérature [30], [32].

	C_{11}	C_{12}	C_{13}	C_{33}	C_{44}	C_{66}	C_{11}/C_{33}	C_{12}/C_{13}	C_{44}/C_{66}
Ce travail	116.10	75.51	74.97	112.21	46.80	48.43	1.03	1.01	0.97
Ref. [30]	117.06	77.45	76.06	122.95	47.22	49.14	0.95	1.02	0.96
Ref. [32]	104.5	68.9	67.9	108.9	43.5	42.4	0.96	1.01	1.03

À partir du Tableau IV-3, on peut noter que nos valeurs calculées des constantes élastiques C_{ij} de la phase KS sont également en très bon accord par rapport à d'autres données de la littérature [30, 32]. Nos constantes élastiques C_{ij} respectent également les conditions précédentes de la stabilité mécanique.

Du Tableau IV-3, on peut observer que les rapports de C_{11}/C_{33} , C_{12}/C_{13} et C_{44}/C_{66} sont presque égaux à l'unité, suggérant que la phase stannite du matériau semi-conducteur CZTS a une nature pseudo-cubique. De plus, dans nos calculs, $C_{11} \approx C_{33}$, ce qui indique que la force de liaison le long des directions [100] et [010] est aussi forte que celle de la liaison le long de la direction [001] [31].

Le degré d'anisotropie élastique peut être caractérisé par le biais des facteurs d'anisotropie normale et de cisaillement, respectivement [32].

$$A_1 = 2C_{66}/(C_{11} - C_{12}) \text{ et } A_2 = 4C_{44}/(C_{11} + C_{33} - 2C_{13}) \quad (\text{IV-8})$$

Les valeurs de A_1 et A_2 pour la phase KS de CZTS sont d'environ 2.11 et 2.40, respectivement, tandis que celles de la phase ST sont d'environ 2.39 et 2.42, respectivement.

IV-3-4 Modules d'élasticité et la microdureté

Le module d'Young agrégé E et le coefficient de Poisson ν sont généralement calculés à partir de B et G comme suit [10]:

$$E = [9BG/(3B+G)] \text{ et } \nu = (3B-E)/(6B) \quad (\text{IV-9})$$

Les valeurs obtenues du module de compressibilité B dans cette étude, le module de cisaillement G , le module d'Young E et le coefficient de Poisson ν des phases de kesterite et de stannite du matériau CZTS ont été rapportées dans le Tableau 3, ainsi que d'autres données théoriques de la littérature [23, 31, 32]. Nos valeurs obtenues de B , G , E et ν concordent très bien, avec d'autres données de la littérature. La valeur obtenue (87.50 GPa) de B dans cette étude sous-estime le résultat (88.37 GPa) rapporté par Gunaicha et al. [23] de moins de 1 %, tandis que notre résultat prédit (90.42 GPa) de E s'écarte de la valeur (88.46 GPa) de la référence [23] d'environ 2.2%.

Un autre paramètre intéressant est le rapport entre le module de compressibilité et le module de cisaillement B/G , qui a été proposé pour prédire le comportement fragile ou ductile des matériaux.

Selon le critère de Pugh, une valeur élevée de B/G indique une tendance à la ductilité. Si $B/G > 1.75$, alors un comportement ductile est prédit, sinon le matériau se comporte de manière fragile [10]. Le rapport B/G pour le CZTS de type kesterite est de 2.57, tandis que celui de la phase ST est d'environ 2.63, ce qui indique que les phases de type kesterite et stannite du CZTS sont toutes deux plus susceptibles de présenter un comportement ductile.

La microdureté est l'un des paramètres les plus utilisés dans la caractérisation des solides ; elle est liée à la densité d'électrons de valence, à l'ionocité et à la longueur de liaison [33]. Il convient également de noter que la microdureté du cristal réel est très fortement affectée par la présence de dislocations et d'autres défauts ponctuels [33].

Bien que plusieurs travaux théoriques [23, 30-32] aient été publiés sur les constantes élastiques du composé CZTS, malheureusement, aucun d'entre eux n'a prédit la microdureté de ce matériau. Théoriquement, la dureté Vickers H_V peut être calculée à partir de l'expression empirique suivante [33] :

$$H_V = 0.92 k^{1.137} G^{0.708} \tag{IV-10}$$

où $k = G/B$ est le rapport de Pugh.

La microdureté est exprimée en fonction du module d'Young agrégé E et du coefficient de Poisson ν comme suit [10] :

$$H = (1-2\nu)E/[6(1+\nu)] \tag{IV-11}$$

Nos valeurs obtenues de H_V et H pour les phases KS et ST du matériau CZTS ont également été rapportées dans le Tableau IV-3.

Tableau IV-4 : Modules d'élasticité (B, G, E, H_V et H en GPa, tandis que B/G et ν sont sans dimension) des phases KS et ST pour le matériau CZTS, ainsi que d'autres données de la littérature.[23], [31], [32].

		B	G	B/G	G/B	E	ν	H _V	H
Kesterite	Ce travail	87.50	34.05	2.57	0.39	90.42	0.33	3.82	3.91
	Ref. [23]	88.37	33.18	-	-	88.46	0.33	-	-
	Ref. [31]	67.8	29.7	2.28	-	77.8	0.31	-	-
	Ref. [32]	83.5	32.6	-	-	86.5	0.33	-	-
Stannite	Ce travail	87.60	33.30	2.63	0.38	88.67	0.33	3.66	3.74
	Ref. [32]	80.8	30.8	-	-	81.9	0.33	-	-

Les valeurs dans cette étude (3.82 GPa et 3.91 GPa) de la microdureté du CZTS sont supérieures à la valeur estimée (2.7 GPa) rapportée par Adachi [34]. On note que les valeurs calculées de la microdureté dans cette étude et celles rapportées dans la référence [34] sont théoriques.

IV-3-5 Vitesses des ondes sonores, paramètre de Grüneisen et température de Debye

Des recherches antérieures [35-37] ont montré que le paramètre de Grüneisen acoustique peut être calculé de manière fiable comme suit :

$$\gamma = 3(1+\nu)/[2(2-3\nu)] \tag{IV-12}$$

Nos résultats du paramètre de Grüneisen acoustique se sont avérés égaux à 1.97 pour la phase KS et 1.98 pour la phase ST, respectivement. Notre valeur (1.97) du paramètre de Grüneisen de la phase de type kesterite CZTS est légèrement inférieure à la valeur 2.28 [31] calculée à 300 K, obtenue à partir de l'approche du modèle quasi-harmonique de Debye, qui suppose que le solide se comporte comme un solide harmonique à chaque volume, mais les fréquences des phonons dépendent du volume. Malheureusement, à notre connaissance, il n'y a pas d'autres données théoriques ou de valeurs expérimentales pour faire des confirmations. On observe que le paramètre de Grüneisen diminue généralement avec l'augmentation de la pression et augmente avec l'augmentation de la température [38- 40].

Le coefficient de dilatation thermique linéaire α_{th} est proportionnel à la chaleur spécifique à volume constant C_V , connue sous le nom de règle de Grüneisen [34, 41]:

$$\alpha_{th} = \frac{1}{a} \left(\frac{\partial a}{\partial T} \right)_p = \frac{\gamma C_O C_V}{3V} \Rightarrow \gamma = \frac{3\alpha_{th} V}{C_O C_V} \quad (IV-13)$$

où γ est le paramètre de Grüneisen moyen, C_O est la compressibilité isotherme, et V est le volume du solide (en fonction de C_V , généralement le volume molaire était utilisé).

En remplaçant dans l'équation (IV-13) les données rapportées dans la référence [34] sur le coefficient de dilatation thermique linéaire moyen $\alpha_{thav} = (2 (8.7 \times 10^{-6}) + 7.4 \times 10^{-6})/3 = \sim 8.3 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, la compressibilité isotherme $C_O = 1/B$ (B est le module de compressibilité, $B = 86 \text{ GPa}$), la chaleur spécifique $C_V \approx C_p = 23 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ [34] (obtenue en divisant les données originales rapportées dans la référence [19] par huit), et le volume atomique moyen, $V = 19.96 \times 10^{-30} \text{ m}^3$.

Le paramètre de Grüneisen γ de la phase KS a été estimé à environ 1,13, ce qui est bien inférieur à notre paramètre de Grüneisen acoustique (1.97) et à la valeur 2.28 rapportée par He et Shen [31].

À la connaissance des auteurs, il n'y a pas d'autres données théoriques rapportées dans la littérature sur le paramètre de Grüneisen γ du CZTS avec une structure KS. Nous espérons voir bientôt des mesures expérimentales sur γ pour ce matériau.

En plus des vitesses des ondes sonores longitudinales (de compression) v_l et transversales (de cisaillement) v_t , la vitesse des ondes sonores en volume ($v_B = \sqrt{B/\rho}$) était généralement calculée. Les valeurs obtenues de la densité cristalline ρ dans cette étude, les vitesses des ondes sonores de compression, de cisaillement et de volume, et la température de Debye θ_D

des phases de kesterite et de stannite du CZTS ont été rapportées dans le Tableau 4. La valeur (332.7 K) de la température de Debye θ_D de la phase de kesterite dans cette étude est légèrement plus petite que la valeur estimée (400 K) rapportée par Adachi [34] et légèrement supérieure au résultat expérimental (301.8 K) du cristal unique de CZTS rapporté par Nagaoka *et al.* [46] obtenu à partir de l'analyse des données $C_p(T)$, en utilisant la fonction Debye.

Tableau IV-5 : Densité cristalline ρ (in g/cm^3), vitesses des ondes sonores en compression v_l , en cisaillement v_t , moyenne v_m et en volume (en m/s), température de Debye θ_D (en K), et paramètre de Grüneisen acoustique γ des phases KS et ST pour le matériau CZTS.

		ρ	v_l	v_t	v_m	v_B	θ_D	γ
Kesterite	Ce travail	4.819	5252	2658	2980	4261	332.7	1.97
	Ref. [34]	4.564	5300	2700	-	-	400	-
Stannite	Ce travail	4.820	5233	2628	2948	4263	329.1	1.98

La valeur (332.7 K) dans cette étude n'est que d'environ 32 K plus élevée que le résultat expérimental (301.8 K) rapporté par Nagaoka *et al.* [42]. On peut également observer que la valeur (332.7 K) de θ_D et celle expérimentale (301.8 K) rapportée par Nagaoka *et al.* [42] sont nettement supérieures à la valeur théorique (157 K) rapportée par He et Shen [31], obtenue à partir de l'approche du modèle quasi-harmonique de Debye. Tout comme le paramètre de Grüneisen γ , si nous multiplions la valeur 157 K de θ_D par 2, nous obtenons 314 K, ce qui est en très bon accord avec la valeur expérimentale de 301.8 K rapportée par Nagaoka *et al.* [42].

La température de fusion T_m est corrélée aux paramètres structuraux et est généralement déterminée à partir des constantes élastiques [27]. La température de fusion de certains semi-conducteurs quaternaires $\text{Cu}_2\text{-II-IV-VI}_4$, et la constante de réseau cubique effective a_{eff} sont liées par la formule empirique suivante [34] :

$$T_m = 4756 - 647a_{\text{eff}} \quad (\text{IV-14})$$

où T_m est exprimée en K et a_{eff} en Å. En remplaçant cette équation par notre valeur (5.33 Å) de a_{eff} du CZTS avec une structure KS, notre valeur calculée de la température de fusion T_m

s'est avérée être d'environ 1307 K. Notre valeur (1307 K) de T_m pour le CZTS avec phase KS est légèrement plus élevée que les valeurs expérimentales (1255 K) et (1263 K) rapportées respectivement par Schäfer et Nitsche [43] et Matsushita *et al.* [44]. Notre valeur (1307 K) de T_m s'écarte des valeurs expérimentales (1255 K) et (1263 K) d'environ seulement 4.14 % et 3.5 %, respectivement. À notre connaissance, il n'y a pas de données théoriques rapportées dans la littérature sur T_m du matériau CZTS.

IV-3-6 Propriétés thermodynamiques du CZTS

IV-3-6-1 Énergie vibrationnelle de Debye

Dans l'approximation quasi-harmonique, l'énergie interne d'un solide est la somme de trois termes : l'énergie de l'état fondamental U_0 (obtenue par DFT), l'énergie électronique U_{el} due à la température finie des électrons et l'énergie vibrationnelle U_{ph} due à la contribution des phonons à l'énergie interne du solide. L'énergie interne U à une température donnée T et un volume V est définie comme suit :

$$U = U_0 + U_{el} + U_{ph} \quad (\text{IV-15})$$

L'énergie vibratoire de Debye par cellule est définie comme suit [25] :

$$U_{ph} = \frac{1}{N} \left(\sum_{q,\eta} \frac{\hbar\omega_{q,\eta}}{2} + \sum_{q,\eta} \frac{\hbar\omega_{q,\eta}}{e^{\hbar\omega_{q,\eta}/K_B T} - 1} \right) \quad (\text{IV-16})$$

Où N est le nombre de cellules dans notre cristal d'intérêt, \hbar est la constante de Planck réduite, K_B est la constante de Boltzmann, q est le vecteur d'onde et η est le mode de phonon.

Il est bien connu que si les données $E-V$ de tout système sont connues, généralement plusieurs autres quantités thermophysiques liées à l'énergie totale E peuvent être obtenues par calcul. La Figure IV-7 illustre l'énergie vibrationnelle de Debye U_{ph} en fonction de la température pour le matériau $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ à pression nulle. À zéro température, l'énergie vibrationnelle U_{ph} était de 24.66 kJ/mol, tandis qu'à 298 K, elle est d'environ 63.12 kJ/mol.

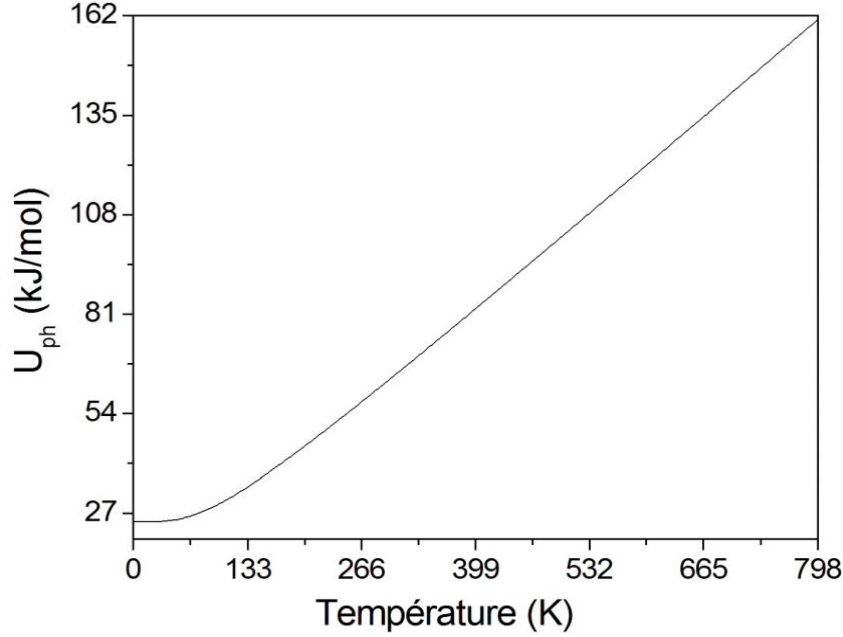


Figure IV-7 : Variations de l'énergie vibratoire U_{ph} du matériau CZTS en fonction de la température T .

IV-3-6-2 Énergie libre vibrationnelle

Nous explorons également l'énergie libre vibrationnelle F_{vib} de notre matériau d'intérêt. F_{vib} est donnée par l'expression suivante [45]:

$$F_{vib}(\varepsilon, T) = \frac{1}{2N} \sum_{q,\eta} \hbar \omega_{\eta}(q, \eta) + \frac{K_B T}{N} \sum_{q,\eta} \ln \left[1 - \exp \left(- \frac{\hbar \omega_{\eta}(q, \eta)}{K_B T} \right) \right] \quad (\text{IV-17})$$

Dans l'équation (IV-17), la sommation est effectuée sur les fréquences de phonon $\omega_{\eta}(q, \eta)$, où q désigne les vecteurs d'onde dans la première zone de Brillouin et η les différentes branches de phonon. Dans la Figure IV-8, nous avons tracé F_{vib} en fonction de la température T pour le CZTS dans la phase Kesterite à pression nulle. Nous avons observé que F_{vib} diminue de manière non linéaire avec l'augmentation de T . À zéro température, F_{vib} était de 24.65 kJ/mol, tandis qu'à 298 K, il est d'environ -12.1 kJ/mol. Il peut être noté qu'à zéro température, l'énergie vibrationnelle U_{ph} et l'énergie libre F_{vib} ont les mêmes valeurs pour notre matériau d'intérêt.

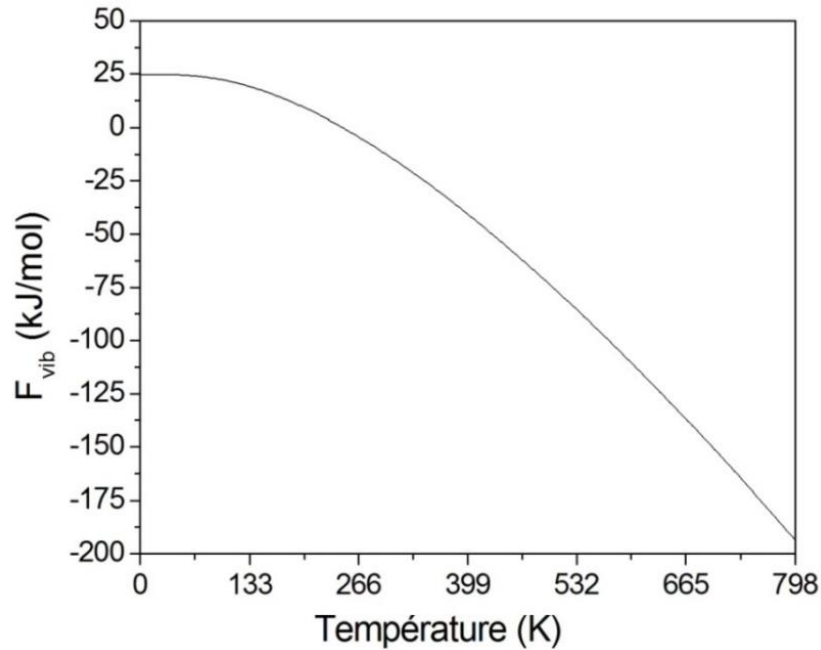


Figure IV-8 : Variations de l'énergie libre vibratoire F_{vib} du CZTS en fonction de la température T .

Nos données concernant F_{vib} en fonction de la température pour le matériau CZTS à pression nulle sont ajustées par une procédure de moindres carrés. La corrélation entre F_{vib} (exprimée en kJ/mol) et T (exprimée en K) est donnée par l'expression suivante :

$$F_{vib} = 25.21 + 1.81 \times 10^{-2} T - 5.45 \times 10^{-4} T^2 + 2.27 \times 10^{-7} T^3 \quad (\text{IV-18})$$

Il peut être vu que des comportements qualitatifs similaires ont été rapportés pour F_{vib} en fonction de la température pour le matériau semiconducteur en sel gemme cubique phosphore de scandium (ScP) [29] et les composés cubiques LiAl_2M ($\text{M} = \text{Rh}, \text{Pd}, \text{Ir}$ et Pt) [46].

IV-3-6-3 Entropie vibrationnelle

En utilisant le package Thermo_pw à une certaine température T et en ayant l'énergie interne U et l'énergie libre de Helmholtz F , l'entropie peut être calculée selon l'équation : $S = (U - F)/T$. Les variations de l'entropie vibrationnelle S du matériau CZTS en fonction de la température dans la plage de 0 K à 800 K sont montrées dans la Figure IV-9.

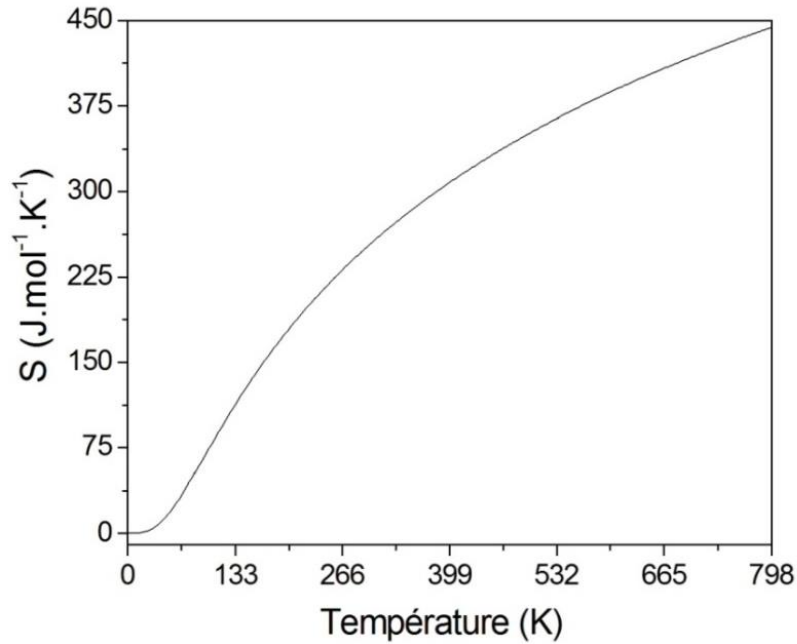


Figure IV-9 : Entropie S du matériau $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ en fonction de la température T .

À mesure que la température augmente, l'entropie vibrationnelle S du CZTS augmente de manière monotone avec la température T . À basses températures, on peut observer que l'entropie vibrationnelle S augmente rapidement avec l'augmentation de la température. À 298 K, l'entropie vibrationnelle S est d'environ $252.38 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$. Il peut être noté que des comportements qualitatifs similaires ont été rapportés pour S en fonction de T pour le phosphore de scandium en sel gemme cubique (ScP) [29], le composé intermétallique de type CsCl cubique yttrium-rhodium (YRh) [33] et le semiconducteur arsénide de bore (BAAs) [47].

IV-3-6-4 Capacité calorifique à volume constant

La capacité calorifique reflète la capacité de stockage ou de libération de chaleur des matériaux solides [48]. La connaissance de la capacité calorifique d'une substance fournit une information essentielle sur ses propriétés vibrationnelles, elle est également obligatoire pour de nombreuses applications [21]. Dans l'approximation harmonique, la capacité calorifique isochorique est donnée par l'équation suivante [45]:

$$C_V = \frac{K_B}{N} \sum_{qv} \left(\frac{\hbar\omega_\eta(q)}{K_B T} \right)^2 \frac{e^{\hbar\omega_\eta(q)/K_B T}}{(e^{\hbar\omega_\eta(q)/K_B T} - 1)^2} \quad (\text{IV-19})$$

Dans la Figure IV-10, nous avons tracé la capacité calorifique à volume constant C_V en fonction de la température T pour le matériau CZTS dans la phase Kesterite à pression nulle. On peut voir sur la Figure IV-10 que le C_V du matériau $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ augmente

exponentiellement avec la température pour $T < 400\text{K}$, tandis qu'à haute température, il approche la limite de DuLong-Petit, indiquant qu'à haute température, tous les modes de phonons sont suffisamment excités par l'énergie thermique [49].

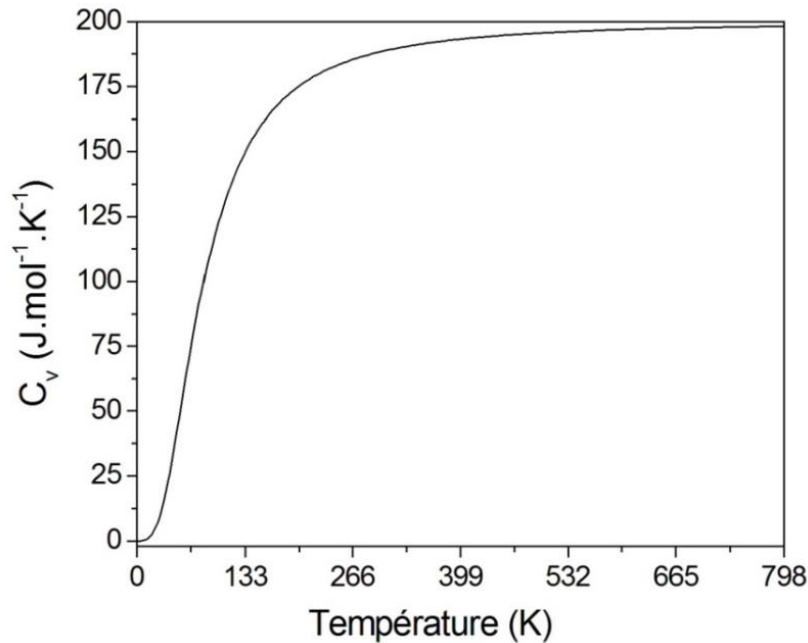


Figure IV-10 : Capacité calorifique à volume constant C_V de $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ en fonction de la température T .

En raison des lois générales de la thermodynamique et de la même nature des matériaux en tant que semi-conducteurs, il peut être observé que des comportements qualitatifs similaires du point de vue quantitatif ont été rapportés pour C_V en fonction de la température pour le matériau ScP [29], les composés chlorure de cuivre (CuCl) et bromure de cuivre (CuBr) [49], les matériaux semiconducteurs phosphurés du groupe III [50], pour le composé antimonide de bore (BSb) dans une structure cubique de type zinc-blende [51], et pour les matériaux ternaires $\text{Cd}_{0.75}\text{Cr}_{0.25}\text{Se}$ et $\text{Zn}_{0.75}\text{Cr}_{0.25}\text{S}$ [52]. À 298 K, la capacité calorifique à volume constant C_V était d'environ $188.22 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$.

IV-4 Conclusion

Les propriétés mécaniques, thermodynamiques et élastiques du matériau semi-conducteur $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ ont été étudiées pour ses phases kesterite et stannite à l'aide de pseudopotentiels Ultra Soft dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), telle qu'il est implémentée dans le code Quantum Espresso.

Les constantes de rigidité élastique C_{ij} calculées sont en excellent accord avec les données existantes dans la littérature. Les phases kesterite et stannite, en raison de leur structure cristallographique similaire, ne montrent pas d'effet significatif de la configuration atomique sur les constantes C_{ij} , la température de Debye θ_D ou d'autres paramètres physiques. Par exemple, notre valeur pour θ_D de la phase kesterite (332.7 K) diffère de la valeur expérimentale mesurée à basse température (301.8 K) d'environ 10 %. Les résultats confirment également la stabilité mécanique des deux phases et leur nature pseudo-cubique, comme le révèlent les rapports C_{11}/C_{33} , C_{12}/C_{13} et C_{44}/C_{66} , proches de l'unité.

Sur le plan thermodynamique, les paramètres de l'état fondamental obtenus à partir des courbes $E-V$ et $P-V$ sont cohérents avec les données disponibles. L'étude met en évidence l'évolution monotone de l'énergie vibrationnelle et de l'entropie vibrationnelle avec l'augmentation de la température, tandis que l'énergie libre vibrationnelle diminue. La capacité calorifique à volume constant C_V suit la loi de Dulong-Petit à haute température, bien qu'elle croisse de façon exponentielle pour $T < 400K$.

Enfin, cette étude souligne le potentiel du CZTS pour des applications photovoltaïques, grâce à ses propriétés favorables, contribuant ainsi à des efforts visant à réduire les coûts et à améliorer l'efficacité des modules solaires.

Références IV

- [1] H. Heriche, I. Bouchama, N. Bouarissa, Z. Rouabah, A. Dilmi, *Optik*, 144 (2017) 378
- [2] J. P. Sawant, H. M. Pathan, R. B. Kale, *ES Energy Environ.*, 10 (2020) 73
- [3] M. Khushaim, S. Alamri, N. Kattan, A. Jaber, S. Alamri, *J. Taibah Univ. Sci.*, 15 (2021) 329
- [4] K. Ito, *Copper zinc tin sulphide-based thin-film solar cells*, John Wiley & Sons, (2015)
- [5] T. Kato, H. Hiroi, N. Sakai, S. Muraoka, H. Sugimoto, *Characterization of front and back interfaces on Cu₂ZnSnS₄ thin-film solar cells*, *Proceedings of 27th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition, Frankfurt*, pp. 2236–2239 (2012)
- [6] C. Persson, *J. Appl. Phys.*, 107 (2010) 053710
- [7] H. Katagiri, K. Saitoh, T. Washio, H. Shinohara, T. Kurumadani, S. Miyajima, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.*, 65 (2001) 141
- [8] S. Baroni, A. DalCorso, S. deGironcoli, P. Giannozzi, *Rev. Mod. Phys.*, 73 (2001) 515
- [9] S. Scandolo, P. Giannozzi, C. Cavazzoni, S. deGironcoli, A. Pasquarello, S. Baroni, *Z. Kristallogr.*, 220 (2005) 574
- [10] L. Boutahar, A. Benamrani, Z. Er, N. Bioud, Z. Rouabah, *Annals of West University of Timisoara Physics*, 64 (2022) 55
- [11] L. Boutahar, A. Benamrani, Z. Rouabah, S. Daoud, *Annals of West University of Timisoara Physics*, 65 (2023) 160
- [12] J.P. Perdew, A. Zunger, *Phys. Rev. B*, 23 (1981) 5048
- [13] D. Vanderbilt, *Phys. Rev. B*, 41 (1990) 7892
- [14] H.J. Monkhorst, J.D. Pack, *Phys. Rev. B*, 13 (1976) 5188
- [15] M. Dimitrievska, F. Boero, A. P. Litvinchuk, S. Delsante, G. Borzone, A. PerezRodriguez, V. Izquierdo-Roca, *Inorg. Chem.*, 56 (2017) 3467
- [16] C.J. Bosson, M.T. Birch, D.P. Halliday, K.S. Knight, A.S. Gibbs, P.D. Hatton, *J. Mater. Chem. A.*, 5 (2017) 16672
- [17] F. D. Murnaghan, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 30 (1944) 244
- [18] A. Nagaoka, K. Yoshino, H. Taniguchi, T. Taniyama, H. Miyake, *J. Cryst. Growth*, 341 (2012) 38
- [19] A. Nagaoka, K. Yoshino, K. Aoyagi, T. Minemoto, Y. Nose, T. Taniyama, K. Kakimoto, H. Miyake, *J. Cryst. Growth*, 393 (2014) 167
- [20] K. Yu, E. A. Carter, *Chem. Mater.*, 27 (2015) 2920

- [21] N. Bioud, K. Kassali, X-W. Sun, T. Song, R. Khenata, S. Bin-Omran, *Mater. Chem. Phys.*, 203 (2018) 362
- [22] P. Vinet, J. R. Smith, J. Ferrante, J.H. Rose, *Phys. Rev. B*, 35 (1987) 1945
- [23] P. P. Gunaicha, S. Gangam, J. L. Roehl, S. V. Khare, *Sol. Energy*, 102 (2014) 276
- [24] S. B. Zhang, M. L. Cohen, *Phys. Rev. B*, 35 (1987) 7604
- [25] K. Yaddanapudi, *Comp. Mater. Sci.*, 184 (2020) 109887
- [26] Z.T.Y. Liu, X. Zhou, D. Gall, S.V. Khare, *Comput. Mater. Sci.*, 84 (2014) 365
- [27] F. Bounab, N. Bouarissa, A. Merrouche, A. Benmakhlouf, S. Daoud, N. Chelali, *J. Comput. Electron.*, 18 (2019) 1111
- [28] K. Balasubramanian, S.V. Khare, D. Gall, *Phys. Rev. B*, 94 (2016) 174111
- [29] A. Benamrani, S. Daoud, P.K. Saini, *J. Nano- Electron. Phys.*, 13No 1 (2021) 01008
- [30] T. Gürel, C. Sevik, T. Çağın, *Phys. Rev. B*, 84 (2011) 205201(7 pages)
- [31] X. He, H. Shen, *Physica B*, 406 (2011) 4604
- [32] I. Camps, J. Coutinho, M. Mir, A. F. da Cunha, M. J. Rayson, P. R. Briddon, *Semicond. Sci. Technol.*, 27 (2012) 115001-1 (8 pages)
- [33] A. Benamrani, S. Daoud, Manal M. Abdus Salam, H. Rekab-Djabri, *Mater. Today Commun*, 28 (2021) 102529
- [34] S. Adachi, *Earth-Abundant Materials for Solar Cells: Cu₂-II-IV-VI₄ Semiconductors*, 1st Edition, John Wiley & Sons, (2015)
- [35] S. Daoud, *Int. J. Adv. Res. Phys. Sci.*, 1 (2014) 1
- [36] D.S. Sanditov, A.A. Mashanov, B.D. Sanditov, S.S. Sangadiev, *Tech. Phys.*, 56 (2011) 632
- [37] Z. Tian, L. Sun, J. Wang, J. Wang, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 35 (2015) 1923
- [38] A. Benmakhlouf, A. Benmakhlouf, O. Allaoui, S. Daoud, *Chinese J. Phys.*, 57 (2019) 179.
- [39] H-J.Hou, F-J. Kong, *Comput. Mater. Sci.*, 50 (2011) 1437
- [40] S. Daoud, N. Bioud, P.K. Saini, *J. Magnes. Alloys*.7 (2019) 335.
- [41] S. I. Novikova, Thermal expansion, in *Semiconductors and Semimetals*, edited by R. K. Willardson and A. C. Beer, Academic, New York, (1966), Vol. 2, pp. 33–48.
- [42] A. Nagaoka, K. Yoshino, K. Aoyagi, T. Minemoto, Y. Nose, T. Taniyama, K. Kakimoto, H. Miyake, *J. Cryst. Growth*, 393 (2014) 167
- [43] W. Schäfer and R. Nitsche, *Z. Kristallogr.*, 145 (1977) 356
- [44] H. Matsushita, T. Ichikawa, A. Katsui, *J. Mater. Sci.*, 40 (2005) 2003
- [45] C. Malica, A. Dal Corso, *J. Appl. Phys.*, 127 (2020) 245103

- [46] A. Benamrani, S. Daoud, N. Bouarissa, *Eur. Phys. J. B.*, 95 (2022) 106
- [47] S. Daoud, N. Bioud, N. Lebga, *Chinese J. Phys.*, 57 (2019) 165
- [48] S. G. Zhou, M. L. Tian, Y. Xu, C. Zhang, Y. Cao, *Indian J. Phys.*, 96 (2022) 3449
- [49] N. Bioud, N. Bouarissa, K. Kassali, *J. Electron Mater.*, 46 (2017) 2521
- [50] J. Wu, J. Li, Y. Yu, Y. Yu, *CIESC Journal*, 71 (2020) 192
- [51] N. Bioud, X.-W. Sun, S. Daoud, T. Song, and Z.J. Liu, *Mater. Res. Express*, 5 (2018) 085904
- [52] S. Amari, S. Daoud, H. Rekab-Djabri, *Acta Phys. Pol. A*, 143 (2023) 36

Conclusion

Générale

Conclusion Générale

Le présent travail s'est focalisé sur l'étude approfondie des propriétés mécaniques et thermodynamiques du matériau semi-conducteur $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) dans ses phases kesterite et stannite, en utilisant des calculs ab initio basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Ce matériau suscite un intérêt croissant en raison de son potentiel prometteur pour les applications photovoltaïques, notamment en tant qu'alternative aux matériaux à base de tellure de cadmium (CdTe) ou de séléniure de cuivre, d'indium et de gallium (CIGS), tout en étant composé d'éléments abondants et non toxiques.

Nos investigations ont permis d'établir avec précision les constantes élastiques C_{ij} du CZTS dans les phases kesterite et stannite, mettant en évidence leur conformité avec les critères de stabilité mécanique. Les résultats obtenus ont montré que ces constantes sont en excellent accord avec les valeurs rapportées dans la littérature, confirmant ainsi la fiabilité des méthodes utilisées. De plus, l'analyse des rapports entre certaines constantes élastiques (C_{11}/C_{33} , C_{12}/C_{13} et C_{44}/C_{66}) a révélé une quasi-équivalence de ces valeurs, suggérant une nature pseudo-cubique des deux phases étudiées. Cette caractéristique structurale est particulièrement intéressante, car elle pourrait influencer positivement les performances du matériau en tant qu'absorbeur photovoltaïque.

Par ailleurs, l'étude des propriétés thermodynamiques du CZTS dans la phase kesterite a permis de mieux comprendre son comportement en fonction de la température. Nous avons montré que l'énergie vibrationnelle et l'entropie vibrationnelle augmentent de manière monotone avec la température, tandis que l'énergie libre vibrationnelle décroît. Ces observations sont conformes aux tendances générales des solides cristallins. De plus, l'évolution de la capacité calorifique à volume constant C_v a été analysée en détail : celle-ci augmente exponentiellement pour des températures inférieures à 400 K, avant de tendre vers la limite de Dulong-Petit à haute température, lorsque tous les modes de phonons sont thermiquement excités. Ces résultats confirment la cohérence du comportement thermodynamique du CZTS avec celui des autres matériaux semi-conducteurs.

En résumé, cette étude a permis d'apporter des nouvelles connaissances sur la compréhension des propriétés mécaniques et thermodynamiques du CZTS.

La température de Debye obtenue dans cette étude, bien que légèrement supérieure aux valeurs expérimentales mesurées à très basse température, reste cohérente avec les résultats théoriques existants.

Les implications de ces résultats sont multiples. D'un point de vue fondamental, cette étude contribue à l'enrichissement des bases de données sur les propriétés du CZTS et apporte des précisions sur son comportement mécanique et thermodynamique. D'un point de vue appliqué, la confirmation de la stabilité mécanique et des propriétés thermiques favorables du CZTS renforce son intérêt en tant que matériau absorbant pour les cellules photovoltaïques à couches minces. L'amélioration des connaissances sur ses constantes élastiques et thermodynamiques pourrait également être utile dans la modélisation des procédés de fabrication et d'optimisation des dispositifs photovoltaïques.

Toutefois, certaines perspectives méritent d'être explorées afin de compléter et d'affiner les conclusions de cette étude. D'une part, l'intégration des effets des défauts intrinsèques et des alliages pourrait permettre de mieux comprendre leur influence sur les propriétés mécaniques et thermodynamiques du CZTS. D'autre part, une investigation plus approfondie des effets de la pression et des conditions de croissance sur la stabilité des phases kesterite et stannite pourrait apporter des éléments supplémentaires pour l'optimisation des procédés de fabrication. Enfin, des études expérimentales complémentaires sont nécessaires pour valider les prédictions théoriques obtenues dans ce travail et évaluer de manière plus précise les performances réelles du CZTS dans les dispositifs photovoltaïques.

Ainsi, ce travail constitue une contribution significative à la compréhension des propriétés du CZTS et ouvre la voie à de nouvelles recherches visant à optimiser son utilisation dans les technologies solaires, dans un contexte où le développement de solutions énergétiques durables est une priorité scientifique et industrielle.